М. М. ПОПОВ-ТЮФЯ и Е. В. СПИЦЫН

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ГОСХИМИЗДАТ · 1943

И. М. КОЛЬТГОФ и Е. Б. СЕНДЭЛ

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

*Перевод с английского*
*под редакцией и с дополнениями проф. Ю. Ю. ЛУРЬЕ*

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1948 ЛЕНИНГРАД

543
К · 62

15-5-2

Книга предназначена в качестве учебного пособия по количественному (неорганическому) анализу для студентов химических институтов и факультетов. Использование авторами новейших теоретических воззрений при изложении материала делает книгу ценным пособием для преподавателей этого курса и аспирантов.

## *К ЧИТАТЕЛЮ*

*Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва, 12, Новая пл., 10, Госхимиздат*

**Редактор** *Д. Н. Васкевич* Техн. редактор *М. С. Лурье*

Сдано в набор 19/III 1948 г. Подписано к печати 10/VIII 1948 г. А 07159 Формат 60×92¹/₁₆
Уч.-издат. листов 65,4 Печ. листов 51,5 Типогр. знаков в 1 печ. л. 48500 Тираж 15 000 экз.
Издат. № 40. Заказ № 3584 Цена 81 руб.

Отпечатано с набора 4-й типографии им. Евг. Соколовой
в 1-й типографии Гизлегпрома

Ленинград, Садовая ул., 55/57

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора к третьему изданию . . . . . 5
Предисловие авторов к исправленному и дополненному изданию . . . 7
Предисловие авторов к первому изданию . . . . . 8

*Глава I.* Введение . . . . . 13
*Глава II.* Стехиометрия. Выражение результатов анализа . . . . . 20

## ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

*Глава III.* Весовой анализ. Введение . . . . . 28

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Глава IV.* Закон действующих масс. Диссоциация электролитов. Концентрация ионов водорода в различных растворах . . . . . 37
*Глава V.* Растворимость и произведение растворимости . . . . . 53
*Глава VI.* Количественные разделения . . . . . 72
*Глава VII.* Образование осадков и их свойства . . . . . 97
*Глава VIII.* Соосаждение . . . . . 118
*Глава IX.* Вода в твердых телах. (Расплывание и выветривание кристаллов на воздухе. Приготовление гидратов с определенным содержанием кристаллизационной воды. Адсорбция водяных паров. «Стехиометрическая» и «нестехиометрическая» вода) . . . . . 138
*Глава X.* Теория электроанализа . . . . . 152

### ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

*Глава XI.* Реактивы . . . . . 175
*Глава XII.* Химическая посуда и предметы лабораторного оборудования . 186
*Глава XIII.* Весы, разновесы. Взвешивание, ошибки взвешивания . . . 207
*Глава XIV.* Техника общих операций в количественном анализе . . . . 244
*Глава XV.* Ошибки в количественном анализе . . . . . 279

### ВЕСОВЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

*Глава XVI.* Определение воды . . . . . 315
*Глава XVII.* Определение хлора в растворимых хлоридах . . . . . 323
*Глава XVIII.* Определение железа . . . . . 330
*Глава XIX.* Определение алюминия . . . . . 338
*Глава XX.* Определение серы в виде сульфата бария . . . . . 344
*Глава XXI.* Определение кальция . . . . . 362
*Глава XXII.* Определение магния . . . . . 378
*Глава XXIII.* Анализ известняка . . . . . 390

*Глава XXIV.* Определение фосфора . . . . . 406
*Глава XXV.* Определение кремнекислоты . . . . . 414
*Глава XXVI.* Определение натрия и калия . . . . . 427
*Глава XXVII.* Электролитические определения . . . . . 439

## ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

*Глава XXVIII.* Общие сведения об объемном анализе . . . . . 448

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Глава XXIX.* Теория ацидиметрии и алкалиметрии . . . . . 462
*Глава XXX.* Теория методов осаждения и комплексообразования в объемном анализе . . . . . 484
*Глава XXXI.* Теория оксидиметрических методов титрования (реакции окисления-восстановления) . . . . . 499
*Глава XXXII.* Физико-химические методы определения конечной точки титрования. Электрометрическое титрование . . . . . 520

### ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Глава XXXIII.* Приборы для объемного анализа и их применение . . . 540

### ОБЪЕМНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

*Глава XXXIV.* Методы ацидиметрии и алкалиметрии . . . . . 563
*Глава XXXV.* Методы осаждения . . . . . 586
*Глава XXXVI.* Реактивы, применяемые в оксидиметрии . . . . . 600
*Глава XXXVII.* Методы перманганатометрии . . . . . 611
*Глава XXXVIII.* Методы титрования бихроматом калия и сульфатом церия (IV) . . . . . 628
*Глава XXXIX.* Методы иодометрии . . . . . 635
*Глава XL.* Методы титрования броматом калия и гипохлоритом кальция . 658

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

*Глава XLI.* Колориметрия и спектрофотометрия . . . . . 663
*Глава XLII.* Физико-химические методы в неорганическом анализе . . . 702

## АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Глава XLIII.* Анализ латуни . . . . . 720
*Глава XLIV.* Анализ сталей . . . . . 733
*Глава XLV.* Анализ силикатных горных пород . . . . . 764

## ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Плотность воды . . . . . 798
2. Удельные веса и молярные концентрации продажных концентрированных кислот и раствора аммиака . . . . . 798
3. Четырехзначные логарифмы . . . . . 800
4. Атомные веса . . . . . 802
Предметный указатель . . . . . 804

# ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Руководство по количественному анализу Кольтгофа и Сендэла является общепризнанным. Первые два издания книги на русском языке быстро разошлись. Новое, третье русское издание является переводом с последнего издания, вышедшего в США в 1946 г., значительно переработанного авторами.

Из сделанных авторами дополнений следует особо отметить главу, посвященную теории ошибок и статистической обработке результатов количественных определений. Значительно переработаны очень важные главы, посвященные образованию осадков и явлению соосаждения. Новые разделы о спектрофотометрии и амперометрическом титровании вполне отвечают тому значению, которое эти методы начинают приобретать в аналитической химии. Авторы ввели в книгу также некоторые новые, получившие распространение в последние годы методы анализа черных металлов и руд.

В русском переводе выдержки из американских стандартов на оборудование и реактивы заменены соответствующими нашими стандартами.

Авторы очень мало ссылаются на труды русских и советских ученых и используют их в своей книге в самой незначительной мере.

Так, говоря о хроматографии, авторы не указывают того, что метод этот был создан трудами русского ученого М. С. Цвета. Авторы не упоминают ряда ценных работ, опубликованных советскими аналитиками в последние годы и имеющих непосредственное отношение к излагаемым в этом руководстве методам. Так, например, не отмечены труды советских ученых по электроанализу (внутренний электролиз без диафрагмы и с покрытым коллодием анодом), новый метод объемного анализа (ванадатометрия), предложенный В. Сырокомским, теория Н. Тананаева о влиянии метода осаждения аморфных и скрыто-кристаллических осадков на их чистоту, новые индикаторы, предложенные совет-

скими химиками, новые органические реактивы, предложенные у нас в СССР для определения ниобия, тантала, циркония, олова, калия и других элементов, и т. д. Предложенный советским аналитиком К. Тимофеюком метод осаждения кремнекислоты в присутствии желатины авторы приписывают иностранным ученым.

Особенно сильно сказалось незнакомство авторов с трудами советских ученых в предлагаемых ими методах анализа сплавов цветных металлов. В этой области советскими химиками сделано очень многое, и наши стандарты на методы анализа цветных металлов значительно превосходят американские стандарты.

Мною сделаны соответствующие добавления и исправления в тексте и дан ряд ссылок на труды советских авторов (В. Сырокомского, Н. Тананаева, Ю. Чернихова, М. Шубина, К. Тимофеюка, С. Цинберга и др.). Дополнения, сделанные мною, отмечены звездочками (* *).

*Ю. Лурье*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К ИСПРАВЛЕННОМУ И ДОПОЛНЕННОМУ ИЗДАНИЮ

В новом издании этой книги основное ее содержание и расположение материала остались, в общем, теми же, какими они были в первом издании. В книгу введены, однако, многочисленные дополнения и исправления. Пополнились разделы, посвященные органическим реактивам, спектрофотометрии, ошибкам анализа, и некоторые другие; помещен новый раздел об амперометрическом титровании. Главы об образовании и свойствах осадков, о явлении соосаждения и теории электроанализа переработаны. Прибавлено много новых задач. Короче говоря, весь текст подвергся основательной переработке.

Мы искренно благодарим всех педагогов, которые пользовались первым изданием этого учебника при обучении студентов и прислали нам свои замечания и предложения. Все их пожелания были нами тщательно рассмотрены, и если определенное большинство высказывалось за то или иное изменение в тексте, мы сделали это изменение в настоящем издании. Большое расхождение во взглядах у разных педагогов касалось числа рассматриваемых в учебнике проблем. Некоторые считали, что многие из них можно исключить. Другие находили, что число их должно быть увеличено. При таком различии в мнениях мы старались найти компромиссное решение.

*И. Кольтгоф*

*Е. Сендэл*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В настоящее время имеется большое число учебников количественного анализа. Каждому из авторов этих учебников пришлось, без сомнения, разрешать для себя трудную задачу: в каком объеме следует вводить в учебник изложение теории анализа и сколько помещать в нем практических упражнений по анализу различных веществ. Тот компромисс, к которому автор неизбежно должен притти, удовлетворяет одних педагогов, но не удовлетворяет других. Элементарный учебник количественного анализа всегда ограничен в своих размерах и многие очень важные вопросы аналитической химии из него приходится исключать. Руководства повышенного типа имеют обычно дело с отдельными узкими областями анализа, и основные законы и положения аналитической химии в них не рассматриваются. Нам казалось желательным создать учебник, который мог бы служить элементарным курсом и в то же время по полноте своей вполне соответствовал бы требованиям повышенного курса аналитической химии. В связи с этим мы включили в это руководство и теоретический материал, который должен ознакомить студентов с основными теориями в этой области, и подробное описание техники аналитической работы, и важнейшие классические методы анализа. Методы, основанные на измерении физико-химических свойств веществ (кондуктометрическое и потенциометрическое титрования, анализ газов, нефелометрия, спектрография и т. п.), нельзя было, конечно, описать во всей полноте, но все же об этих методах сказано достаточно для того, чтобы учащиеся смогли оценить их преимущества. Для тех, кто заинтересуется ими, приведена достаточно обширная литература.

При составлении учебника мы стремились передать в нем как теоретическую, так и практическую стороны неорганического количественного анализа. Имеется общая тенденция преувеличивать значение «теории» за счет практической части хи-

мического анализа. Следует помнить, что одной из важнейших целей курса количественного анализа в высшей школе является ознакомление учащихся с применяемыми на практике методами анализа. Практические упражнения надо выбирать так, чтобы учащиеся усвоили основные методы анализа, обучились технике количественного анализа и приобрели доверие к результатам собственной работы. Овладение практикой аналитической химии имеет такое основное значение в чистой и прикладной химии, а также и других естественных науках, что ни один студент, как бы прекрасно он ни усвоил теоретические принципы, не должен быть «пропущенным» через элементарный курс, пока он не научится удовлетворительно производить анализы. Мы не хотим этим сказать, что из студентов надо создавать только искусных, но невежественных в научном отношении аналитиков. Здесь надо найти правильное равновесие. Курс количественного анализа может быть удовлетворительным только в том случае, если студента обучают в нем понимать и правильно объяснять каждое явление, с которым он встречается в своей практической работе.

Теория и практика должны итти рядом, рука об руку. Многие из студентов по окончании курса в своей практической деятельности могут встретиться с аналитическими задачами, готового решения которых они не найдут в руководствах, но которые они все же сумеют правильно разрешить, разумно применяя те основные положения аналитической химии, которым они обучались.

Принимая во внимание затруднения, с которыми обычно встречаются начинающие студенты, когда их вводят в совершенно новую для них область, мы считаем, что с дидактической точки зрения весовой анализ должен предшествовать объемному.

Теория весового анализа значительно проще теории объемного анализа. Поэтому, начиная обучение с весового анализа, руководитель может постепенно раскрыть перед студентами теоретические основы количественного анализа, не перегружая их чрезмерно с самого начала курса. Вообще следует придерживаться правила, чтобы студент не приступал к практическому определению того или иного компонента, не усвоив теоретические положения, на которых основано это определение.

Переходя теперь к общему объему предлагаемого материала, мы должны сказать несколько слов относительно того, что пред-

назначается для начального курса и что должно быть оставлено для курса повышенного типа. Прежде всего, следует отметить, что между тем и другим курсами нельзя провести четкой, разграничивающей их линии. Выбор учебного материала для начального курса должен основываться на тех знаниях по химии, какие учащиеся получили раньше, и на том, в какой мере они будут пользоваться количественным анализом в своей последующей деятельности.

Однако для облегчения пользования этим учебником мы составили его, применяя три различных шрифта [1]:

1) самый мелкий шрифт показывает материал более или менее информационного характера (реактивы, приборы, техника выполнения различных операций и т. п.);

2) средний шрифт показывает части в учебнике, предназначаемые для курса повышенного типа, и, наконец,

3) крупным шрифтом напечатано то, что должно быть дано в элементарном курсе.

Следует подчеркнуть, что размер шрифта вовсе не указывает на большее или меньшее значение напечатанного этим шрифтом материала. Если тот или иной раздел учебника дан мелким шрифтом, из этого не следует, что его можно опустить. Наоборот, многие очень важные с практической точки зрения главы набраны здесь петитом. Предполагается, например, что студент должен ознакомиться с главой о технике выполнения обычных операций анализа перед началом работы в лаборатории. Грубо определяя, можно сказать, что студент должен *прочитать* то, что напечатано петитом, и *выучить* напечатанное обычным шрифтом.

Конечно, такая классификация учебного материала не может не быть в той или иной мере спорной. Ряд «теоретических» глав мы отнесли к материалу «повышенного» типа. Если изучение количественного анализа ограничивается одним элементарным курсом, многие из этих глав следовало бы включить в такой курс. Но, если количественный анализ проходится в два концентра (первоначальный и повышенный курсы), то в первом из них не надо слишком перегружать студентов теоретическими вопросами. Основное значение имеет знание закона действующих масс и его приложения к растворам электролитов, особенно

[1] * Материал, напечатанный в американском издании средним шрифтом, в настоящем издании дан крупным шрифтом *.

в объемном анализе, где понимание применяемых методов может быть достигнуто только при овладении теорией растворов электролитов. Повышенный курс аналитической химии (который, по нашему мнению, требуется для всех студентов химической специальности) лучше всего проходить по окончании курса физической химии. Тогда усвоение основной теории будет относительно легко, и студенты смогут с интересом отдаться изучению многочисленных проблем аналитической химии. При прохождении этого повышенного курса учащимся следует показать, как можно рациональным применением физической и органической химии создавать новые методы анализа и улучшать существующие. Поэтому главы о свойствах осадков, адсорбции и соосаждении, о воде в твердых телах, об электроанализе физико-химических методах определения конца титрования, колориметрии, физико-химических методах анализа и т. п. лучше оставить для этого второго концентра, к которому учащиеся приступят, ознакомившись с физической химией.

Разграничить четко, какую лабораторную работу следует выполнять в начальном курсе и какую в курсе повышенном, невозможно, но мы все же укажем те упражнения, которые, по нашему мнению, следовало бы включить в элементарный курс.

Весовой анализ. Косвенный метод определения воды в гидратной соли; проверка разновесок [1]; определение иона $Cl^-$, определение железа, определение иона $SO_4^{2-}$; анализ известняка (определение кальция, магния и двуокиси углерода); определение фосфатов; определение кремнекислоты в горной породе; электролитическое определение меди.

Объемный анализ. Калибрование мерной посуды.

Ацидиметрия и алкалиметрия. Приготовление титрованных растворов соляной кислоты и едкого натра (1 *N*, 0,1 *N* и 0,01 *N*); установка титров 0,1 *N* кислоты и 0,1 *N* щелочи; упражнения, описанные на стр. 573; титрование слабой кислоты; определение бикарбоната натрия и карбоната натрия в смеси обеих солей или анализ кальцинированной соды; определение аммиака в аммонийной соли.

Методы осаждения. Приготовление титрованных растворов для аргентометрии (нитрата серебра, хлорида натрия,

---

[1] Проверку разновесок надо делать лишь тогда, когда учащиеся хорошо освоятся с взвешиванием на аналитических весах. Быть может лучше отложить проверку разновесок на следующий концентр (повышенный курс).

роданида калия) и установка титров этих растворов; определение хлора по Мору, по Фольгарду и при помощи адсорбционного индикатора.

Оксидиметрия. Приготовление титрованного раствора перманганата и установка его титра, определение кальция; приготовление титрованного раствора бихромата калия, определение железа в железной руде титрованием бихроматом; приготовление титрованного раствора бромата калия, титрование мышьяковистого ангидрида.

Иодометрия. Приготовление титрованных растворов и установка их титров; упражнения, описанные на стр. 647; определение активного хлора в белильной извести; определение меди в руде.

В настоящем руководстве приводится много задач и вопросов большей частью с ответами на них. Однако предполагается, что руководитель присоединит к ним достаточное количество собственных задач и примеров и приучит студентов к количественным вычислениям. Нам не казалось нужным подробно здесь входить в то, как надо производить различные вычисления в количественном анализе. Эту очень важную сторону количественного анализа должен разъяснить учащимся преподаватель.

Обучение аналитической химии нельзя считать вполне удовлетворительным, если учащиеся не знакомятся с текущей литературой и справочниками. Поэтому мы даем здесь много литературных ссылок. При прохождении повышенного курса следует побуждать студентов почаще обращаться к оригинальным источникам.

До сих пор еще, к сожалению, не все понимают, что аналитическая химия является одной из основных ветвей химической науки. Мы надеемся, что книги, подобные этой, будут способствовать развитию понимания значения количественного анализа.

Мы будем благодарны каждому, кто сделает нам те или иные предложения для улучшения этого руководства.

*И. Кольтгоф*

*Е. Сендэл*

Миннеаполис, США
Февраль 1936

ГЛАВА I

# ВВЕДЕНИЕ

## Качественный и количественный анализ

Аналитическая химия распадается на два раздела: качественный анализ и количественный анализ. Цель качественного анализа — открыть и отождествить составные части химического соединения или смеси различных химических соединений. Определение процентного или молекулярного состава различных веществ — область количественного анализа.

Многие из реакций качественного анализа, после соответствующего их усовершенствования и уточнения условий их выполнения, можно сделать основой количественных определений.

Не всегда, однако, ход работы, приводящий к хорошим результатам в качественном анализе, может быть применен и в количественном анализе. В качественном анализе, например при разделении различных элементов, часто не имеет значения, что часть искомого в фильтрате элемента будет удержана осадком. Поэтому прежде, чем применить какой-либо из методов качественного анализа к количественному разделению, надо этот метод критически исследовать. Кроме того, в количественном анализе часто пользуются реакциями, мало применяемыми или даже совсем не применяемыми в качественном анализе. Если происхождение анализируемого вещества совершенно неизвестно, надо сначала произвести качественный его анализ и только потом приступать к количественному анализу. Но качественный состав вещества часто бывает известен по его происхождению, и тогда можно сразу начать с количественного анализа. Предварительное выполнение качественного анализа оказывает большую помощь в выборе правильного метода количественного анализа. Многие количественные методы определения различных элементов приводят к ошибочным результатам в присутствии других, «мешающих» элементов, и для преодоления этого мешающего влияния надо основной ход работы изменить соответствующим образом. Определение элемента в чистом растворе его соединения, т. е. в растворе, не содержащем никаких других веществ, производится сравнительно просто, но когда определяемый элемент связан со многими другими элементами, как это почти всегда бывает в практическом анализе сложных природных материалов и искусственных продуктов, определение

его значительно усложняется. Поэтому в таких случаях предварительный качественный анализ, открывающий, какие составные части имеются в пробе и примерно в каких количествах, часто является необходимостью.

### Значение количественного анализа и его объем

Истинное понимание каждого природного явления невозможно без знания связанных с ним количественных отношений. Количественный анализ оказал чрезвычайно ценную услугу развитию химической науки и других наук, пользующихся данными химических исследований. Открытие основных законов химии было основано в значительной мере на результатах количественных анализов. Химическому анализу мы обязаны также знанием состава земли и даже внеземной материи. Правильно сказано: «вдумчивый и осторожный химик выводит заключения из своих исследований главным образом на основании количественного химического анализа, который является пробным камнем для всех химических гипотез» (Д. Морган). Во многих отраслях знания аналитическая химия играет важную роль. Она, например, необходима в биологии, минералогии, петрографии, геохимии и т. д.

Помимо своего основного положения среди наук количественный анализ имеет очень большое значение и в практической деятельности человека. Ценность производственного сырья, пригодность промышленного продукта для предназначенной ему цели, контроль процесса производства — все эти проблемы, а также и многие другие, требуют применения количественного анализа для своего разрешения.

Из сказанного ясно, что объем количественного анализа очень велик, и потому в начальном курсе неизбежно приходится ограничиться только частью его. Количественный химический анализ удобно разделить на два больших отдела: неорганический и органический анализы, из которых мы будем рассматривать только первый. Но и один неорганический анализ настолько широк, что в учебное руководство можно включить только: 1) основные теоретические положения, особенно важные потому, что они имеют общее значение, и 2) некоторые примеры, иллюстрирующие приложение указанных выше принципов к практическим случаям анализа.

На этих примерах учащиеся осваивают технику количественного анализа.

### Химик-аналитик и лаборант-аналитик

Выполнение химического анализа — это искусство, требующее от аналитика известного мастерства, внимания и терпения. После достаточной практики каждый добросовестный человек может стать хорошим лаборантом-аналитиком, но это

не означает, что такой лаборант (chemical analyst) будет в то же время и хорошим химиком-аналитиком (analytical chemist). Первый — человек, вполне освоившийся с техникой количественного анализа, но он может и не понимать химию выполняемых им аналитических процессов.

Химик-аналитик должен обладать способностью разрешать все проблемы анализа любого характера и любой сложности, с какими он может встретиться. Он должен быть способным разработать собственные методы анализа, когда ему приходится иметь дело с материалами, ход анализа которых не описан в справочниках или руководствах по аналитической химии. Химик-аналитик должен знать все ограничения применяемых им методов, он должен уметь объяснить, почему тот или иной метод анализа в отдельных случаях может не привести к удовлетворительным результатам. Все это требует понимания теории, на которой основывается аналитическая химия, знания аналитических реакций всех элементов и знакомства с различными источниками ошибок, возникающих при выполнении каждого определения. По этим причинам теоретические основы аналитической химии в настоящем руководстве разбираются особенно тщательно. Теория аналитической химии не составляет специального раздела общей химии; она является приложением всего научного знания к определенной частной цели. Химик-аналитик, заинтересованный в расширении поля своей деятельности, должен быть в курсе развития всех других областей химии и даже других наук.

Для определения каждой составной части анализируемого материала всегда имеется несколько возможных методов анализа; обычно они дают результаты с различной точностью. Выполнение каждого анализа связано неизбежно с некоторыми ошибками. Используя наше знание источников этих ошибок, мы можем свести их к минимуму и тогда результат анализа будет близким к теоретическому. Химик-аналитик должен понимать, что выбор того или иного метода анализа, связанный с его точностью, определяется главным образом целью, для которой этот анализ будет служить. Так, при определении атомных весов различных элементов должны быть приняты все возможные предосторожности, чтобы получаемый результат был возможно ближе к истинному значению атомного веса. На связанный с этим расход времени и труда не приходится обращать внимания.

С другой стороны, химик-физиолог, желающий узнать, например, содержание хлоридов в пробе крови, будет вполне удовлетворен, если результаты определения будут отклоняться от истинного значения на несколько процентов. В тех случаях, когда большая точность не требуется или когда надо произвести анализ возможно быстрее, химик-аналитик должен вполне сознательно выбирать простые и быстрые методы взамен методов очень точных. Общих правил в этом отношении дать нельзя, так

как требуемая или желаемая точность будет различной в различных случаях анализа.

В этом руководстве мы будем рассматривать главным образом наиболее точные методы анализа, имея в виду следующие цели: 1) ознакомить учащегося с точными методами аналитической химии, чтобы он получил уверенность в себе, в надежности своей работы и приобрел ряд практически полезных знаний; 2) подчеркнуть многочисленные источники ошибок в химическом анализе и показать учащимся, как при понимании теоретических основ аналитической химии можно уменьшить эти ошибки.

Каждый, научившийся удовлетворительно производить очень точные анализы, сможет производить затем и менее точные, — но обратного сказать, конечно, нельзя.

### Методы количественного анализа

Определение вещества в количественном химическом анализе основано на физическом измерении физического или химического свойства этого вещества, являющегося функцией от количества его, присутствующего в пробе.

В целях классификации методы анализа можно разделить на 4 группы:

**1. Весовой анализ.** В методах этой группы определяемую составную часть анализируемого вещества изолируют или, как таковую, в чистом виде, или (что встречается чаще) в виде соединения определенного состава, которое взвешивают. Отделение, приводящее к изолированию определяемой составной части, может быть произведено физическими или химическими методами. Чаще всего прибегают к последним методам, так как проба может иметь сложный состав, а такое отделение должно быть специфическим для данного компонента. Важнейший метод выделения определяемой составной части состоит в осаждении ее добавлением в избытке реактива, образующего с ней мало растворимое соединение. Осадок или непосредственно взвешивают или сначала превращают в другое соединение известного состава. Методы весового анализа подробно рассматриваются в гл. III.

**2. Объемный (титрометрический) анализ.** В объемном анализе определяемому компоненту дают реагировать с реактивом, который добавляют в виде раствора определенной концентрации (титрованный раствор). Методами, которые мы опишем дальше, определяется момент, когда реактив будет прибавлен в количестве, эквивалентном содержанию определяемой составной части пробы; само содержание рассчитывают затем по объему титрованного раствора, израсходованному на титрование (гл. XXVIII) [1].

[1] Следует отметить, что объемные методы в том смысле, в каком мы употребляем здесь термин объемный, отличаются от других методов

3. **Физико-химический анализ** (гл. XLII). В этих методах составные части анализируемого вещества определяются измерением физико-химических свойств, например плотности, показателя преломления, цвета и т. д. В методах колориметрии определяемую составную часть пробы превращают в окрашенное соединение и интенсивность окраски полученного раствора сравнивают со стандартом, пользуясь колориметром или измеряя ее спектрофотометром (стр. 663). В методах нефелометрии определяемый компонент превращают в мало растворимое соединение, которое остается в виде суспензии, и количество последнего находят по интенсивности света, рассеиваемого частицами этого соединения, по сравнению со стандартом (стр. 712).

Эти методы наиболее пригодны для определения компонентов, входящих в состав анализируемого вещества в очень малых количествах.

4. **Газометрический анализ.** Количество определяемого вещества находят по объему газа при известном давлении и температуре. Этим газом может быть сама определяемая составная часть или какое-либо ее производное.

Следует различать макро- и микро-методы анализа. В первых измеряют или взвешивают относительно большие количества вещества (навеска пробы обычно превышает 0,05 или 0,1 *г*).

В микро- полумикро-методах работают с значительно меньшими количествами веществ (навески пробы обычно находятся в пределах от 1 до 50 *мг*). Последние методы начали развиваться в аналитической химии сравнительно недавно. Их применение необходимо в тех случаях, когда для анализа имеется лишь очень незначительное количество пробы. Поскольку речь идет о теоретических основах анализа, между макро- и микро-методами нет различия. Разница состоит лишь в применяемых приборах и в технике работы. Весовые, объемные, газометрические и физико-химические методы, — все они могут применяться и в микрохимической работе. Некоторые физико-химические методы, например колориметрические нефелометрические, спектрофотометрические и спектроскопические, особенно полезны для определения составных частей, присутствующих в микроколичествах. Эти методы применяют для определения таких количеств без особых изменений в технике работы.

---

тем, что реактив в них прибавляется всегда в эквивалентном количестве. В огромном большинстве случаев количество прибавленного реактива находят по объему его раствора: отсюда и название „объемный". Можно, однако, определять не объем, а вес раствора прибавленного реактива, что и делается при выполнении наиболее точных анализов „объемным" методом. Поэтому правильнее было бы называть „объемные" методы титрометрическими, но мы оставляем первый термин, так как он уже прочно вошел в практику языка как синоним титрометрических методов.

## ЛИТЕРАТУРА ПО КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ

### I. Общие руководства по количественному анализу

*А. Теория количественного анализа*

Бассет Г., Теория количественного анализа и ее практическое применение, Л. 1932.
Оствальд В., Основы аналитической химии.
* Тананаев Н., Аналитическая химия. Теоретическое введение в химический анализ, Киев 1931*.

*Б. Весовой и объемный анализ*[1]

Берг Б., Применение 8-оксихинолина в аналитической химии, М., 1937.
Бильц Г., Бильц В., Количественный анализ, М. 1933
Гиллебранд В., Ленделъ Г., Практическое руководство по неорганическому анализу, изд. 2-е, М. 1937.
Тредвелл Ф., Голл В., Курс аналитической химии, т. II, Количественный анализ, ч. 1 — Весовой анализ, ч. 2 — Объемный анализ, изд. 7-е, М. 1935.
* Крапивин С., Количественный анализ, изд. 2-е, М. 1930. *
Митчел А., Уорд А., Новые методы количественного химического анализа, М. 1938.
* Тананаев Н., Весовой анализ, изд. 5-е, Свердловск 1938. *

*В. Объемный анализ*

Кольтгоф И., Объемный анализ, перев. под ред. В. Хлопина, т. I. Теория объемного анализа, Л. 1930; т. II, Практика объемного анализа, Л. 1932.
* Тананаев Н., Объемный анализ, изд. 6-е, Свердловск 1939.
Фаульз Г., Объемный анализ, М. 1934.
Шилов Н., Объемный анализ, М. 1933.
Петрашень В. Объемный анализ М. — Л. 1946. *

### II. Труды по специальным методам анализа

*А. Электроанализ*

Классен А., Электроанализ. Количественный анализ посредством электролиза, М. 1934.
Фишер А., Шлейхер А., Электроанализ. Методы ускоренного электроанализа при движении электролита или электродов, Л. 1931.

*Б. Электрометрические методы* (см. гл. XXXII)

*В. Газометрический анализ* (см. гл. XLII)

*Г. Микроанализ*

* Беренс Г., Клей П., Микрохимический анализ, Л. 1928.
Коренман И., Количественный микрохимический анализ, Л. 1936.
Коренман И., Микрокристаллоскопия, М. — Л. 1947.

---

[1] Из перечисленных здесь руководств особенно выделяется книга Гиллебранда и Ленделя, один из наиболее авторитетных трудов по химическому анализу, охватывающий аналитическую химию практически всех элементов и содержащий критически проверенные методы их определения и разделения.

Прэгль Ф., Количественный органический микроанализ, М. — Л. 1934
Фридрих А., Практика количественного органического микроанализа, Л. 1939.
Эмих Ф., Микрохимический анализ. Метод и практика, перевод под ред. А. Реформатского, Л. 1932. *

*Д. Физико-химические методы* (см. гл. XLII).

## III. Труды по анализу специальных материалов

*А. Общий технический анализ*

Люнге Г., Берль Е., Химико-технические методы исследования, т. I, вып. 1, 2, Л. 1937; т. II, ч. 1, вып. 1, Л. 1936; т. II, ч. 1, вып. 2, Л. 1937.

*Б. Сплавы*

1. Черные металлы (см. стр. 762)
2. Цветные металлы (см. стр. 732)

*В. Минералы и руды*

Мур Р., Химический анализ редких технических металлов, Л. 1931.
Шеллер В., Поуэл В., Анализ минералов и руд, содержащих редкие элементы, Л. 1928 (новое английское издание 1940 г.).
Анализ горных пород (см. стр. 764)

*Г. Реактивы* (см. стр. 185)

*Д. Вода*

* Корякин Ю., Чистые химические реактивы, изд. 2-е, М. — Л. 1947.
Хлопин В., Методы санитарных исследований, т. I, Анализ питьевых, сточных и минеральных вод, Л. 1928; т. I. вып. 1, Анализ питьевых и сточных вод, изд. 2-е, Л. 1930; т. I, вып. 2, Анализ минеральных вод, изд. 2-е Л. 1932.
Институт им. Эрисмана. Стандартные методы анализа воды, М. 1932.
ГОСТ'ы 1947—1948 гг. на методы определения в воде кальция, магния, железа, мышьяка, жесткости, щелочности и т. д. *

## IV. Журналы

Перечисленные ниже журналы посвящены исключительно вопросам аналитической химии:
*Журнал аналитической химии.
Заводская лаборатория.*
The Analyst.
Annales de chimie et de chimie appliquée et revue de chimie analytique réunies.
Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition.
Microchemie.
Zeitschrift für analytische Chemie.
Кроме того, статьи по аналитической химии помещаются в журналах общего характера, число которых настолько велико, что они не могут быть здесь приведены.

ГЛАВА II

# СТЕХИОМЕТРИЯ. ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Методы количественного химического анализа основаны на нескольких законах о весовых отношениях между элементами в их соединениях. Законы эти кажутся нам часто очевидными, само собою разумеющимися, и потому многие не знают, что эти законы являются тем фундаментом, на котором построена вся наука о химическом анализе.

## Соединительные веса

В начале девятнадцатого столетия Дальтон указал, что для каждого элемента можно установить определенное число, при помощи которого легко выразить весовое содержание данного элемента в его соединениях с другими элементами. Это число называется соединительным весом данного элемента. Закон соединительных весов Дальтона можно формулировать следующим образом:

*Элементы соединяются друг с другом в отношении их соединительных весов или кратных этим соединительным весам чисел.*

Этот закон включает и закон постоянства состава (Рихтер и Пруст):

*Каждое индивидуальное химическое соединение имеет постоянный состав, т. е. всегда состоит из одних и тех же химических элементов, соединенных между собою в одном и том же весовом отношении.*

Принимая соединительный вес водорода за единицу, можно вычислить соединительные веса и всех других элементов.

Со времени появления атомной теории Дальтона мы знаем, что сложные химические вещества получаются в результате соединения атомов различных элементов друг с другом в молекулы и что атомы эти имеют определенные постоянные веса.

## Атомные веса

Атомные веса различных элементов можно кратко определить как относительные веса атомов этих элементов. По многим основаниям вес атома кислорода был принят равным 16,000 и по отношению к этой цифре были рассчитаны атомные веса других элементов.

Атомный вес, выраженный в граммах, называется грамм-атомом или грамматомным весом. Грамматом кислорода, следовательно, равен 16,000 *г*. Молекулярный вес вещества равен сумме атомных весов составляющих это вещество элементов, причем атомный вес каждого элемента надо помножить на число атомов этого элемента, входящих в состав молекулы соединения. Молекулярный вес, выраженный в граммах, называется граммолекулярным весом или молем[1].

Атомные веса представляют собою, следовательно, отношения граммато-мов различных элементов к грамматому кислорода, который принят равным 16,000 *г*. Точное знание атомных весов имеет исключительное значение в аналитической химии, так как на них основаны все расчеты, применяемые в количественном анализе. Ричардс (1868—1928), получивший всемирную известность и награжденный за свои труды по определению атомных весов Нобелевской премией, однажды выразился о своей работе в следующих словах: «это поле деятельности было выбрано мною не только потому, что я чувствовал себя в этом направлении более компетентным, чем во всех других, но и потому, что атомные веса мне казались всегда одной из основных тайн мира. Это цифры, которые не могут быть изменены. Они как будто бы не зависят от пространства и времени» (это было сказано до открытия радиоактивности и изотопов). «Они были молчаливыми свидетелями зарождения нашего мира и симметрия периодической системы, наполовину разъясненная, наполовину еще сокрытая от нас, только усиливает наше любопытство в отношении этих загадочных цифр. Более того, среди многих свойств, которыми обладает элемент, атомный вес его кажется нам наиболее определенным и постоянным. Поэтому в своих стремлениях расширить наши знания об основной природе вещей мы должны естественно уделить атомным весам подобающее им значительное место».

Атомный вес элемента находят экспериментально, определяя наиболее точными из имеющихся методов его соединительный вес. Но ни один из аналитических методов не совершенен и поэтому цифры атомных весов всегда несколько ошибочны. По мере того как расширяются наши знания и развивается техника эксперимента, цифры атомных весов претерпевают небольшие изменения. Поэтому ежегодно Комитет атомных весов Международного химического объединения дает критический обзор работы по определению атомных весов, проделанной за год, и составляет таблицу международных атомных весов на данный год.

С аналитической точки зрения было бы достаточно публиковать подобную таблицу в отношении обычно распространенных элементов раз в 10 лет, так как изменения в атомных весах в течение последнего десятилетия были так малы, что они не могут отразиться на точности результатов анализа. В отношении же редких элементов дело обстоит иначе, так как соединения этих редких элементов значительно труднее получить в чистом виде. Например, атомный вес цезия в 1933 г. был дан равным 132,81, в 1934 г. — 132,91; атомный вес осмия в 1933 г. — 190,8, в 1934 г. — 191,5. Атомный же вес калия изменился с 39,10 (1933 г.) до 39,096 (1934 г.), т. е. только на 0,01%, — величину для аналитика ничтожно малую.

С открытием существования у большинства распространенных элементов изотопов возникло сомнение в значении обычных атомных весов. Явление изотопии означает существование для ряда элементов нескольких химически

[1] Число молекул в одном моле вещества — величина постоянная; она называется числом Авогадро и равна $6{,}02 \cdot 10^{23}$.

неразделимых форм, каждая из которых имеет то же атомное порядковое число, но другой атомный вес. Элементы являются смесью постоянного состава нескольких изотопов, и обычный атомный вес не выражает собою веса отдельного атома того или иного элемента, но является средним грамматомным весом этой смеси изотопов. К счастью, изотопический состав обыкновенных элементов в природе постоянен за очень редкими исключениями; следовательно, и атомные веса — величины постоянные.

Раньше предполагалось, что кислород не имеет изотопов, и вес его был принят равным 16,0000. Теперь мы знаем что обычный кислород ($O^{16}$) содержит очень малые количества изотопов $O^{17}$ и $O^{18}$. Если вес обычного кислорода принять равным 16,0000 и по нему рассчитать вес чистого изотопа $O^{16}$, то он окажется равным $15{,}9965 \pm 0{,}0002$. При желании отнести все атомные веса не к обычному кислороду, а к чистому изотопу $O^{16}$ надо увеличить их на 0,022%. Это встретило возражения, и Комитет атомных весов Международного химического объединения решил сохранить для «обыкновенного кислорода» цифру атомного веса, равную 16,0000, не обращая внимания на его изотопический состав. Следует, однако, ясно понять, что это допущение ни в какой мере не отражается на ценности обычных атомных весов, так как для химических целей нам нужны отношения весов грамматомов различных элементов, встречающихся в природе, а не тех индивидуальных изотопов, из которых они состоят.

Интересно отметить, что вода в природе содержит приблизительно 1 ч. тяжелой воды ($H_2{}^2O^{16}$) на 5000 ч. легкой воды ($H_2{}^1O^{16}$) и что отношение это фактически постоянно.

## Стехиометрия

Химическое уравнение является символическим выражением количественного отношения между реагирующими веществами и продуктами реакции.

Так химическое уравнение

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

указывает, что 1 моль нитрата серебра реагирует с 1 молем хлорида натрия с образованием 1 моля хлорида серебра и 1 моля нитрата натрия. При смешении раствора нитрата серебра с раствором хлорида натрия реакция идет количественно слева направо и уравнение показывает, что 169,88 *г* нитрата серебра, реагируя с 58,54 *г* хлорида натрия, дают 143,337 *г* хлорида серебра (осадок) и 85,005 *г* нитрата натрия. Кроме того, из уравнения можно вывести, что 107,880 *г* ионов серебра, соединяясь с 35,457 *г* иона $Cl^-$, образует 143,337 *г* хлорида серебра. Отсюда легко вычислить, сколько хлорида серебра дадут $a$ граммов серебра или $a'$ граммов нитрата серебра, или $b$ граммов ионов $Cl^-$ или $b'$ граммов хлорида натрия.

Можно сказать также, что 143,337 *г* хлорида серебра эквивалентны 107,880 *г* серебра и 35,457 *г* хлора или, в общей форме, $w$ граммов хлорида серебра эквивалентны

$$\frac{107{,}880}{143{,}337} w \text{ граммов серебра}$$

или

$$\frac{35{,}457}{143{,}337} w \text{ граммов хлора}$$

Если в реакцию вступают газообразные вещества или газообразные вещества получаются в результате реакции, то химические уравнения покажут нам и соотношения между весами и объемами этих газов. Закон Авогадро (1811 г.) гласит:

*При одинаковых температуре и давлении в равных объемах газов содержится одинаковое количество молекул.*

Один моль идеального газа занимает при нормальных условиях (при температуре 0° и давлении, равном 760 *мм* рт. ст.) объем в 22,41 *л*.

Химическая реакция между карбонатом кальция и соляной кислотой происходит количественно согласно уравнению

$$CaCO_3 + HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Уравнение показывает, что 1 моль или 100,09 *г* карбоната кальция дают 44,01 *г* двуокиси углерода, занимающей объем в 22,41 *л* при 0° и давлении 1 *ат*. Объем $V_0$, который занимает сухой газ при температуре $t°$ С и давлением $p$, можно найти по формуле [1].

$$\frac{pV}{T} = R \text{ (газовая константа)},$$

где $T = (273 + t°)$ и $V$ — объем газа при данных условиях.

## Выражение результатов анализа

**Химическое выражение результатов.** Количество того или иного составляющего в данном образце исследуемого материала вычисляют из результатов анализа по методам, которые будут описаны позднее. Сейчас мы остановимся на вопросе: на какое химическое вещество следует рассчитать эти результаты анализа? Например, в известняке был определен кальций. Следует ли результат анализа рассчитать на элемент кальций, или на карбонат кальция, или на окись кальция?

В общем, можно сказать, что, где только это возможно, определяемый элемент надо представлять в таблице результатов в той форме, в какой он действительно присутствует в анализируемом веществе. Например, результаты определения азота надо рассчитывать на нитрат ($NO_3^-$ или $N_2O_5$), нитрит ($NO_2^-$ или $N_2O_3$) или аммиак ($NH_3$), в зависимости от того, в каком виде или в каких видах азот находится в исследуемой пробе. Результаты анализа отдельной соли можно представить в виде ее ионов (например, при анализе $K_2SO_4$ рассчитать результаты на $K^+$ и на $SO_4^{2-}$). Если состав анализируемого вещества неизвестен и не может быть легко определен, результаты даются

[1] Вычисления в количественном анализе подробно объяснены в книге: Л. Гамильтон, С. Симпсон, Вычисления по количественному химическому анализу, М. — Л. 1931.

обычно в пересчете на элементы или их окислы. Результат определения кальция в неизвестном веществе надо было бы представлять в пересчете на элемент, так как неизвестно, в какой комбинации он входил в это вещество. Но часто представляемая форма определяется целями анализа. Например, содержание кальция в известняке удобно выражать в расчете на окись кальция, если этот известняк служит для получения из него негашеной извести. Содержание железа в железной руде предпочитают выражать в пересчете на металлическое железо и т. д.

При полном анализе сложных веществ, содержащих кислород, обычно предпочитают рассчитывать содержание различных элементов на их окислы (K на $K_2O$, Ca на CaO, $Fe^{(II)}$ на FeO, $Fe^{(III)}$ на $Fe_2O_3$, S на $SO_3$, P на $P_2O_5$ и т. д.). Есть ряд оснований для этого: 1) кислород никогда не определяется непосредственно и его надо поэтому распределять среди тех элементов, в соединении с которыми он находится, 2) при таком способе выражения результатов ясно видна степень окисления различных элементов, 3) в идеально точном анализе сумма содержания всех кислых и основных окислов (включая воду), выраженная в процентах, должна быть равна 100.

В тех случаях, когда кислотообразующие элементы присутствуют в исследуемом веществе в виде их окислов, против такого метода выражения результатов анализа ничего нельзя возразить; некоторые затруднения возникают, если кислотные элементы не связаны с кислородом (галогениды, сульфиды и т. п.). В этих случаях такие элементы представляют в элементарной форме (Cl, $S^{(II)}$ и т. п.) и затем, вычитая из суммы результатов анализа кислород, эквивалентный этим элементам (стр. 797), получают 100%.

Результаты анализа растворов электролитов обычно пересчитывают на присутствующие в них ионы.

**Численное выражение результатов.** Поскольку в анализируемом веществе имеет значение только относительное количество определяемого компонента, результаты анализа даются следующим общим выражением:

$$\frac{q}{Q} \cdot c,$$

где $q$ — найденное количество определяемого компонента, $Q$ — количество вещества, взятое для анализа, $c$ — некоторый фактор. Фактор вводится для того, чтобы результаты выражались в единицах подходящего размера.

Если $q$ и $Q$ даны в одинаковых весовых единицах, а $c$ принято равным 100, то мы получаем количество определяемого компонента в пробе выраженным в процентах по весу. Если $c = 1\,000\,000$, а $q$ и $Q$ даны в одинаковых весовых единицах, мы получаем результат в частях на миллион по

весу[1] и т. д. Количества $q$ и $Q$ могут быть выражены, как мы увидим далее, в объемных единицах.

**Твердые вещества.** Когда производится анализ твердого вещества, обычно количество определяемой составной части его выражают в процентах по весу:

$$\frac{\text{Вес составной части}}{\text{Вес пробы, взятой для анализа}} \cdot 100.$$

**Жидкие вещества.** При анализе жидких веществ применяют различные формы выражения результатов:

1) *В процентах по весу.* Количество частей определяемого компонента в 100 ч. пробы (и то и другое по весу). Эта форма выражения может быть представлена знаком $P_w^w$.

2) *В процентах по объему.* Число объемов определяемого компонента, содержащихся в 100 объемах пробы при данной рецептуре, дает число процентов по объему. Эта форма выражения результатов часто применяется, когда определяемый компонент — жидкость или газ. Ее можно выразить знаком $P_v^v$.

3а) *В частях по весу* компонента на 100 ч. *по объему* пробы.

3б) *В частях по объему* компонента на 100 ч. *по весу* пробы.

Эти формы мы обозначим $P_v^w$ и $P_w^v$. В каждом из этих случаев должна быть указана температура. Первую форму $P_v^w$ можно применить для выражения концентрации твердого или жидкого вещества в жидкости, вторую $P_w^v$ для выражения объема жидкости (или газа) в данном весовом количестве другой жидкости.

Обычно всем другим формам выражения результатов предпочитают форму $P_w^w$, так как она не зависит от температуры. Если $w$ выражено в граммах, $v$ — в миллилитрах и $d$ обозначает плотность в *г/мл*, то отношения между перечисленными формами могут быть представлены в следующих уравнениях:

$$P_v^w = d_s \cdot P_w^w \quad (d_s\text{—плотность взятой для анализа пробы жидкости}),$$

$$P_w^v = \frac{P_w^w}{d_c} \quad (d_c\text{—плотность определяемой жидкой составной части})$$

и

$$P_v^v = \frac{d_s}{d_c} \cdot P_w^w.$$

Существуют другие методы выражения концентрации растворов, которые мы рассмотрим позднее (например, стр. 38).

Когда количество компонента в растворе мало, результаты анализа лучше выражать в частях по весу на 1 000 000 ч. по объему раствора. Так, при анализе природных вод количество

[1] * Например, в граммах на тонну, как это принято выражать при определении благородных металлов *.

обнаруженных ионов различных солей выражают в миллиграммах на литр, например 30 *мг* $Mg^{2+}$ в 1 *л* воды. При анализе разбавленных растворов большого значения не имеет, взято ли количество раствора по весу или по объему, так как 997 *г* воды при комнатной температуре занимают объем в 1000 *мл*.

**Газы.** Состав смеси газов обычно выражают в объемных процентах ($P_v^v$).

### *ЗАДАЧИ*

*При решении этих задач, как и всех последующих, учащиеся должны стараться получить ответ самостоятельным рассуждением, избегая механического использования формул и уравнений.*

1. 100 *мл* сухого $NH_3$, отмеренного при 25° и давлении в 750 *мм* рт. ст., были поглощены $H_2SO_4$. Какой вес будет иметь образовавшийся $NH_4HSO_4$?
   *Отв.:* 0,4645 *г*.
2. 2 *л* сухого воздуха (0°, 760 *мм* рт. ст.) пропустили над NaOH для поглощения содержавшейся в воздухе $CO_2$. Увеличение в весе NaOH составило 1,2 *мг*. Чему равно процентное содержание $CO_2$ в воздухе по объему?
   *Отв.:* 0,03%.
3. Вода, находящаяся в равновесии с воздухом при комнатной температуре, содержит $CO_2$ в концентрации, равной $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *M*. Чему равны вес и объем (0°, 760 *мм*) $CO_2$ в литре этой воды?
   *Отв.:* 0,66 *мг*; 0,34 *мл*.
4. Концентрированная фосфорная кислота, содержащая 85% $H_3PO_4$, имеет плотность 1,69. Вычислите, сколько граммов и молей $H_3PO_4$ содержится в литре этой кислоты? Какова ее молярная концентрация?
   *Отв.:* 1437 *г*; 14,7 моля; 14.7 *M*.
5. Какой объем концентрированной HCl, имеющей плотность 1,200 и содержащей 39,11% HCl, требуется для приготовления: а) 1 *л* кислоты, содержащей 20,01% HCl (плотность 1,100); б) 1 *л* 6 *N* кислоты?
   *Отв.:* а) 469,0 *мл;* б) 466,2 *мл*.
6. Плотность безводного этанола равна 0,7939. Чему равно процентное содержание по весу спирта в спиртовом растворе 95%-ном по объему (его плотность 0,8160)?
   *Отв.:* 92,43%.
7. Для колориметрического определения бора требуется серная кислота, содержащая 98.5% $H_2SO_4$. Для ее приготовления приливают дымящую $H_2SO_4$, содержащую 20% свободного $SO_3$ к обыкновенной $H_2SO_4$, имеющей 95% $H_2SO_4$. Сколько граммов каждой из этих кислот требуется для приготовления 100 *г* требуемой кислоты 98,5%-ной концентрации?
8. Вычислите процентный состав кристаллической $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (содержание Cu, $SO_4$ и $H_2O$).
   *Отв.:* 25,46% Cu; 38,47% $SO_4$; 36,07% $H_2O$.
9. Смешением NaCl и KCl надо приготовить пробу, содержащую 50% хлора. В каком отношении надо смешать обе соли?
10. Для определения этанола в некоторой жидкости была взята проба в 25,00 *мл* этой жидкости при 20° (плотность жидкости $d_4^{20} = 1{,}030$), разбавлена до 150 *мл* водой и подвергнута перегонке. Собрано 100 *мл* дестиллата (содержащего весь спирт взятой пробы) и определена его плотность, которая оказалась равной 0,97953 ($d_4^{20}$), что соответствует 14,50%-ному содержанию спирта по объему при 20° и 11,68%-ному содержанию спирта по весу. Вычислите: а) процентное содержание спирта (по весу) в перво-

начальной пробе; б) процентное содержание спирта в той же пробе по объему при 20°; в) содержание спирта в граммах в 100 *мл* пробы при 20°.

11. Гидратированная соль кадмия содержит 43,82% Cd, 37,45% $SO_4$ и 18,73% $H_2O$. Напишите ее формулу.

12. Напишите формулу минерала, содержащего 64,5% $SiO_2$, 27,4% $Al_2O_3$ и 8,4% $Li_2O$.
*Отв.*: $LiAl(SiO_3)_2$ или $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

13. Какую формулу имеет соль, содержащая 54,4% F, 12,8% Al и 32,8% Na?

14. Берцелиус в 1843 г. определил атомный вес Ca, превращая чистую CaO в $CaSO_4$. Для этого он обрабатывал CaO серной кислотой и избыток последней удалял прокаливанием. В одном из его опытов 2,5040 *г* CaO дали 6,0750 *г* $CaSO_4$. Принимая атомные веса S = 32,06 и O = 16,00, вычислите атомный вес Ca, не производя поправок на взвешивание в воздухе вместо взвешивания в пустоте.
*Отв.*: 40,14.

15. Хенигсшмид и Захтлебен (1929) определили атомные веса Ag и Ba, превращая безводный перхлорат бария прокаливанием в $BaCl_2$ и определяя вес Ag, необходимого для осаждения Cl в полученном хлориде. В одном из этих анализов 11,69950 *г* $Ba(ClO_4)_2$ дали 7,24609 *г* $BaCl_2$, которые оказались эквивалентными 7,50692 *г* Ag (все веса перечислены на взвешивание в пустоте). По этим данным вычислите атомные веса Ag и Ba, принимая ат. вес O = 16,000 и ат. вес Cl = 35,457.
*Отв.*: Ag = 107,882; Ba = 137,35.

# ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

## ГЛАВА III

## ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ. ВВЕДЕНИЕ

### Классификация методов весового анализа

Во всех методах весового анализа (за исключением косвенных методов) определяемая составная часть пробы или какое-нибудь ее соединение постоянного состава отделяется от всех остальных составных частей пробы в виде чистой фазы. Выделенное соединение взвешивают и по найденному весу рассчитывают вес определяемого компонента пробы. Разделение, которое должно, следовательно, всегда предшествовать взвешиванию выделенного соединения, может быть произведено различными способами. Классификация весовых методов основана, прежде всего, на том, какой способ применяется для этого разделения. Мы располагаем весовые методы в порядке их значения.

**Методы осаждения.** В методах осаждения определяемый компонент выделяют в осадок в виде очень мало растворимого соединения (иногда в виде самого элемента) и вес этого соединения определяют. Очень часто осажденное соединение перед взвешиванием превращают в соединение другого состава, в виде которого его удобнее почему-либо взвешивать. Например, при определении иона $Cl^-$ раствор исследуемого вещества обрабатывают избытком $AgNO_3$. Выделяется осадок $AgCl$. Этот осадок отфильтровывают, отмывают от растворимых веществ и взвешивают в виде $AgCl$. По весу высушенного осадка рассчитывают вес иона $Cl^-$ в растворе и процентное содержание Cl в исследуемом веществе (см. ниже). Как уже было сказано, определяемый компонент часто взвешивают не в виде того соединения, в каком он был осажден. Так, кальций осаждают в виде моногидрата оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, но взвешивают в виде $CaO$ или $CaCO_3$. Электролитические определения, при которых определяемый металл выделяется как таковой на катоде или некоторые анионы отлагаются в виде малорастворимых солей на аноде из подходящего металла (например, галогенионы в виде галогенидов серебра на серебряном аноде), также принадлежат к этой группе методов.

Методы осаждения имеют наибольшее значение, так как они часто в большей или меньшей степени специфичны для опреде-

мого компонента (т. е. допускают его определение в присутствии многих других веществ) и, кроме того, они общеприменимы.

**Методы отгонки.** В этих методах определяемая составная часть отгоняется. Для этого нужно, чтобы она была летучей или могла быть превращена в летучее соединение.

а) *Прямые методы.* В методах этой подгруппы отгоняемый летучий компонент поглощается подходящим для этой цели веществом, и по увеличению веса последнего судят о весе поглощенного им летучего соединения. Этот метод будет специфичным только в тех случаях, когда отсутствуют другие летучие вещества, также поглощаемые выбранным поглотителем. Можно, например, определить содержание воды в твердом веществе, нагревая навеску этого вещества при требуемой температуре и поглощая улетучивающиеся пары воды подходящим высушивающим веществом, например безводным перхлоратом магния. Если исследуемое вещество содержит карбонаты, то выделяющаяся $CO_2$ не помешает определению воды, так как она не удерживается перхлоратом магния (но она поглощается высушивающими веществами основного характера, например CaO, которые, следовательно, нельзя в этом случае применять). Аналогично этому можно определить $CO_2$, присутствующую в исследуемом веществе в виде карбоната или бикарбоната, если навеску пробы обработать избытком кислоты и пропустить выделяющийся газ через подходящий поглотитель, например натронную известь. Газы предварительно освобождают от водяных паров пропусканием через высушивающее вещество. Здесь мы имеем, следовательно, случай химического разделения двух летучих компонентов. Разделение летучих компонентов часто производят физическими методами, например фракционной конденсацией. Очевидно, легко составить прибор так, чтобы в исследуемом веществе можно было определить одновременно и влагу и $CO_2$. Так часто поступают при элементарном анализе органических веществ: навеску пробы сжигают в токе кислорода и выделяющиеся $CO_2$ и $H_2O$, образующиеся при сгорании водорода и углерода, поглощают отдельно поглотителями, располагая их в требуемом порядке.

б) *Косвенные методы.* В этих методах определяют вес остатка после отгонки или выпаривания определяемого компонента. Разность в весе испытуемого вещества до и после отгонки показывает количество улетучившегося соединения. Эти методы очень просты, но они не часто применимы, так как при отгонке могут улетучиваться несколько различных соединений, а испытуемое вещество может во время нагревания претерпевать химические изменения, отражающиеся на весе остатка (например, окисление) и т. п.

Примером косвенного метода может служить определение количества соли (или солей), растворенной в воде. Это можно сделать, просто выпаривая навеску раствора досуха, высушивая остаток при подходящей температуре и взвешивая его.

Большое практическое значение имеет косвенный метод определения влаги (стр. 315) в твердых веществах. Если испытуемое вещество не разлагается при нагревании, можно определить содержание в нем влаги, нагревая навеску при температуре, достаточно высокой для полного удаления воды. Если вещество разлагается с выделением летучих продуктов разложения при температуре, какая нужна для удаления воды, можно иногда все же определить в нем влагу, прибавляя к навеске испытуемого вещества отвешенное количество другого нелетучего твердого вещества, поглощающего летучие продукты разложения первого.

Иногда к соли летучей кислоты прибавляют нелетучий кислотный окисел и нагревают; происходит химическая реакция с выделением ангидрида летучей кислоты. Например при нагревании нитрата калия с двуокисью кремния образуется $K_2SiO_3$ и улетучивается $N_2O_5$:

$$2KNO_3 + SiO_2 \longrightarrow K_2SiO_3 + N_2O_5.$$

Потеря в весе показывает количество улетевшей $N_2O_5$. Понятно, что такой метод ни в какой мере не может считаться специфичным, так как соли других кислот ведут себя подобно нитратам (например, сульфаты выделяют $SO_3$ и т. д).

Соли летучих кислот можно обработать другой менее летучей кислотой и нагреть до удаления первой кислоты и избытка последней:

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl,$$

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3.$$

В этих примерах NaCl и $NaNO_3$ количественно превращаются в $Na_2SO_4$, так что по увеличению веса пробы (NaCl) или по уменьшению его ($NaNO_3$) можно вычислить содержание того или иного из этих веществ в пробе. Этот метод, конечно, так же не специфичен, как предыдущий, но он все же иногда очень полезен.

Можно использовать также и другие химические превращения, приводящие к образованию летучих продуктов, например:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O,$$

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O.$$

Последнюю реакцию очень часто используют для нахождения истинного веса $SiO_2$ в прокаленном нечистом ее остатке (стр. 421).

В качестве реактивов для косвенных методов находят применение галогениды аммония[1]. При нагревании они разлагаются на аммиак и галогеноводородную кислоту. Аммиак, в свою очередь, распадается на азот и водород (степень диссоциации аммиака возрастает с повышением температуры):

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl,$$

$$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2.$$

Кроме того, диссоциирует и галогеноводородная кислота:

$$2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2,$$

степень диссоциации галогеноводородных кислот при данной температуре уменьшается в порядке: $HJ > HBr > HCl$.

[1] L. Moser, S. Marian, Ber. **59**, 1335 (1926).

При 327° константы диссоциации этих кислот равны $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ для HCl, $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ для HBr и 18,9 для HJ. Перхлорат калия можно количественно превратить в KBr нагреванием при 400—500° с избытком $NH_4Br$ и повторением этой операции 1—2 раза. После улетучивания избытка $NH_4Br$ остается чистый KBr. Подобным же образом можно превратить $K_2SO_4$ и $Na_2SO_4$ в KBr и NaBr.

**Прочие методы.** В весовом анализе применяются иногда методы, которые нельзя отнести ни к методам осаждения, ни к методам отгонки. При определении, например, компонентов гетерогенной смеси часто можно применить простые методы физического разделения. Так, для определения мути в природной воде навеску ее фильтруют и взвешивают осадок на фильтре после высушивания его. Для определения относительных количеств различных твердых веществ в механической смеси применяют иногда жидкость такой плотности, что одна составная часть смеси в ней не тонет и может быть таким образом отделена от остального вещества и взвешена. Если имеется несколько таких жидкостей различных плотностей, можно произвести полное разделение смеси. Другие физические свойства компонентов, помимо их плотностей, также используются для разделения. Можно, например, отделить вещество, притягиваемое магнитом, от вещества, на которое магнит не действует. Даже различия во внешнем виде иногда дают возможность произвести разделения (например по цвету). Все эти методы применяются редко, но иногда они очень полезны (стр. 619).

Имеется ряд методов весового анализа, в которых используются различные растворимости компонентов смеси в разных растворителях. Эти методы часто применяются в органическом анализе, реже в неорганическом анализе. Примером их может служить определение K в присутствии Na экстрагированием смеси перхлоратов этих металлов органическим растворителем (ср. стр. 62). Перхлорат калия нерастворим в этом растворителе, перхлорат натрия легко растворяется. Известны и другие методы экстракции, в которых раствор испытуемого вещества взбалтывают с несмешивающейся с ним жидкостью, в которой растворяется определяемый компонент и не растворяются остальные составные части пробы (стр. 92).

Все эти методы разделения можно, конечно, применять перед анализом пробы другими методами, не весовыми.

## Анализ осаждением

Мы возвращаемся теперь к процессам осаждения, так как методы осаждения, как наиболее важные, требуют дальнейшего описания.

**Формы осаждения (precipitation forms).** Выбор соединения, в виде которого производят осаждение определяемого компонента (формы осаждения), зависит от многих факторов. Прежде всего, осаждаемое соединение должно быть так мало растворимо, чтобы осаждение было количественным[1]. Затем осаждение должно быть возможно более специфичным, т. е. другие составные части исследуемого материала не должны давать мало растворимых осадков с применяемым реактивом, не должны они также задерживать образование требуемого осадка. Осадок определяемого компонента не должен легко загрязняться растворимыми веществами, находящимися в растворе (см. гл. VIII о явлении *соосаждения*). Наконец, осадок должен

[1] Макроосаждение и другие применяемые в анализе процессы можно считать количественными, если потеря вещества в них не превышает 0,1 *мг*, т. е. предела чувствительности обыкновенных аналитических весов.

иметь такую структуру, которая позволяла бы легко отфильтровать его, промыть и подготовить для взвешивания.

Все перечисленные условия редко соединяются в одной форме осаждения. Чаще всего ей недостает свойства специфичности. Поэтому очень часто перед выделением определяемого компонента пробы в виде чистого соединения производят многочисленные разделения (о разделениях см. в гл. VI). Если разделение достигается осаждением определяемого компонента, то часто этот осадок (*«форма разделения»*) растворяют в подходящем растворителе и вновь осаждают уже в другой форме, которую можно непосредственно взвешивать или превратить в весовую форму (см. ниже). Иногда в виде осадка отделяют подходящим реактивом мешающие вещества, а оставшийся в растворе определяемый компонент пробы осаждают потом другим реактивом. Для удаления соосажденных веществ осадок часто переосаждают несколько раз (стр. 130) или растворяют его и выделяют в осадок захваченные им примеси. В некоторых случаях соосажденные вещества не отделяют, а определяют их количество во взвешенном, высушенном или прокаленном осадке и затем вычитают их вес из веса всего осадка.

**Весовые формы** (*weighing forms, в немецкой литературе Wägunsformen[1]*). Очень часто определяемый компонент не взвешивается в форме того соединения, в виде которого он был осажден. Есть много причин для этого. Форма осаждения, например, может иметь неопределенный состав. Так, трехвалентное железо часто осаждают в виде водной окиси его, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, но никогда не взвешивают в виде этого соединения, потому что оно после высушивания при комнатной температуре или 100° содержит неопределенное количество воды, зависящее от условий осаждения и высушивания. Но водную окись можно легко прокалить[2] до $Fe_2O_3$ и взвесить ее в этой форме. Взвешивание осадка после высушивания его при комнатной температуре или 100° может всегда вызывать сомнение, не осталась ли в нем еще адсорбированная вода (стр. 127). Мы не хотим этим сказать, что никогда не следует взвешивать осадки после высушивания их; все зависит от того, о каком осадке идет речь, но во всех случаях вопрос следует тщательно экспериментально исследовать. Как мы увидим дальше, многие вещества, особенно находящиеся в состоянии тонкого измельчения, удерживают очень прочно воду, от которой можно освободить их только прокаливанием при высокой температуре. Поэтому прокаливание перед взвешиванием так часто встречается в весовом анализе. К прокаленному осадку можно предъявить следующие требования: желательно, чтобы превращение формы осаждения

---

[1]* См. также Н. Тананаев, Весовой анализ, Свердловск 1938 *.

[2] Термин „прокаливание" в аналитической химии означает нагревание при высоких температурах.

в весовую форму[1] происходило при возможно более низкой температуре и чтобы полученная весовая форма была устойчива, не разлагалась, не улетучивалась и при более высоких температурах, — это даст возможность применять обычные горелки и печи, без точных регуляторов температуры. Прокаленный осадок не должен быть заметно гигроскопичным. При прочих равных условиях следует выбирать весовую форму, имеющую бо́льший молекулярный вес, или, вернее, ту форму, в которой отношение ее веса к весу определяемого компонента будет наибольшим.

Следует упомянуть здесь, что одним из преимуществ весовых методов перед объемными является возможность исследования прокаленного и взвешенного осадка на содержание в нем примесей и внесения соответствующих поправок[2]. * С другой стороны, объемные методы имеют ряд преимуществ перед весовыми, из которых важнейшее — их большая специфичность, возможность определения отдельных компонентов в присутствии многих других *.

## Вычисления в весовом анализе

Вычисления в весовом анализе очень просты. Обычно требуется определение процентного содержания по весу данной составной части в навеске пробы. Применяется формула

$$P = \frac{w}{W} \cdot 100,$$

где $P$ — процентное содержание определяемого компонента, $w$ — вес определяемого компонента в навеске пробы, $W$ — навеска пробы.

Если определяемый компонент взвешивается в той именно форме, в которой требуется выразить его процентное содержание в исследуемом веществе, надо вместо $w$ в этом уравнении поставить вес высушенного или прокаленного осадка. Но чаще всего определяемый компонент взвешивают в виде химического соединения, в состав которого он входит в определенном, постоянном отношении.

В этом случае для нахождения величины $w$ по весу высушенного или прокаленного осадка $w'$ пользуются формулой

$$w = Fw',$$

в которой коэфициент $F$ (называемый фактором пересчета, химическим множителем, весовым фактором и т. д.) показывает

---

[1] В некоторых случаях для превращения в весовую форму осадок обрабатывают подходящим реактивом и избыток последнего удаляют выпариванием. См., например, взвешивание кальция в виде сульфата. стр. 372.

[2] Если вес осадка очень мал, следует проверить, действительно ли он является предполагаемым соединением, а не совершенно другим веществом.

содержание определяемого компонента в 1 *г* весовой формы. Иначе говоря, *F* является отношением грамм-эквивалента определяемой составной части к грамм-эквиваленту взвешенного соединения.

Так при определении иона $Cl^-$ взвешиванием его в виде AgCl, полученного обработкой раствора пробы избытком $AgNO_3$, применяют следующий фактор:

$$F_{\frac{Cl}{AgCl}} = \frac{Cl}{AgCl} = \frac{35{,}46}{143{,}34} = 0{,}2474.$$

*Пример.* Навеска в 0,2501 *г* растворимого хлорида после соответствующей обработки дала осадок AgCl, весящий 0,5009 *г*. Чему равно процентное содержание хлора в пробе?

$$P = \frac{F \cdot w' \cdot 100}{W} = \frac{0{,}2474 \cdot 0{,}5009 \cdot 100}{0{,}2501} = 49{,}55\%.$$

Следует помнить, что в отношении, выражаемом химическим фактором, формула искомого вещества всегда находится в числителе, а формула взвешиваемого вещества в знаменателе. Так как химический фактор выражает отношение двух эквивалентных друг другу веществ, числитель и знаменатель должны содержать одинаковое число атомов определяемого компонента. Например, при вычислении веса железа по весу прокаленной окиси железа фактор пересчета равен $\frac{2Fe}{Fe_2O_3}$. Следующие примеры поясняют это:

| Взвешенное соединение | Искомое соединение | Фактор |
|---|---|---|
| $Mg_2P_2O_7$ | $MgO$ | $\frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7}$ |
| $Mg_2P_2O_7$ | $P_2O_5$ | $\frac{P_2O_5}{Mg_2P_2O_7}$ |
| $Fe_2O_3$ | $Fe_3O_4$ | $\frac{2Fe_3O_4}{3Fe_2O_3}$ |
| $BaSO_4$ | $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ | $\frac{K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O}{4BaSO_4}$ |

Искомое соединение может и вовсе не входить в состав взвешиваемого вещества, если только стехиометрические отношения между ними известны. Так можно определить содержание калия в растворе чистого KCl по весу AgCl, выделенного из этого раствора, так как весовое отношение калия к хлориду серебра известно. Фактор пересчета в этом случае равен $\frac{K}{AgCl}$. Не имеет значения, сколько промежуточных веществ было в серии стехиометрических отношений; в фактор пересчета помещают только первое вещество и последнее.

**Косвенный анализ.** Существуют несколько типов косвенных определений. Во всех них определяемый компонент не изолируется в чистой форме и не взвешивается. Можно, например, получить вес суммы $n$ компонентов, затем выделить и определить $(n-1)$ компонентов; тогда вес последнего компонента легко находится по разности. Иногда все компоненты (обычно в этом случае их только два) определяются косвенным путем. Можно, например, определить количество двух веществ в смеси, не содержащей других веществ, по тому изменению в весе, которое эта смесь претерпевает, если оба эти вещества превратить в два новых вещества, отличающихся по своему молекулярному весу как друг от друга, так и от первоначальных веществ. Во всех этих случаях надо иметь возможность составить столько независящих друг от друга уравнений, сколько определяется компонентов. Приведем пример, который часто в этих случаях дается. Можно определить содержание хлорида натрия и хлорида калия в чистой смеси этих двух солей по весу этой смеси и весу AgCl, который выделяется из раствора смеси при добавлении к нему $AgNO_3$.

Пусть $a$ — вес смеси обоих хлоридов, $b$ — вес AgCl, $x$ — вес NaCl, $y$ — вес KCl.

Тогда

$$x+y=a$$

и

$$\frac{AgCl}{NaCl}x+\frac{AgCl}{KCl}y=b.$$

Решая эти два уравнения с двумя неизвестными, получаем:

$$2{,}452x+1{,}923(a-x)=b,$$

$$x=1{,}890b-3{,}635a.$$

Зная $a$ и $b$, легко вычислить $x$ и $y$.

Косвенные методы надо применять осторожно, так как они не могут дать очень точных результатов. Маленькая ошибка во взвешивании отражается на результате, увеличиваясь во много раз. Рассмотрение написанного уравнения показывает, что ошибка в 0,1 *мг* при взвешивании смеси хлоридов даст ошибку приблизительно 0,4 *мг* в найденном весе NaCl (стр. 308).

### *ЗАДАЧИ*

1. Рассчитайте химические факторы для следующих определений:

| Взвешивают | Определяют |
|---|---|
| $Al_2O_3$ | Al |
| $CaF_2$ | $AlF_3$ |
| $Mn_2P_2O_7$ | $Mn_2O_3$ |
| $CaCO_3$ | $Ca(HCO_3)_2$ |
| Pt | $KCl\,(KCl \longrightarrow K_2PtCl_6 \longrightarrow Pt)$ |
| $PbMoO_4$ | $P_2O_5\,(P_2O_5 \longrightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \longrightarrow PbMoO_4)$ |

2. Навеску в 1,000 *г* щавелевой кислоты растворили, осадили прибавлением $CaCl_2$ в избытке, промыли осадок, прокалили и взвесили полученную CaO. Вес прокаленного осадка оказался равным 0,4402 *г*. Вычислите процентное содержание $H_2C_2O_4$ в пробе.
*Отв.*: 70,68 %.

3. Навеска в 0,7500 *г* растворимого сульфата, содержащего 0,50% влаги, дала 1,044 *г* $BaSO_4$. Вычислите процентное содержание серы в пробе: а) в расчете на влажное вещество; б) в расчете на сухое вещество.
*Отв.*: а) 19,12%; б) 19,22%.

4. 25,00 *мл* раствора $BaCl_2$, не содержащего других веществ, дали сухой осадок AgCl, весящий 0,3408 *г*. Вычислите: а) вес $BaCl_2$ в литре раствора; б) молярную концентрацию раствора; в) нормальную концентрацию этого раствора, если его будут применять как реактив на ион $SO_4^{2-}$; г) вес $K_2SO_4$, осаждаемого 25,00 *мл* этого раствора.

5. Смесь безводных NaCl и KCl, весящая 0,1000 *г*, дала 0,0155 *г* $K_2PtCl_6$. Вычислите процентные содержания K и Na в этой смеси.

6. Проба в 0,4000 *г* чистой безводной соли, содержащей только натрий, бор и кислород, дала 0,4914 *г* $H_3BO_3$ и 0,2324 *г* NaCl. Найдите формулу этой соли.

7. Смесь чистых сухих NaCl и KCl, вес которой был равен 0,5986 *г*, при обработке ее $H_2SO_4$ дала 0,7072 *г* безводных $Na_2SO_4$ и $K_2SO_4$. Вычислите процентное содержание NaCl и KCl во взятой смеси. Предположите, что при взвешивании смеси сульфатов сделали ошибку в +0,2 *мг*; какой процентный состав смеси хлоридов получился бы в этом случае?

8. 10,00 *мл* раствора $H_2SO_4$ плотностью 1,010 дают осадок $BaSO_4$, весящий 0,3780 *г*. Вычислите процентное содержание по весу $H_2SO_4$ в этом растворе, его молярную и нормальную концентрации.
*Отв.*: 1,572%; 0,1619 *M*; 0,3238 *N*.

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## ГЛАВА IV

## ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

### ДИССОЦИАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРАХ

### Равновесие обратимой реакции. Закон действующих масс

Если два вещества A и B вступают в реакцию друг с другом и наступает момент, когда относительные весовые количества реагирующих веществ не меняются, мы говорим, что достигнуто равновесие. Если продукты реакции C и D могут реагировать друг с другом с образованием веществ A и B, мы называем такую реакцию обратимой и пишем ее в следующей форме:

$$A + B \rightleftarrows C + D.$$

В количественном анализе обычно имеют дело с обратимыми реакциями, в которых гомогенное равновесие достигается в сравнительно короткое время. Равновесие это не статическое, а динамическое. Это означает, что в условиях равновесия A и B продолжают реагировать друг с другом с образованием C и D, а последние в свою очередь реагируют друг с другом, образуя вещества A и B; в каждый данный момент количества веществ A и B, исчезающих вследствие реакции между ними, равны количествам этих веществ, появляющихся в результате реакции между C и D. Другими словами, при достижении равновесия скорость реакции между A и B равна скорости реакции между C и D. Скорость реакции выражается законом действующих масс, впервые четко формулированном Гульдбергом и Вааге[1].

Этот закон можно выразить следующим образом;

*Скорость химических реакций пропорциональна активным концентрациям реагирующих веществ, каждая из которых возведена в степень, численно равную числу молекул соответствующего вещества, входящих в уравнение реакции.*

В этой книге мы в большинстве случаев «активные массы» или «активности» реагирующих веществ заменяем концентра-

[1] C. Guldberg, P. Waage, J. prakt. Ch. [2], **19**, 69 (1879).

циями этих веществ, выраженными в молях на литр. Как будет объяснено на стр. 59, понятия «активность» и «концентрация» не вполне совпадают друг с другом; все же в большинстве рассуждений и выводов, связанных с количественным анализом, такая замена допустима.

Молярные концентрации обычно выражают химической формулой вещества, заключенной в прямые скобки []. Если вместо активных масс мы поместим концентрации реагирующих веществ, формула закона действующих масс для реакции между A и B примет вид:

$$v_1 = k_1 [A] [B],$$

а для реакции между C и D:

$$v_2 = k_2 [C] [D].$$

В этих формулах $v_1$ и $v_2$ — скорости реакции, $k_1$ и $k_2$ — константы. При достижении равновесия $v_1 = v_2$ и

$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

или

$$\frac{[C] [D]}{[A] [B]} = \frac{k_1}{k_2} = K \text{ (при постоянной температуре).}$$

Если реакция происходит между 2A и B:

$$2A + B \rightleftarrows C + D$$

или

$$A + A + B \rightleftarrows C + D.$$

легко вывести, что

$$\frac{[C] [D]}{[A]^2 [B]} = K \text{ (при постоянной температуре).}$$

Наконец константа равновесия обратимой реакции, выражаемой общей формулой:

$$aA + bB + cC + \ldots \rightleftarrows pP + qQ + rR + \ldots,$$

будет равна

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q [R]^r \ldots}{[A]^a [B]^b [C]^c \ldots}.$$

$K$ называют константой равновесия реакции при данной температуре. Следует понять, что между скоростью, с которой реакция приходит к состоянию равновесия, и величиной константы равновесия нет зависимости. Скорость всех реакций быстро возрастает с увеличением температуры (обычно для гомогенных реакций она увеличивается больше чем в 2 раза при повышении температуры на 10°). Кроме того, на нее оказывает влияние присутствие некоторых веществ, имеющих специфическое действие. Если эти вещества увеличи-

ют скорость реакции, их называют положительными катализаторами.

Положительные катализаторы применяются в анализе для увеличения скорости медленных, но количественно протекающих в одном направлении реакций. Очень медленно идут некоторые реакции окисления-восстановления, например реакция между $H_2O_2$ и иодидом в кислой среде или реакция между броматом и иодидом также в кислой среде:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2J^- \longrightarrow 2H_2O + J_2,$$

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6J^- \longrightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O.$$

Следы молибдата в растворе каталитически настолько ускоряют эти реакции, что в их присутствии титрование выделившегося иода можно производить сейчас же после смешения реагирующих веществ.

## Принцип Ле-Шателье — Вант-Гоффа

Это положение, объединяющее различные случаи смещения равновесия, можно выразить следующим образом:

*Каждое изменение в факторах, определяющих химическое равновесие, вызывает процесс, сдвигающий это равновесие в направлении, ослабляющем эффект произведенного изменения.*

Например, увеличение температуры системы, находящейся в равновесии, вызывает процесс эндотермический, т. е. такой, при котором происходит поглощение тепла. Реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием выражается следующим уравнением:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + 13900\ кал.$$

Образование воды — процесс экзотермический, идущий с выделением большого количества тепла. Следовательно, согласно принципу Ле-Шателье — Вант-Гоффа при повышении температуры равновесие смещается справа налево, другими словами, диссоциация воды на ионы $H^+$ и $OH^-$ возрастает с увеличением температуры.

## Сильные и слабые электролиты

Электролитами называются вещества, распадающиеся в большей или меньшей степени на ионы при растворении их в воде. Согласно современным электрохимическим теориям следует различать сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты при растворении их в воде распадаются на ионы полностью, а растворы слабых электролитов содержат и недиссоциированные молекулы электролита и его ионы.

К группе сильных электролитов относятся:

а) большинство неорганических кислот: $HClO_4$, $HNO_3$, HCl, HBr, HJ и др.

б) гидроокиси щелочных металлов, серебра и щелочноземельных металлов,

в) почти все соли (исключения: галогениды, цианиды и роданиды ртути, кадмия и цинка и некоторые другие соли).

К группе слабых электролитов относятся:

а) некоторые неорганические кислоты: $H_3PO_4$, $H_2SO_3$, $H_3BO_3$, $H_2CO_3$ и др.

б) некоторые неорганические основания: раствор аммиака, большинство гидроокисей двухвалентных и трехвалентных металлов, гидразин, гидроксиламин,

в) все органические кислоты (за исключением сульфоновых кислот),

г) все органические основания.

## Концентрация ионов в растворах сильных электролитов

Так как сильные электролиты в водных растворах ионизированы полностью, концентрацию ионов их в растворе легко вычислить по молекулярной концентрации раствора.

*Примеры*:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-.$$

В 0,1 *М* растворе HCl концентрация водородных ионов[1] $[H^+]$ равна концентрации хлорид-ионов $[Cl^-]$ и равна 0,1 или $10^{-1}$

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-.$$

В 0,01 *М* растворе NaOH: $[Na^+] = [OH^-] = 0{,}01 = 10^{-2}$.

$$BaCl_2 \longrightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-.$$

В 0,01 *М* растворе $BaCl_2$: $[Ba^{2+}] = 0{,}01 = 10^{-2}$.

$$[Cl^-] = 0{,}02 = 2 \cdot 10^{-2}.$$

$$Ag_2SO_4 \longrightarrow 2Ag^+ + SO_4^{2-}.$$

В 0,001 *М* растворе $Ag_2SO_4$: $[Ag^+] = 0{,}002 = 2 \cdot 10^{-3}$,

$$\left[SO_4^{2-}\right] = 0{,}001 = 10^{-3}.$$

## Диссоциация слабых электролитов

Слабая кислота HA в водном растворе распадается на ионы только частично; главная часть кислоты находится в недиссоциированном состоянии:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-. \qquad (1)$$

Эта реакция обратима и к состоянию равновесия она приходит мгновенно. Мы можем следовательно к каждому раствору слабого электролита приложить закон действующих масс:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K \text{ (при постоянной температуре)}. \qquad (2)$$

[1] В действительности свободные прогоны $H^+$ не существуют. В водной среде они соединяются с молекулами растворителя $H_2O$, образуя ионы гидроксония $H_3O^+$. Для выражения концентрации ионов водорода мы пользуемся символом $[H^+]$, но надо помнить, что он означает $[H_3O^+]$.

Константа равновесия $K$ называется константой ионизации данной кислоты. Кислота HA при диссоциации даст равное число ионов водорода и анионов. Следовательно, $[H^+] = [A^-]$ и уравнение (2) можно написать так:

$$\frac{[H^+]^2}{[HA]} = K_a \qquad (3)$$

Если молярная концентрация кислоты равна $c$, то концентрация недиссоциированной ее части [HA] равна разности между общей концентрацией и концентрацией диссоциированной части:

$$[HA] = c - [H^+] = c - [A^-].$$

Следовательно:

$$\frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} = K_a \qquad (4)$$

и [1]

$$[H^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a c}. \qquad (5)$$

Было найдено, что во многих случаях величина $[H^+]$ чрезвычайно мала по сравнению с $c$; тогда разность $c - [H^+]$ можно принять равной $c$, и уравнение (4) примет вид:

$$[H^+]^2 = K_a c,$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a c} \qquad (6)$$

* или [2] $pH = {}^1/_2\, pK_a - {}^1/_2 \lg c$. *

Уравнением (6) можно пользоваться во всех тех случаях, когда величина $[H^+]$ составляет менее 5% от величины $c$; результаты тогда получаются достаточно точными. Если $[H^+]$ более 5% от $c$, надо пользоваться точным уравнением (5). В табл. 1 даны константы ионизации различных кислот и оснований.

*Пример.* Чему равна концентрация ионов $H^+$ в 0,1 $M$ растворе кислоты, имеющей константу ионизации $1 \cdot 10^{-5}$ (для уксусной кислоты $K_a = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$)?

Согласно уравнению (6)

$$[H^+] = 10^{-3},$$

так как $c = 10^{-1}$, а $c - [H^+]$ можно принять равным $c$.

[Покажите, что при вычислении концентрации ионов $H^+$ в 0,0001 $M$ растворе уксусной кислоты нельзя применять уравнение (6)].

Двухосновные кислоты $H_2A$ имеют две константы ионизации:

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \qquad (7)$$

и

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}. \qquad (8)$$

---

[1] Не следует запоминать эти выражения, но надо уметь их вывести, когда это потребуется.

[2] * pH — показатель водородных ионов (стр. 45) *.

Таблица 1 *Константы ионизации некоторых кислот и оснований при 25°*

| Неорганические кислоты | $K_a$ | $-\lg K_a = pK_a$ |
|---|---|---|
| Борная $K_1$ | $5{,}5 \cdot 10^{-10}$ | 9,26 |
| Плавиковая | $1{,}67 \cdot 10^{-5}$ | 4,78 |
| Серная $K_2$ | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ | 1,92 |
| Сернистая $K_1$ | $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ | 1,77 |
| $K_2$ | $6{,}2 \cdot 10^{-8}$ | 7,21 |
| Сероводород $K_1$ | $5{,}7 \cdot 10^{-8}$ | 7,24 |
| $K_2$ | $1{,}2 \cdot 10^{-15}$ | 14,92 |
| Угольная $K_1$ | $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ | 6,46 |
| $K_2$ | $5 \cdot 10^{-11}$ | 10,30 |
| Фосфорная $K_1$ | $7{,}0 \cdot 10^{-3}$ | 2,16 |
| $K_2$ | $7 \cdot 10^{-8}$ | 7,16 |
| $K_3$ | $4 \cdot 10^{-13}$ | 12,4 |
| Хромовая $K_2$ | $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ | 7,00 |

| Органические кислоты | $K_a$ | $-\lg K_a = pK_a$ |
|---|---|---|
| Бензойная | $6{,}67 \cdot 10^{-5}$ | 4,18 |
| Винная $K_1$ | $9{,}6 \cdot 10^{-4}$ | 3,02 |
| $K_2$ | $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ | 4,54 |
| Лимонная $K_1$ | $8{,}7 \cdot 10^{-4}$ | 3,06 |
| $K_2$ | $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ | 4,74 |
| $K_3$ | $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ | 5,40 |
| Муравьиная | $2 \cdot 10^{-4}$ | 3,70 |
| Синильная | $7{,}2 \cdot 10^{-10}$ | 9,14 |
| Уксусная | $1{,}74 \cdot 10^{-5}$ | 4,76 |
| Щавелевая $K_1$ | $6{,}5 \cdot 10^{-2}$ | 1,19 |
| $K_2$ | $6{,}1 \cdot 10^{-5}$ | 4,11 |

| Основания | $K_b$ | $-\lg K_b = pK_b$ |
|---|---|---|
| Анилин | $4 \cdot 10^{-10}$ | 9,40 |
| Гидразин | $3 \cdot 10^{-6}$ | 5,52 |
| Гидроокись свинца $K_1$ | $9{,}6 \cdot 10^{-4}$ | 3,02 |
| Метиламин | $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ | 3,30 |
| Пиридин | $1{,}4 \cdot 10^{-9}$ | 8,85 |
| Раствор аммиака | $1{,}75 \cdot 10^{-5}$ | 4,76 |

Применяя закон действующих масс, получаем:

$$\frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} = K_1,$$

$$\frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = K_2.$$

$K_1$ называют первой константой ионизации, $K_2$ — второй константой ионизации кислоты. При вычислении концентрации водородных ионов в растворе двухосновной кислоты обычно можно пренебречь[1] второй диссоциацией [по уравнению (8)], потому что она подавляется диссоциацией по уравнению (7). Можно, следовательно, при расчетах применять формулы (5) и (6), принимая $K_a$ равным $K_1$.

Концентрация ионов $OH^-$ в растворах слабых оснований BOH вычисляют следующим образом:

$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-,$$

$$\frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = K_b, \qquad (9)$$

$$[OH^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b c}$$

или, приближенно:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c}.$$

* или

$$pOH = {}^1/_2\, pK_b - {}^1/_2 \lg c,$$

$$pH = 14 - {}^1/_2\, pK_b + {}^1/_2 \lg c \ *$$

### Диссоциация воды. Показатель водородных ионов pH

Вода — чрезвычайно слабый электролит, в очень незначительной мере распадающийся на ионы:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-. \qquad (10)$$

Прилагая закон действующих масс, получаем:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K, \qquad (11)$$

где $[H_2O]$ — молярная концентрация воды в воде.

Поскольку мы имеем дело с разбавленными водными растворами, концентрацию воды $[H_2O]$ можно принять постоянной. Тогда равенство (11) при постоянной температуре примет вид:

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K_w. \qquad (12)$$

---

[1] Более подробно об этом см. в книге: И. Кольтгоф, Г. Лайтинен, Определение концентрации водородных ионов и электротитрование. М. 1947.

* Х. Бриттон, Водородные ионы, Л. 1936 *.

Во всех вопросах, связанных с кислотностью или щелочностью растворов, константа $K_w$ играет очень значительную роль. Ее называют ионным произведением воды. Величина эта быстро возрастает с увеличением температуры. При 24° $K_w$ равна $1 \cdot 10^{-14}$, при 100° она приблизительно равна $1 \cdot 10^{-12}$, т. е. при увеличении температуры от 24 до 100° величина константы увеличивается в 100 раз. Во всех наших расчетах и рассуждениях мы примем, что $K_w$ при комнатной температуре равна $10^{-14}$, хотя это справедливо только при 24°. При увеличении температур на 1° величина $K_w$ возрастает приблизительно на 8%.

С помощью уравнения (12) легко вычислить концентрацию водородных ионов в чистой воде.

С практической точки зрения важно отметить здесь, что получить совершенно чистую воду и сохранить ее в таком виде чрезвычайно трудно. Воздух атмосферы содержит 0,03% (по объему) $CO_2$, который легко растворяется в воде, распределяясь между водой и воздухом в отношении 1 : 1. Другими словами, вода, находящаяся в равновесии с воздухом, содержит 0,03% (по объему) $CO_2$. Такой раствор имеет концентрацию водородных ионов, почти в 20 раз превышающую концентрацию этих ионов в чистой воде (см. задачу 3 в конце главы). Чистую воду обычно получают дестилляцией щелочного раствора. Если вода первоначально содержала небольшое количество аммиака, он перейдет в дестиллат и понизит концентрацию водородных ионов в последнем (см. задачу 2 в конце главы). Если чистая вода находится в обычной стеклянной посуде, она извлекает из нее щелочные металлы и концентрация водородных ионов в ней уменьшается. В атмосфере лаборатории вода быстро поглощает из воздуха кислые и щелочные пары. Поэтому с чистой водой обращаются с большой осторожностью и сохраняют ее в условиях, не допускающих соприкосновения с воздухом.

Из уравнения (10) следует, что при диссоциации воды образуется одинаковое количество ионов водорода и гидроксил-ионов. Следовательно, в чистой воде $[H^+] = [OH^-]$ и

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14},$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ (при комнатной температуре).}$$

Чистая вода содержит одну десятимиллионную грамма ионов водорода и семнадцать десятимиллионных грамма гидроксил-ионов в литре.

Каждый водный раствор содержит как ионы водорода, так и гидроксил-ионы. Если при добавлении водородных ионов (кислоты) $[H^+]$ становится больше $10^{-7}$, то $[OH^-]$ соответственно уменьшается. В щелочных растворах $[OH^-]$ больше $10^{-7}$ и больше $[H^+]$. Величина произведения $[H^+]$ $[OH^-]$ всегда остается неизменной, равной $10^{-14}$ при 24°:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad \text{и} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}.$$

*Пример.* Чему равна $[H^+]$ в 0,01 *N* растворе NaOH?

$$[OH^-] = 10^{-2}, \text{ следовательно } [H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}.$$

По многим соображениям оказалось удобнее выражать концентрации различных ионов в виде десятичных логарифмов, взятых с обратным знаком. Эти логарифмы называются ионными показателями и обозначаются символом p.

pH означает показатель водородных ионов. Он равен логарифму концентрации водородных ионов, взятому с обратным знаком:

$$pH = -\lg [H^+];$$

подобно этому

$$pOH = -\lg [OH^-].$$

pOH — показатель гидроксил-ионов. Отношение между концентрацией ионов и показателем ионов просто выражается следующими формулами:

$$pH = \lg \frac{1}{[H^+]} = -\lg [H^+],$$

$$[H^+] = 10^{-pH}.$$

*Примеры*:

1) $[H^+] = 5 \cdot 10^{-3}$. Чему равен pH? [1]

$$pH = -\lg (5 \cdot 10^{-3}) = -\lg 5 + 3 = -0{,}7 + 3 = 2{,}3.$$

2) pH = 4,4. Чему равна $[H^+]$?

$$[H^+] = 10^{-4,4} = 10^{-5} \cdot 10^{+0,6} = x \cdot 10^{-5}.$$

$$10^{+0,6} = x; \quad \lg x = 0{,}6; \quad x = 3{,}98.$$

$$[H^+] = 3{,}98 \cdot 10^{-5}.$$

Мы можем теперь написать уравнение (12) с помощью логарифмов, взятых с обратным знаком:

$$-\lg [H^+] + (-\lg [OH^-]) = -\lg K_w$$

или

$$pH + pOH = -pK_w.$$

$pK_w$ означает логарифм ионного произведения воды, взятый с обратным знаком (показатель ионного произведения). При комнатной температуре

$$pH + pOH = -\lg 10^{-14} = 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pOH = 14 - pH.$$

---

[1] В числах, выражающих pH, не следует ставить больше двух цифр после запятой.

Если $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ или иначе $pH = pOH = 7$, раствор имеет нейтральную реакцию. Если $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ или $pH < 7 < pOH$, раствор имеет кислую реакцию. Если $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$ или $pH > 7 > pOH$, раствор имеет щелочную реакцию. Следует помнить что уменьшение величины pH означает увеличение концентрации ионов водорода. Рис. 1 показывает значение pH различных растворов.

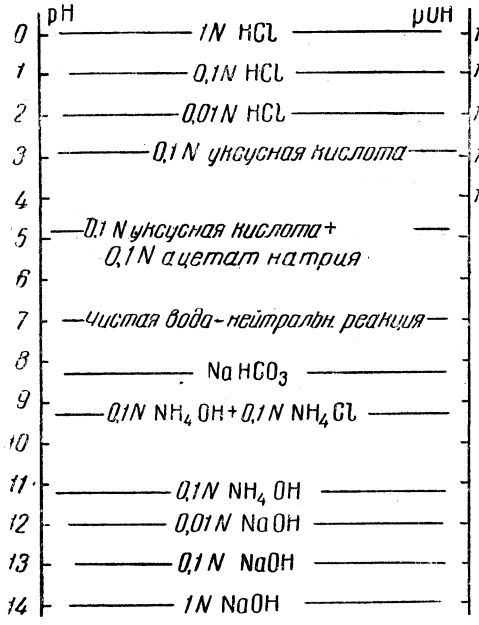



Рис. 1. Шкала pH — pOH при 21° ($K_w = 10^{-14}$).

## Гидролиз растворов солей

Мы видели, что чистая вода частично распадается на ионы водорода и гидроксил-ионы. При применении воды как растворителя для соли мы получаем раствор, имеющий нейтральную, кислую или щелочную реакцию в зависимости от свойств этой соли. Если соль состоит из катиона сильного основания и аниона сильной кислоты, реакция растворителя не изменяется. Такие соли называются нейтральными солями. Примерами нейтральных солей могут служить соли щелочных и щелочноземельных металлов, галогеноводородных кислот и $HNO_3$, $HClO_4$, $H_2SO_4$.

NaCl, будучи сильным электролитом, в растворе полностью распадается на ионы $Na^+$ и $Cl^-$. Так как NaOH — сильное основание, ионы натрия не соединяются с гидроксил-ионами воды в недиссоциированные молекулы NaOH. Точно так же и хлорид-ионы не соединяются с ионами водорода из воды с образованием HCl. Следовательно, прибавление нейтральной соли к воде или раствору не изменяет количества ионов $H^+$ и $OH^-$ в этом растворе и поэтому не меняет его реакции.

Рассмотрим теперь соль слабого основания и сильной кислоты, например $NH_4Cl$. Как и в предыдущем случае, хлорид-ионы не будут соединяться с ионами водорода. Но ионы аммония — это ионы слабого основания, следовательно, они соединяются с гидроксил-ионами, образуя недиссоциированные молекулы $NH_4OH$. Концентрация гидроксил-ионов в растворе должна уменьшиться, а так как произведение $[H^+][OH^-]$ — величина

постоянная, то концентрация ионов $[H^+]$ должна соответственно увеличиться:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-,$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+.$$

Взаимодействие катиона и воды является примером гидролиза. В результате гидролиза раствор соли сильной кислоты и слабого основания получает кислую реакцию. Раствор соли сильного основания и слабой кислоты должен иметь вследствие гидролиза щелочную реакцию, как это ясно из следующих уравнений:

$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-,$$
$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-.$$

Можно вычислить концентрацию ионов водорода в растворе гидролизующейся соли. Из предыдущего легко понять, что степень гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты должна возрастать с уменьшением степени диссоциации (или константы диссоциации) этого основания и с увеличением диссоциации самой воды (с повышением температуры). Степень гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания увеличивается с уменьшением степени диссоциации (силы) этой кислоты и с увеличением диссоциации воды.

Найдем концентрацию водородных ионов в растворе соли BCl, где $B^+$ — катион слабого основания:

$$BCl \rightarrow B^+ + Cl^-,$$
$$B^+ + H_2O \rightleftarrows BOH + H^+. \qquad (13)$$

Последняя реакция обратима и, следовательно, к ней можно приложить формулу закона действующих масс, определяющую состояние равновесия:

$$\frac{[BOH]\,[H^+]}{[B^+]\,[H_2O]} = K.$$

Концентрацию воды можно принять постоянной и написать предыдущую формулу в виде

$$\frac{[BOH]\,[H^+]}{[B^+]} = K_{\text{гидр.}} \qquad (14)$$

$K_{\text{гидр.}}$ называют константой гидролиза. Легко показать, что величина ее является простой функцией от $K_b$ и $K_w$.

Умножая числитель и знаменатель в формуле (14) на $[OH^-]$, получим:

$$\frac{[BOH]}{[B^+]\,[OH^-]}\,[H^+]\,[OH^-] = K_{\text{гидр.}}. \qquad (15)$$

Но выражение $\frac{[BOH]}{[B^+]\,[OH^-]}$ является обратной величиной левой части формулы (9); оно равно $\frac{1}{K_b}$, а $[H^+]\,[OH^-] = K_w$.

Следовательно

$$\frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]}[H^+][OH^-] = \frac{K_w}{K_b} = K_{гидр.} \qquad (16)$$

Уравнение (13) показывает, что при гидролизе образуется одинаковое количество недиссоциированных молекул BOH и ионов водорода $H^+$. Следовательно, в растворе гидролизующейся соли:

$$[BOH] = [H^+]. \qquad (17)$$

Сама соль — сильный электролит, распадающийся в воде на ионы полностью. Если $c$ — концентрация соли, то

$$[B^+] = [Cl^-] = c \qquad (18)$$

[в действительности $[B^+] = c - [BOH]$, но ошибка при применении уравнения (18) так мала, что ею можно пренебречь].

Из уравнений (14), (16), (17) и (18) находим, что

$$\frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{[H^+]^2}{c} = \frac{K_w}{K_b}$$

и

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b}c}. \qquad (19)$$

* или

$$pH = 7 - {}^1/_2\, pK_b - {}^1/_2 \lg c \ *$$

*Пример.* Чему равна $[H^+]$ в 0,1 $N$ растворе $NH_4Cl$ при 24°, если $K_b$ равна $10^{-5}$?

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot 0{,}1} = 10^{-5}.$$

Для раствора соли слабой кислоты и сильного основания получаем выражение, аналогичное (19):

$$KA \rightarrow K^+ + A^-,$$

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-;$$

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_{гидр.} = \frac{K_w}{K_a} \qquad (20)$$

$$\frac{[OH^-]^2}{c} = \frac{K_w}{K_a},$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}c}; \qquad (21)$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w}{K_a}c}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c}} \qquad (22)$$

* или

$$pH = 7 + {}^1/_2\, pK_a + {}^1/_2 \lg c \ *$$

## Реакция раствора слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли. Буферное действие

В каждом растворе, содержащем слабую кислоту HA, равновесие определяется величиной константы ионизации:

$$\frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = K_a$$

и

$$[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]}\,K_a \qquad (23)$$

Перейдем теперь к смеси слабой кислоты и ее соли. Соль KA — сильный электролит и, следовательно, концентрация $A^-$-ионов, образующихся при диссоциации соли, практически равна молярной концентрации соли $c_s$. Так как соль образует в растворе ионы $A^-$, она этим подавляет диссоциацию кислоты HA.

Во многих случаях это подавление диссоциации кислоты в присутствии ее соли так велико, что практически вся кислота находится в растворе в недиссоциированной форме.

Если мы примем, что концентрация кислоты равна $c_a$, тогда $HA = c_a$, а $[A^-]$, как указано выше, равна $c_s$. Подставляя эти значения в уравнение (23), получаем:

$$[H^+] = \frac{c_a}{c_s}\,K_a \qquad (24)$$

* или

$$pH = -\lg c_a + \lg c_s + pK_a \;*.$$

Это уравнение, хотя и приближенное, достаточно все же точно для практических целей и мы им будем пользоваться в этой книге. Не трудно вывести и более точное уравнение. Если смесь слабой кислоты и ее соли имеет кислую реакцию, то часть слабой кислоты в растворе ионизована с образованием равного количества ионов $H^+$ и $A^-$. Следовательно, истинная величина HA в растворе равна $c_a - [H^+]$, а $[A^-] = c_s + [H^+]$. Введя эти значения в уравнение (23), получаем:

$$[H^+] = \frac{c_a - [H^+]}{c_s + [H^+]}\,K_a. \qquad (24a)$$

Это квадратное уравнение можно легко решить в отношении $[H^+]$.

Смесь очень слабой кислоты и ее соли может иметь и щелочную реакцию вследствие гидролиза соли:

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-.$$

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-.$$

Гидролиз этот подавляется присутствием в растворе кислоты HA. Легко видеть, что в этом случае

$$[HA] = c_a + [OH^-] = c_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$

и

$$[A^-] = c_s - [OH^-] = c_s - \frac{K_w}{[H^+]}.$$

Вводя эти значения в уравнение (23), получаем.

$$[H^+] = \frac{c_a + \frac{K_w}{[H^+]}}{c_s - \frac{K_w}{[H^+]}} K_a. \qquad (24б)$$

Это — тоже простое квадратное уравнение, которое легко решить в отношении $[H^+]$.

Аналогичным рассуждением находим, что в смеси слабого основания и его соли

$$\frac{[B^+]\,[OH^-]}{[BOH]} = K_b,$$

$$[OH^-] = \frac{[BOH]}{[B^+]} K_b = \frac{c_b}{c_s} K_b,$$

$$[H^+] = \frac{K_w \cdot c_s}{K_b c_b} \qquad (25)$$

* или

$$pH = 14 - pK_b - \lg c_s + \lg c_b. \ *$$

$c_s$ — здесь означает концентрацию соли слабого основания, а $c_b$ — концентрацию самого основания.

Растворы слабых кислот и их солей или слабых оснований и их солей называются буферными растворами, так как *концентрация водородных ионов в таких растворах мало меняется при добавлении небольших количеств кислот или оснований.* pH буферных растворов мало меняется и при разбавлении их.

Предположим, что мы имеем в растворе смесь уксусной кислоты и ацетата натрия и $c_a = c_s = 0{,}1$. Концентрация водородных ионов в этом растворе равна

$$[H^+] = \frac{c_a}{c_s} K_a = K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5},$$

$$pH = 4{,}74.$$

Допустим, что к 100 *мл* этого раствора прилили немного щелочи, например 1 мл 0,1 *N* NaOH. Некоторое количество уксусной кислоты будет тогда нейтрализовано едким натром и образуется соответствующее количество ацетата натрия. Величина [HA] станет равной 0,1—0,001 = 0,099, а $[A^-] = 0{,}1 + 0{,}001 = 0{,}101$. Тогда

$$[H^+] = \frac{0{,}099}{0{,}101} K_a = 0{,}98 K_a = 1{,}76 \cdot 10^{-5},$$

$$pH = 4{,}75.$$

Таким образом, добавление небольшого количества щелочи почти не отразилось на величине pH раствора.

Буферные растворы играют большую роль в колориметрическом определении pH с помощью индикаторов. Вообще свойства таких растворов постоянно используются в аналитической химии. Осаждение, например, часто должно производиться в определенных границах pH раствора. Требуемое значение pH устанавливают добавлением подходящей буферной смеси. При осаждении алюминия аммиаком мы встречаемся с той трудностью, что осажденная гидроокись алюминия частично растворяется в избытке аммиака с образованием алюмината. Растворимость гидроокиси алюминия является линейной функцией от концентрации гидроксил-иона в растворе. Добавляя подходящее количество $NH_4Cl$, настолько понижают концентрацию иона $OH^-$, что растворимость $Al(OH)_3$ становится ничтожной. Буферное действие смеси аммиак + аммонийная соль используется также во всех разделениях, когда надо удержать $Mg(OH)_2$ в растворе. Этот случай разобран нами подробно в главе о разделениях (стр. 72), где даны также и другие примеры применения буферных смесей.

Во многих случаях перед выполнением той или иной аналитической операции надо уменьшить кислотность сильнокислого раствора.

Это достигается добавлением соответствующего количества ацетата натрия или иногда бикарбоната натрия.

В последнем случае мы имеем буферную систему $H_2CO_3 + NaHCO_3$:

$$[H^+] = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \cdot K_1 = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \cdot 3 \cdot 10^{-7}.$$

$H_2CO_3$ относительно мало растворима в воде. Ее насыщенный раствор (быстро теряющий $CO_2$ на воздухе) имеет концентрацию, равную приблизительно $5 \cdot 10^{-2}$ *M*. Для растворов, насыщенных $CO_2$, имеем:

$$[H^+] = \frac{1}{[HCO_3^-]} \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 3 \cdot 10^{-7} = \frac{1}{[HCO_3^-]} \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-8}.$$

Если концентрация $NaHCO_3$ равна 0,15 *N*, то

$$[H^+] = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-8}}{1{,}5 \cdot 10^{-1}} = 10^{-7} \quad \text{и} \quad pH = 7$$

Следовательно, смеси $NaHCO_3$ и $H_2CO_3$ имеют реакцию, очень близкую к нейтральной точке.

Очень ценное приложение этой буферной системы мы находим в титровании мышьяковистого ангидрида иодом:

$$As_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O \rightleftarrows As_2O_5 + 4H^+ + 4J^-.$$

Реакция эта обратима. В нейтральном растворе она количественно идет слева направо; в сильнокислом растворе она количественно идет справа налево. Поэтому при титровании мышьяковистой кислоты иодом к кислому раствору мышьяковистой кислоты перед титрованием добавляют избыток $NaHCO_3$.

## *ЗАДАЧИ*

1. Вычислите концентрацию водородных ионов и pH следующих растворов: а) 0,01 *М* HCl; б) 0,1 *М* уксусной кислоты; в) 0,001 *М* уксусной кислоты; г) 1 *М* раствора аммиака; д) 0,01 *М* раствора аммиака; е) 0,1 *М* раствора NaOH. Таблица констант ионизации приведена на стр. 42. $K_w = 10^{-14}$.

   *Отв.*: а) $[H^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$; pH = 2,00 г) $[H^+] = 2{,}4 \cdot 10^{-12}$; pH = 11,62
   б) $[H^+] = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$; pH = 2,88 д) $[H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-11}$; pH = 10,61
   в) $[H^+] = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$; pH = 3,91 е) $[H^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-13}$; pH = 13,00

2. Проба воды содержит 0,85 *мг* $NH_3$ в 1 *л*. Вычислите pH этой воды, считая, что других загрязнений вода не имеет. $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.
   *Отв.*: pH = 9,35.

3. Дестиллированная вода, находящаяся в равновесии с воздухом, содержит $CO_2$ в концентрации, отвечающей $1{,}35 \cdot 10^{-5}$ *М*. Вычислите pH этой воды. $K_1$ угольной кислоты равна $3 \cdot 10^{-7}$.
   *Отв.*: pH = 5,73.

4. Вычислите $[OH^-]$ и pH 0,1 *М* раствора аммиака: а) при 25° и б) при 100°. $K_w = 10^{-14}$ при 25° и $10^{-12}$ при 100°; $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ при 25° и 100°.
   *Отв.*: а) $[OH^-] = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$; pH = 11,13; б) $[OH^-] = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$; pH = 9,13.

5. Вычислите pH следующих растворов: а) 1 *М* $NaH_2BO_3$; б) 0,01 *М* раствора той же соли; в) 0,1 *М* раствора перхлората анилина. $K_{H_2BO_3} = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{анилина}} = 4 \cdot 10^{-10}$.
   *Отв.*: а) pH = 11,63; б) pH = 10,62; в) pH = 2,80.

6. Вычислите pH растворов, содержащих:

   а) 0,05 моля уксусной кислоты и 0,05 моля ацетата натрия в 1 *л*;
   б) 0,05 моля уксусной кислоты и 0,005 моля ацетата натрия в 1 *л*;
   в) 0,005 моля уксусной кислоты и 0,05 моля ацетата натрия в 1 *л*;
   г) 0,005 моля уксусной кислоты и 0,5 моля ацетата натрия в 1 *л*.
   $K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

   *Отв.*: а) pH = 4,74; б) pH = 3,74; в) pH = 5,74; г) pH = 6,74.

7. Вычислите pH растворов, содержащих:

   а) 0,1 моля $NH_4OH$ и 0,1 моля $NH_4Cl$ в 1 *л*;
   б) 0,01 моля $NH_4OH$ и 0,1 моля $NH_4Cl$ в 1 *л*;
   в) 0,1 моля $NH_4OH$ и 0,01 моля $NH_4Cl$ в 1 *л*.
   $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

   *Отв.*: а) pH = 9,26; б) pH = 8,26; в) pH = 10,26.

8. К 100 *мл* 0,5*N* едкого натра прибавлено 5,35 *г* $NH_4Cl$. Вычислите pH полученного раствора, считая, что объем первоначального раствора не изменился от добавления к нему растворимой соли.
   *Отв.*: pH = 9,26.

9. К 100 *мл* 0,1*N* HCl прибавляют ацетат натрия, чтобы изменить pH от 1 до 4,4. Сколько граммов твердой соли надо прибавить?
   *Отв.*: 1,98 *г*.

ГЛАВА V

# РАСТВОРИМОСТЬ И ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

## Произведение растворимости

В анализах, производимых методами осаждения, обычно имеют дело с мало растворимыми солями, которые в растворе ведут себя как сильные электролиты. Согласно определению сильных электролитов эти соли в растворах полностью распадаются на ионы. Следовательно, насыщенные растворы таких мало растворимых солей должны содержать в себе только отдельные ионы этих солей. В растворе мало растворимой соли BA, находящемся в равновесии с твердой фазой BA, имеем:

$$\underset{\text{твердая фаза}}{BA} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{B^+ + A^-}$$

Реакция эта представлена как обратимая, потому что экспериментально можно доказать (с помощью радиоактивных индикаторов), что при равновесии такое же количество BA переходит в раствор (реакция слева направо), какое в то же время образуется соединением $B^+$ с $A^-$ (реакция справа налево). Применяя формулу закона действующих масс к этому равновесию, получаем:

$$\frac{[B^+][A^-]}{[BA]} = K. \qquad (1)$$

$[B^+]$ и $[A^-]$ в этом выражении — концентрации (или лучше — активности, см. стр. 59) ионов $B^+$ и $A^-$, [BA] — концентрация твердого BA. Последняя — величина постоянная, не зависящая от абсолютного количества твердой фазы. Поэтому вместо уравнения (1) можно написать

$$[B^+][A^-] = K[BA] = S_{BA}. \qquad (2)$$

$S_{BA}$ — константа (при постоянной температуре), называемая произведением растворимости соли BA[1].

Если мало растворимая соль имеет общую формулу $B_mA_n$, то при диссоциации ее получатся $m$ катионов и $n$ анионов:

$$B_mA_n \rightleftarrows mB^{n+} + nA^{m-}.$$

Применяя закон действующих масс, получаем:

$$[B^{n+}]^m[A^{m-}]^n = S_{B_mA_n}. \qquad (3)$$

[1] Произведение растворимости обозначают также ПР, $S_p$, $Z_p$.

## Растворимость и произведение растворимости

В насыщенном растворе мало растворимой соли BA в воде концентрация ионов $B^+$ равна концентрации ионов $A^-$. Так как ионизация соли в растворе полная, то можно считать, что

$$[B^+] = [A^-] = s, \tag{4}$$

где s — молярная растворимость соли.

Из уравнений (2) и (4) находим, что в насыщенном растворе

$$[B^+]^2 = [A^-]^2 = s^2 = S_{BA},$$

$$[B^+] = [A^-] = s = \sqrt{S_{BA}}. \tag{5}$$

Таким образом, зная произведение растворимости, мы можем легко найти растворимость, концентрацию аниона и концентрацию катиона.

*Пример.* Произведение растворимости AgCl при 25° приблизительно равно $10^{-10}$. Следовательно, растворимость AgCl равна $\sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ молей на литр, и в насыщенном водном растворе этой соли

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5}.$$

Если мало растворимая соль имеет формулу $B_2A$, то выражение произведения растворимости для этой соли будет иметь вид:

$$[B^+]^2 [A^{2-}] = S_{B_2A}. \tag{6}$$

В насыщенном растворе соли $[B^+] = 2[A^-]$, так как при диссоциации на каждый ион $A^{2-}$ образуются 2 иона $B^+$:

$$B_2A \rightleftarrows 2B^+ + A^{2-}.$$

Отсюда

$$\frac{1}{2}[B^+]^3 = 4[A^{2-}]^3 = S_{B_2A} \tag{7}$$

Если мы опять молярную растворимость соли обозначим через s, то

$$[A^{2-}] = s, \quad [B^+] = 2s,$$

а

$$4s_3 = S_{B_2A}$$

и

$$s = \sqrt[3]{\frac{S_{B_2A}}{4}}. \tag{8}$$

*Пример.* Произведение растворимости хромата серебра при 25° равно приблизительно $10^{-12}$. Следовательно, молярная растворимость $Ag_2CrO_4$ равна

$$s = \sqrt[3]{\frac{10^{-12}}{4}} = 0{,}63 \cdot 10^{-4}$$

и в насыщенном водном растворе

$$[CrO_4^{2-}] = s = 0{,}63 \cdot 10^{-4},$$

а

$$[Ag^+] = 2[CrO_4^{2-}] = 1{,}26 \cdot 10^{-4}.$$

## Действие общего иона. Полнота осаждения

Во всякой системе, где твердое вещество находится в равновесии с раствором этого вещества, произведение концентрации его ионов определяется величиной произведения растворимости. Так, если к насыщенному раствору AgCl в воде прибавить избыток ионов $Ag^+$, то произведение концентраций ионов $Ag^+$ и $Cl^-$ в растворе будет больше произведения растворимости AgCl; в результате этого AgCl выделяется из раствора до тех пор, пока произведение концентраций ионов в растворе не станет равным произведению растворимости. То же произойдет, если мы к насыщенному раствору AgCl прибавим избыток хлорид-ионов. Таким образом, соединения, имеющие общий ион с мало растворимой солью, понижают ее растворимость (действие общего иона). По количеству прибавленного общего иона легко вычислить уменьшение растворимости соли.

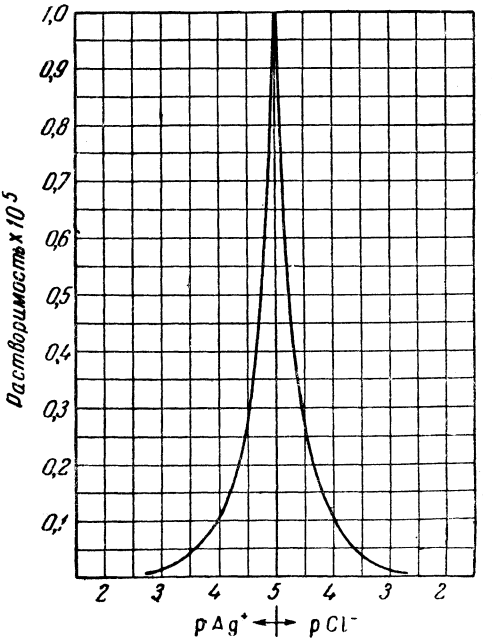



Рис. 2. Растворимость AgCl в присутствии $Ag^+$ и $Cl^-$.

Из уравнения (2) следует, что во всяком растворе, находящемся в равновесии с твердой солью BA

$$[B^+] = \frac{S_{BA}}{[A^-]} \qquad (9)$$

и

$$[A^-] = \frac{S_{BA}}{[B^+]}. \qquad (10)$$

Если соль имеет состав BA, то добавление избытка ионов $B^+$ или добавление такого же точно избытка ионов $A^-$ влияет на растворимость одинаково.

*Пример.* Вычислите растворимости AgCl в 0,001$M$, 0,01$M$ и 0,1$M$ растворах хлорида калия $S_{AgCl} = 10^{-10}$.

В 0,001$M$ растворе KCl — $[Cl^-] = 10^{-3}$.

Следовательно:

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7}.$$

В 0,01$M$ растворе KCl: $[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}$.

В 0,1$M$ растворе KCl: $[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9}$.

В этих расчетах мы пренебрегли концентрацией ионов $Cl^-$, полученных в растворе при диссоциации самого AgCl, так как величина эта ничтожна по сравнению с концентрацией ионов $Cl^-$, прибавленных в виде KCl (см. также стр. 485).

Так как растворимость AgCl в воде равна $10^{-5}$, мы видим, что в 0,001 $M$ растворе KCl она уменьшилась в 100 раз, в 0,01 $M$ растворе KCl — в 1000 раз и в 0,1 $M$ растворе KCl — в 10 000 раз. Точно так же уменьшается растворимость AgCl и в 0,1 $M$, 0,01 $M$ и 0,001 $M$ растворах $AgNO_3$ (рис. 2).

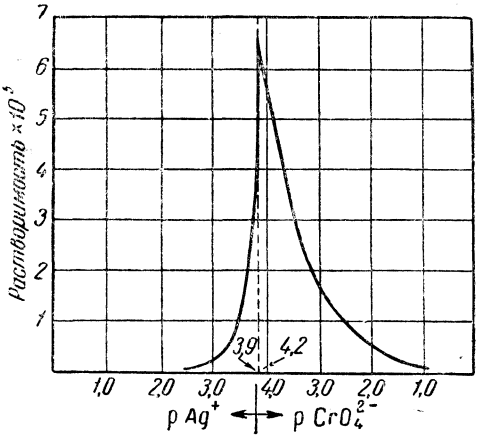



Рис. 3. Растворимость $Ag_2CrO_4$ в присутствии $Ag^+$ и $CrO_4^{2-}$.

Если мы имеем дело с солью типа $B_2A$ [см. уравнение (6)], то условия равновесия будут выражены следующими уравнениями:

$$[B^+] = \sqrt{\frac{S_{B_2A}}{[A^{2-}]}} \quad (11)$$

и

$$[A^{2-}] = \frac{S_{B_2A}}{[B^+]^2} \quad (12)$$

В этом случае избыток ионов $B^+$ понижает растворимость соли значительно больше, чем избыток ионов $A^{2-}$ (рис. 3).

*Пример.* Вычислите растворимости $Ag_2CrO_4$ в 0,001 $M$, 0,01 $M$ и 0,1 $M$ растворах $AgNO_3$. $S_{Ag_2CrO_4} = 10^{-12}$.

В 0,001 $M$ растворе $AgNO_3$:

$$[Ag^+] = 10^{-3}; \quad [CrO_4^{2-}] = \frac{10^{-12}}{10^{-6}} = 10^{-6}.$$

В 0,01 $M$ растворе $AgNO_3$:

$$[CrO_4^{2-}] = 10^{-8}.$$

В 0,1 $M$ растворе $AgNO_3$:

$$[CrO_4^{2-}] = 10^{-10}.$$

Тот же пример, но с заменой растворов $AgNO_3$ растворами $K_2CrO_4$ (тех же концентраций), приводит к следующим результатам:

$$[CrO_4^{2-}] = 0{,}001 \quad [Ag^+] = \sqrt{\frac{10^{-12}}{10^{-3}}} = 3{,}2 \cdot 10^{-5}.$$

$$[CrO_4^{2-}] = 0{,}01 \quad [Ag^+] = \sqrt{\frac{10^{-12}}{10^{-2}}} = 10^{-5}.$$

$$[CrO_4^{2-}] = 0{,}1 \quad [Ag^+] = \sqrt{\frac{10^{-12}}{10^{-1}}} = 3{,}2 \cdot 10^{-6}.$$

Растворимости $AgCrO_4$ в этих растворах равны:

В растворах $K_2CrO_4$ . . . $1{,}6 \cdot 10^{-5}$; $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ и $0{,}16 \cdot 10^{-5}$
„ „ $AgNO_3$ . . . $10^{-6}$; $10^{-8}$ и $10^{-10}$

Подавление растворимости соли действием общего иона имеет огромное практическое значение в весовом анализе. При добавлении достаточного избытка осаждающего реактива растворимость осадка обычно настолько уменьшается, что потерей его вследствие растворимости пренебрегают.

*Пример.* Сколько $BaSO_4$ находится в 200 *мл* раствора, концентрация которого в отношении $BaCl_2$ равна $10^{-2}$ молярной; $S_{BaSO_4} = 10^{-10}$.

$$[SO_4^{2-}] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}.$$

Следовательно, количество $BaSO_4$ в растворе равняется:

$$\frac{200}{1000} \cdot 10^{-8} \cdot 233{,}4 = 4{,}7 \cdot 10^{-7}\ г \text{ или } 0{,}00047\ мг.$$

В табл. 2 даны произведения растворимости обычно встречающихся в весовом анализе осадков при комнатной температуре (около 20°).

Приведенные рассуждения могли бы привести к выводу, что при осаждении надо добавлять возможно большее количество осаждающего реактива. Как мы увидим ниже, вывод этот неверен. Как правило, избыток реактива должен ограничиваться концентрациями, равными 0,01 — 0,05 *М*.

Таблица 2. *Произведения растворимости некоторых мало растворимых солей*[1] *при комнатной температуре (pS означает логарифм S, взятый с обратным знаком* $= -\lg S$)

| Название соли | | $S$ | $pS = \lg S$ |
|---|---|---|---|
| Соли $Ag^+$: | бромат . . . . . | $5{,}0 \cdot 10^{-15}$ | 4,3 |
| | бромид . . . . . | $4{,}0 \cdot 10^{-13}$ | 12,6 |
| | гидроокись[2] . . . | $2{,}0 \cdot 10^{-8}$ | 7,7 |
| | иодат . . . . . | $2{,}0 \cdot 10^{-8}$ | 7,7 |
| | иодид . . . . . | $1{,}0 \cdot 10^{-16}$ | 16,0 |
| | карбонат . . . . | $5{,}0 \cdot 10^{-12}$ | 11,3 |
| | оксалат . . . . . | $5{,}0 \cdot 10^{-12}$ | 11,3 |

[1] Произведения растворимости сульфидов различных металлов см. в табл. 4, стр. 68.

[2*] Гидроокиси нельзя, конечно, называть солями.*

*Продолжение*

| Название соли | | $S$ | $pS = \lg S$ |
|---|---|---|---|
| Соли $Ag^+$ | роданид | $1{,}0 \cdot 10^{-12}$ | 12,0 |
| | хлорид | $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ | 9,96 |
| | хромат | $2{,}0 \cdot 10^{-12}$ | 11,7 |
| | цианид | $2{,}0 \cdot 10^{-12}$ | 11,7 |
| Соли $Ba^{2+}$: | иодат | $6{,}0 \cdot 10^{-10}$ | 9,22 |
| | карбонат | $7{,}0 \cdot 10^{-9}$ | 8,16 |
| | оксалат | $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ | 6,77 |
| | сульфат | $1{,}0 \cdot 10^{-10}$ | 10,0 |
| | хромат | $2{,}0 \cdot 10^{-10}$ | 9,7 |
| Соли $Ca^{2+}$ | карбонат | $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ | 7,92 |
| | оксалат | $2{,}0 \cdot 10^{-9}$ | 8,7 |
| | сульфат | $6{,}1 \cdot 10^{-5}$ | 4,22 |
| | фторид | $3{,}5 \cdot 10^{-11}$ | 10,46 |
| Соли $Cu^+$: | иодид | $5{,}0 \cdot 10^{-12}$ | 11,3 |
| | роданид | $1{,}6 \cdot 10^{-11}$ (?) | 10,8(?) |
| Соли $Hg^+$: | бромид ($Hg_2Br_2$) | $3 \cdot 10^{-23}$ | 22,5 |
| | хлорид ($Hg_2Cl_2$) | $6 \cdot 10^{-19}$ | 18,2 |
| Соли $Mg^{2+}$: | гидроокись[2] | $1{,}2 \cdot 10^{-11}$ | 10,92 |
| | карбонат | $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ | 3,7 |
| | $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ | $2{,}5 \cdot 10^{-13}$ | 12,6 |
| | оксалат | $8{,}6 \cdot 10^{-5}$ | 4,07 |
| | фторид | $7{,}0 \cdot 10^{-9}$ | 8,16 |
| | иодат | $3 \cdot 10^{-13}$ | 12,5 |
| Соли $Pb^{2+}$: | карбонат | $3{,}3 \cdot 10^{-14}$ | 13,48 |
| | оксалат | $3{,}4 \cdot 10^{-11}$ | 10,47 |
| | сульфат | $1{,}0 \cdot 10^{-8}$ | 8,0 |
| | фторид | $7{,}0 \cdot 10^{-9}$ | 8,15 |
| | хромат | $1{,}8 \cdot 10^{-14}$ | 13,75 |
| Соли $Sr^{2+}$: | карбонат | $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ | 8,80 |
| | оксалат | $5{,}0 \cdot 10^{-8}$ | 7,3 |
| | сульфат | $2{,}8 \cdot 10^{-7}$ | 6,56 |
| Соли $Tl^+$: | бромид | $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ | 5,7 |
| | иодат | $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ | 5,66 |
| | иодид | $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ | 7,55 |
| | хлорид | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ | 8,32 |

### Растворимость осадков в растворах солей, не имеющих с ними общих ионов

При изложении закона действующих масс (стр. 37) мы уже указывали, что понятие активная масса или активность ионов можно в большинстве случаев заменять понятием концентрации этих ионов, но не всегда можно это делать. При такой замене мы вносим некоторую неточность, приближенность во все наши рассуждения и расчеты, а в некоторых случаях для объяснения отдельных явлений надо пользоваться более точными выражениями и формулами. Они требуют знания термодинамики и поэтому мы можем здесь привести их только в очень элементарной и несовершенной форме.

Между активностью $a$ и концентрацией $c$ существует отношение, выражающееся формулой

$$a = cf, \tag{13}$$

где $f$ — так называемый коэфициент активности данного компонента, отражающий степень отклонения его от идеального поведения. Величина коэфициента активности иона зависит от присутствия других ионов в растворе. При бесконечном разбавлении $f$ приближается к единице и $a$ становится равным $c$. С увеличением концентрации ионов в растворе величина $f$ уменьшается, приближаясь к некоторому минимальному значению. Коэфициент активности иона в растворе электролита зависит от валентности этого иона, его индивидуальных свойств и от концентрации и характера других ионов, присутствующих в растворе. В формулах, основанных на законе действующих масс, надо было бы вместо концентраций ставить активности.

Например, для произведения растворимости мало растворимой соли BA точное выражение имеет вид:

$$a_{B+} \cdot a_{A-} = s_{BA}, \tag{14}$$

где $a_{B+}$ означает активность ионов $B^+$, а $a_{A-}$ — активность ионов $A^-$.

Соединяя уравнения (13) и (14), получаем:

$$[B^+]\,[A^-]\,f_{B+}f_{A-} = S_{BA}, \tag{15}$$

$f_{B+}$ и $f_{A-}$ здесь коэфициенты активности ионов $B^+$ и $A^-$. В насыщенном растворе мало растворимой соли BA в воде концентрации ионов так малы, что значения $f_{B+}$ и $f_{A-}$ практически равны 1. При добавлении к такому раствору электролита, не имеющего общего иона с солью BA, значения $f_{B+}$ и $f_{A-}$ уменьшаются:

$$[B^+]\,[A^-] = \frac{S_{BA}}{f_{B+}f_{A-}}. \tag{16}$$

Величина $S_{BA}$ — константа; следовательно, уменьшение значений $f_{B+}$ $f_{A-}$ приводит к увеличению значения произведения $[B^+][A^-]$. Это означает, что *растворимость мало растворимой соли в растворе электролита, не имеющего с ней общих ионов, обычно больше, чем в воде.* Явление это можно назвать солевым эффектом. Он зависит от валентностей ионов, составляющих осадок, и от природы электролита. С увеличением валентностей ионов осадка солевой эффект сильно возрастает (табл. 3). Два примера этого явления приведены ниже.

Таблица 3 *Растворимость хлорида серебра и сульфата бария в разбавленных растворах нитрата калия*[1]

($s_0$ — растворимость в воде при 25°; $s$ — растворимость в растворе электролита)

| Молярная концентрация $KNO_3$ | AgCl $s \cdot 10^5$ | $s/s_0$ | Молярная концентрация $KNO_3$ | $BaSO_4$ $s \cdot 10^5$ | $s/s_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,278($S_0$) | 1,00 | 0 | 0,96($S_0$) | 1,00 |
| 0,001 | 1,325 | 1,04 | 0,001 | 1,16 | 1,21 |
| 0,005 | 1,385 | 1,03 | 0,005 | 1,42 | 1,48 |
| 0,01 | 1,427 | 1,12 | 0,01 | 1,63 | 1,70 |
| | | | 0,036 | 2,35 | 2,45 |

Растворимость моногидрата оксалата кальция в растворах хлорида натрия при 37° [2]:

| Молярная концентрация NaCl . . . | 0 | 0,005 | 0,01 | 0,04 | 0,1 | 0,4 | 0,6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ *моль/л* ($\cdot 10^3$) . . . . . | 0,055 | 0,082 | 0,091 | 0,12 | 0,16 | 0,26 | 0,29 |

Относительное увеличение растворимости AgCl в растворе $KNO_3$ значительно меньше, чем увеличение растворимости $BaSO_4$ или $CaC_2O_4$ в том же растворе, потому что первая соль состоит из двух одновалентных ионов, а другие из двух двухвалентных ионов (рис. 4).

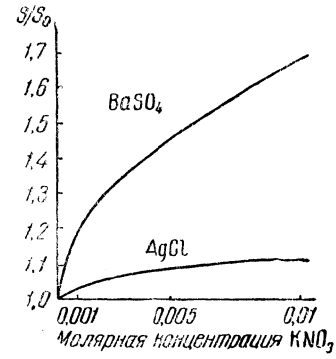



Рис. 4. Относительное увеличение растворимостей AgCl и $BaSO_4$ в растворе $KNO_3$.

Действие общего иона, очевидно, противоположно солевому эффекту. Увеличение концентрации общего иона в растворе приводит к уменьшению растворимости соли, которое однако частично компенсируется увеличением солевого эффекта. Это — одна из причин, почему при количественных осаждениях избегают большого избытка осаждающего иона (см. также параграф об образовании комплексных ионов).

* Установлено [3], что во всех растворах с одинаковой ионной силой коэфициент активности любого иона один и тот же и следовательно «солевой эффект», производимый этими растворами, в отношении одного и того же осадка должен быть одинаковым. Ионная сила, обозначаемая буквой $\mu$, является мерой напряжения электрического поля, существующего в растворе. Она определяется как полусумма произведений молярных концентраций всех ионов, находящихся в растворе, на квадрат их валентностей. Так в 0,7 *М* растворе HCl, содержащем 0,5 *М* $BaCl_2$, ионная сила равна

$$\mu = {}^1/_2\{0{,}1\,(\text{для } H^+) + 1{,}1\,(\text{для } Cl^-) + 0.5 \cdot 2^2\,(\text{для } Ba^{2+})\} = 1{,}6.$$

Считается, что сильные электролиты полностью ионизированы, а для слабых электролитов предварительно находят концентрации их ионов, умножая общую концентрацию каждого электролита на степень его диссоциации *

---

[1] S. Popoff, E. Neuman. J. Phys. Ch. **34**, 1853 (1930). E. Neuman J. Am. Ch. Soc. **55**, 879 (1933).

[2] G. Hammarsten, C. r. Lab. Carlsberg, 17, № 11 (1929).

[3] * Lewis, Randall, J. Am. Ch. Soc. 45. 1112 (1923) *.

В качестве иллюстрации к сказанному выше приведены данные о растворимости сульфата свинца в растворах сульфата натрия [1] при 25°:

| Молярная концентрация $Na_2SO_4$ . . . | 0 | 0,001 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,100 | 0,200 | 0,500 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость *моль/л* ($\cdot 10^5$) . . . . . | 15,2 | 2,4 | 1,6 | 1,4 | 1,3 | 1,6 | 2,3 | 2,3 |
| Растворимость $PbSO_4$, вычисленная по произведению растворимости ($\cdot 10^5$) . | 15,2 | 2,3 | 0,23 | 0,11 | 0,055 | 0,02 | 0,0064 | 0,0043 |

Цифры нижнего ряда вычислены по произведению растворимости $PbSO_4$ с применением концентраций ионов $Pb^{2+}$ и $SO_4^{2-}$, а не их активностей. Только в очень разбавленных 0,001 *М* $Na_2SO_4$ вычисленная величина растворимости примерно совпадает с найденной экспериментально. В 0,01 *М* $Na_2SO_4$ действительная растворимость $PbSO_4$ уже в семь раз превышает вычисленную. С увеличением концентрации $Na_2SO_4$ возрастает разница между вычисленной растворимостью и найденной экспериментально. В 0,05 *М* $Na_2SO_4$ растворимость $PbSO_4$ имеет минимальное значение. Все это показывает, что при всех точных вычислениях надо пользоваться активностями ионов, а не их концентрациями.

## Влияние температуры на растворимость

Если растворение соли в воде происходит с поглощением тепла

$$BA + \text{тепло} \rightleftarrows B^+ + A^-,$$

то, согласно принципу Ле-Шателье — Вант-Гоффа (стр. 39), повышение температуры должно сдвигать равновесие, установившееся при более низкой температуре, слева направо; иначе говоря, с повышением температуры растворимость соли увеличивается. Большинство осадков, с которыми мы встречаемся в количественном анализе, принадлежит к этому классу; их растворимость больше в горячих растворах, чем в холодных. В случае AgCl это влияние температуры очень велико:

| Температура °С . . . . . | 10 | 25 | 50 | 100 |
|---|---|---|---|---|
| Растворимость, *мг/л* . . . . . | 0,89 | 1,72 | 5,23 | 21,1 |

В случае $BaSO_4$ влияние температуры значительно меньше, но все же заметно:

| Температура °С . . . . . | 0 | 10 | 25 | 50 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость, *мг/л* . . . | 1,9 | 2,2 | 2,8 | 3,36 | 3,9 |

Присутствие избытка осаждающего реактива обычно настолько уменьшает растворимость осадка, что влияние температуры на нее становится ничтожно малым. Однако осадки двойных фосфатов аммония и магния, марганца или цинка, а также сульфата свинца и сульфата стронция надо фильтровать при комнатной температуре, чтобы избежать потери от растворения.

---

[1] I. Kolthoff, R. Perlich, D. Weiblen. J. Phys. Ch. **46**, 561 (1942)

## Влияние растворителя

Растворимость неорганических соединений в воде обычно уменьшается при добавлении органических растворителей, например метанола, этанола или пропанола, ацетона и т. п. Растворимость $CaSO_4$ в 50%-ном этаноле так мала, что в этой среде можно произвести количественное его осаждение. При всех таких осаждениях не следует, однако, добавлять слишком много органического растворителя, так как могут выпасть в осадок и другие соли, помимо желаемой. Иногда органические растворители применяют вместо воды для разделения составных частей смеси.

Например, LiCl, растворим в амиловом спирте, в котором NaCl и KCl практически нерастворимы; таким образом Li можно отделить от других щелочных металлов. Органические растворители применяются и при определении калия в виде $KClO_4$. Растворимость последнего в органических растворителях значительно меньше, чем в воде, а перхлорат натрия в этих растворителях хорошо растворяется. Ниже приводим[1] растворимость перхлората калия в органических растворителях при 25°:

| Растворитель . | Вода | Метиловый спирт | Этиловый спирт | Пропиловый спирт | Бутиловый спирт | Этилацетат | Ацетон |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость, *г* на 100 *г* насыщенного раствора . . | 2,02 | 0,105 | 0,012 | 0,010 | 0,0045 | 0,0015 | 0,155 |

При отделении калия от натрия этим методом должны отсутствовать ионы $SO_4^{2-}$, так как $Na_2SO_4$ в органических растворителях совершенно нерастворим.

Влияние органических растворителей на растворимость солей, в общем, возрастает с увеличением валентностей катиона и аниона мало растворимой соли. Так, например, эффект действия этанола на растворимость будет значительно больше для таких солей, как $BaSO_4$, $CaSO_4$ и $PbSO_4$, чем для соли, подобной перхлорату калия. Уменьшение растворимости $PbSO_4$ с увеличением концентрации этилового спирта в водно-спиртовой смеси[2] показано ниже:

| Концентрация этилового спирта, % (по объему) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость $PbSO_4$, *мг/л* . . . . . | 30 | 11 | 4,2 | 1,5 | 0,51 | 0,32 | 0,20 | 0,06 |
| Растворимость $PbSO_4$, *моль/л* ($\cdot 10^5$) . . . . | 15 | 5,4 | 2,1 | 0,76 | 0,25 | 0,16 | 0,10 | 0,03 |

## Влияние образования комплексных ионов

При обсуждении действия общего иона (стр. 55) мы указали, что при количественных осаждениях обычно избегают прибавления слишком большого избытка осаждающего реактива. Многие осадки, соединяясь с избытком одного из их собственных ионов, образуют комплексные ионы, в результате чего воз-

[1] H. Willard, G. Smith, J. Am. Ch. Soc. 45, 286 (1923).
[2] I. Kolthoff, R. Perlich, D. Weiblen, J. Phys. Ch. **46**, 561 (1942).

растает их растворимость. Ярким примером такого комплексообразования является действие избытка KCN на AgCN. Если к раствору $AgNO_3$ прибавить KCN, то выпадет осадок AgCN (истинный состав которого отвечает формуле $Ag[Ag(CN)_2]$, а не AgCN). При добавлении KCN в количестве, эквивалентном присутствующему в растворе серебру, достигается полное осаждение, так как произведение растворимости AgCN равно только $2 \cdot 10^{-12}$. В этот момент: $[Ag^+] = [CN] = \sqrt{2 \cdot 10^{-12}} = 1{,}4 \cdot 10^{-6}$. Дальнейшее прибавление KCN приводит к растворению осадка AgCN с образованием комплексных ионов $Ag(CN)_2^-$:

$$AgCN + CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^-$$

Прилагая к этому равновесию формулу закона действующих масс, получаем:

$$\frac{[AgCN]\,[CN^-]}{[Ag(CN)_2^-]} = K.$$

Пока цианид серебра, присутствует как твердая фаза, [AgCN]— величина постоянная. В этом случае

$$\frac{[CN^-]}{[Ag(CN)_2^-]} = K' = 10^{-10}. \qquad (17)$$

Предположим теперь, что мы прибавили к раствору избыток AgCN, соответствующий 0,01 *М* его концентрации. Часть этого избытка останется в виде цианида без изменения, часть вступит в реакцию с AgCN по уравнению

$$AgCN + CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^-.$$

Следовательно

$$[CN^-] + [Ag(CN)_2^-] = 10^{-2}. \qquad (18)$$

Из уравнений (17) и (18) находим, что при достижении равновесия

$$[CN^-] = 10^{-12}, \quad \text{а} \quad [Ag(CN)_2^-] = 10^{-2} - 10^{-12} \approx 10^{-2}.$$

Очевидно, что практически весь прибавленный KCN превратился в комплексные ионы $[Ag(CN)_2]^-$ и что KCN растворяет эквивалентное ему количество AgCN.

Многие другие мало растворимые цианиды металлов ведут себя подобно AgCN, хотя образуемые ими комплексы и не так устойчивы, как комплекс $Ag(CN)_2^-$.

Другой пример растворения осадка в избытке реактива мы находим при осаждении $HgJ_2$. Красный осадок последней легко растворяется при дальнейшем добавлении ионов $J^-$:

$$HgJ_2 + 2J^- \rightleftarrows HgJ_4^{2-}.$$

У большинства обычных осадков комплексные ионы, образующиеся при добавлении к ним избытка реактива, не так устой-

чивы, как в выше приведенных случаях. Было найдено, что вначале при прибавлении избытка осаждающего иона растворимость уменьшается, как это и следует ожидать согласно правилу о действии общего иона. Но это уменьшение растворимости вскоре встречается с противоположной тенденцией к образованию комплексных ионов. Следовательно, существует некоторая минимальная растворимость осадка при определенном избытке общего иона; увеличение же этого избытка приводит к увеличению растворимости.

Ниже приведена растворимость хлорида серебра в разбавленных растворах хлорида натрия [1]:

| Нормальная концентрация . . . . . | (0) | 0,0039 | 0,0092 | 0,036 | 0,088 | 0,35 | 0.5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость AgCl, *г-экв/л* ($\cdot 10^3$) . . . | (0,013) | 0,00072 | 0,00091 | 0,0019 | 0,0036 | 0,017 | 0,028 |

Далее приведена растворимость хлорида серебра в концентрированных растворах хлорида натрия [2]:

| Нормальная концентрация . . . . . | (0) | 0,9 | 1,4 | 1,93 | 2,87 | 3,82 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость AgCl, *г-экв/л* ($\cdot 10^3$) . . | (0,013) | 0,10 | 0,18 | 0,39 | 10,00 | 24,91 |

Минимальная растворимость AgCl оказалась при приблизительно 0,004 *N* концентрации NaCl в растворе. Очень слабо растворимый AgJ показывает определенно выраженную тенденцию к образованию комплексов как с избытком ионов $J^-$, так и с избытком ионов $Ag^+$. Растворимость AgJ в чистой воде равна $10^{-8}$, но в 0,5 *N* растворе KJ она возрастает до $2 \cdot 10^{-3}$, в 1 *N* KJ она равна $1{,}48 \cdot 10^{-2}$, в 0,2 *N* $AgNO_3$ — $2{,}9 \cdot 10^{-4}$, в 0,5 *N* $AgNO_3$ — $1{,}27 \cdot 10^{-3}$ и в 1,2 *N* растворе $AgNO_3$ — $1{,}3 \cdot 10^{-2}$.

Комплексные ионы могут образоваться не только с ионами осадителя, но и с другими ионами, присутствующими в растворе. Хорошо известно, например, что многие мало растворимые гидроокиси металлов растворяются в аммиаке с образованием комплексных аммиакатов:

$$AgOH + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+ + OH^-.$$

Увеличение растворимости в этом случае связано с соединением ионов серебра с аммиаком по уравнению

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+,$$

$$\frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = K = 7 \cdot 10^{-8}. \qquad (19)$$

[1] G. Forbes, H. Cole, J. Am. Ch. Soc. **43**, 2427 (1921).
[2] J. Kendall, C. Sloan, J. Am. Ch. Soc. **47**, 2306 (1925).

Константа К называется константой диссоциации комплекса или константой неустойчивости комплекса. Величина, обратная этой константе, показывает прочность комплекса.

Образование комплекса $Ag(NH_3)_2^+$ приводит к тому, что растворимость всех мало растворимых солей серебра в присутствии аммиака увеличивается. Вычислим, например, чему равна растворимость AgBr в 1 *N* растворе $NH_4OH$, если принять, что после достижения равновесия $[NH_3] = 1$:

$$[Ag^+]\ [Br^-] = 4 \cdot 10^{-13}. \qquad (20)$$

В насыщенном растворе AgBr в $NH_4OH$ общее количество перешедшего в раствор серебра должно быть равно концентрации ионов $[Br^-]$:

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-] = \text{растворимости AgBr в этой среде}. \qquad (21)$$

Из уравнения (19) находим, что

$$\frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 7 \cdot 10^{-8}, \qquad (22)$$

так как $[NH_3]$ по условию равна 1. Тогда

$$[Ag(NH_3)_2^+] = \frac{[Ag^+]}{7 \cdot 10^{-8}}. \qquad (23)$$

Соединяя уравнения (21) и (23), получаем:

$$[Ag^+] + \frac{[Ag^+]}{7 \cdot 10^{-8}} = [Br^-]. \qquad (24)$$

Подставляя это значение $[Br^-]$ в уравнение (20), имеем:

$$[Ag^+]\left\{[Ag^+] + \frac{[Ag^+]}{7 \cdot 10^{-8}}\right\} = 4 \cdot 10^{-13}$$

и

$$[Ag^+] = 1{,}7 \cdot 10^{-10}.$$

Найденное значение $[Ag^+]$ подставляем в уравнения (23) и (24):

$$[Ag(NH_3)_2^+] = \frac{[Ag^+]}{7 \cdot 10^{-8}} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{7 \cdot 10^{-8}} = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$$

$$[Br^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = 2{,}4 \cdot 10^{-3}.$$

Итак, растворимость AgBr, которая в воде равна $6{,}3 \cdot 10^{-6}$, в 1 *N* растворе аммиака возрастает до $2{,}4 \cdot 10^{-3}$.

В аналитических разделениях часто пользуются превращением одного из компонентов в комплексное соединение, в виде которого этот компонент не осаждается применяемым реактивом, в то время как другие компоненты смеси этим реактивом осаждаются. Соответствующие примеры даны в главе, посвященной разделениям (стр. 72).

### Влияние концентрации водородных ионов

Действие кислот на мало растворимые соли сильных кислот и сильных оснований, например на галогениды серебра, не отличается от действия на них всех других электролитов, не имеющих с ними общих ионов (стр. 59). Но на мало растворимые соли слабых кислот сильные кислоты действуют растворяющим образом. Возьмем, например, такую соль, как $CaF_2$:

$$CaF_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2F^-. \qquad (25)$$

Если к суспензии этой соли прилить сильную кислоту, то ионы водорода этой кислоты будут соединяться с фторид-ионами, так как HF — относительно слабая кислота:

$$F^- + H^+ \rightleftarrows HF. \qquad (26)$$

Ионы $F^-$ удаляются из раствора и в результате этого равновесие уравнения (25) должно сдвинуться слева направо.

Между растворимостью подобной соли при данной концентрации водородных ионов, ее произведением растворимости и константой ионизации слабой кислоты, образующей эту соль, существует определенное соотношение. Очевидно, растворяющее действие кислот должно возрастать с увеличением произведения растворимости соли и с уменьшением константы ионизации слабой кислоты. В количественном анализе постоянно приходится считаться с этим растворяющим действием кислот. Все карбонаты, например, растворяются в кислотах, даже сравнительно слабых; большинство малорастворимых фосфатов, арсенатов, хроматов, фторидов, сульфитов, цианидов (за исключением цианида серебра, который является солью не слабой кислоты HCN, а сильной кислоты $H[Ag(CN)_2]$), оксалатов и солей других органических кислот, растворяются в сильных кислотах. Иногда количественное осаждение возможно в слабокислой среде (pH = 4), как, например, осаждение $CaC_2O_4$ и многих фторидов. С другой стороны, $MgNH_4PO_4$ и большинство других фосфатов настолько растворимы при этом pH, что их приходится осаждать из слабощелочной среды.

Растворяющее действие кислот имеет значение даже в случае мало растворимых сульфатов. Хотя $H_2SO_4$ и считают обычно сильным электролитом, вторая стадия ее диссоциации все же не идет до конца и серная кислота имеет меньшую концентрацию водородных ионов в растворе, чем HCl, $HClO_4$ или $HNO_3$ той же концентрации:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^- \text{ (полная диссоциация)},$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-} \text{ (не полная диссоциация)}$$

$$\frac{[H^+]\,[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 3 \cdot 10^{-2}.$$

Эти уравнения показывают, что ионы $SO_4^{2-}$ соединяются с ионами $H^+$, образуя ионы $HSO_4^-$, и, следовательно, удаляются при действии ионов $H^+$ из раствора. Растворимость сульфатов, следовательно, должна возрастать в кислых растворах. Сульфаты бария, свинца и стронция в растворах сильных кислот более растворимы, чем в чистой воде. Ниже приведена растворимость сульфата бария в азотной кислоте[1]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Молярная концентрация $HNO_3$ . | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 2,0 |
| Молярная растворимость $BaSO_4$ при 19° ($\cdot 10^3$) . . . . . | 0,9 | 1,2 | 3,9 | 7,7 | 11,9 |
| Молярная растворимость $BaSO_4$ при 100° ($\cdot 10^3$) . . . . . | 7,7 | — | 26,5 | 41,6 | — |

Несмотря на то что $BaSO_4$ в кислотах сильнее растворяется, чем в нейтральной среде, осаждение его обычно производят в слабокислой среде, чтобы получить осадок, легче фильтруемый. В этом случае растворяющее действие кислой среды компенсируют действием избытка осаждающего иона.

Влияние кислотности на растворимость малорастворимых сульфидов различных металлов имеет особенно большое значение в аналитической химии. Сероводород — очень слабая кислота, диссоциация которой происходит в две стадии:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-, \tag{27}$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}, \tag{28}$$

$$\frac{[H^+]\,[HS^-]}{[H_2S]} = K_1 = 8{,}4 \cdot 10^{-8}, \tag{29}$$

$$\frac{[H^+]\,[S^{2-}]}{[HS^-]} = K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}, \tag{30}$$

Насыщенный раствор сульфида двухвалентного металла в воде не содержит равного количества ионов металла и ионов $S^{2-}$, так как бóльшая часть ионов $S^{2-}$ гидролизуется с образованием $HS^-$ и $H_2S$:

$$MS \longrightarrow M^{2+} + S^{2-},$$

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-,$$

$$(S^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows H_2S + 2OH^-).$$

При осаждении ионов различных металлов сероводородом в кислой среде концентрация ионов $S^{2-}$ в растворе чрезвычайно мала, но все же в присутствии осадка сульфидов она подчинена уравнению

$$[M^{2+}]\,[S^{2-}] = S_{MS}, \tag{31}$$

Умножая уравнение (29) на (30), получаем:

$$\frac{[H^+]^2\,[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1K_2 = 10^{-22}. \tag{32}$$

---

[1] I. Kolthoff, E. Vogelenzang, Z. anal. Ch. **58**, 49 (1919).

Количество перешедшего в раствор сульфида металла, эквивалентное $[M^{2+}]$, находим из уравнений (31) и (32):

$$[M^{2+}] = \frac{S_{MS}}{[S^{2-}]} = \frac{S_{MS}\,[H^+]^2}{10^{-22}\,[H_2S]}. \qquad (33)$$

Растворимость сульфида возрастает пропорционально квадрату концентрации водородных ионов. Если раствор насыщен $H_2S$ при комнатной температуре, $[H_2S]$ — величина постоянная, приблизительно равная 0,1. Следовательно, зная произведение растворимости сульфида, мы можем вычислить растворимость его в насыщенном сероводородном растворе при любой концентрации водородных ионов.

Если металл одновалентен ($Ag^+$, $Tl^+$), а не двухвалентен, мы вместо уравнения (33) получаем несколько отличающееся от него:

$$[M^+] = \sqrt{\frac{S_{MS}\,[H^+]^2}{10^{-22}\,[H_2S]}}. \qquad (34)$$

В табл. 4 приведены произведения растворимости $S_{MS}$ различных сульфидов; $pS_{MS}$ означает логарифм произведения растворимости, взятый с обратным знаком. В четвертой графе таблицы даны значения растворимости сульфидов (эквивалентные концентрации ионов металлов) в растворе, 1*N* по содержанию в нем ионов водорода и насыщенном $H_2S$ (предполагается,

Таблица 4. *Произведения растворимости ($S_{MS}$) различных мало растворимых сульфидов и их логарифмы ($pS_{MS}$), взятые с обратным знаком*

[M] означает растворимость в растворе, содержащем ионы $H^+$ в концентрации, равной 1, и насыщенном сероводородом

| Сульфид металла | $S_{MS}$ | $pS_{MS}$ | [M] |
|---|---|---|---|
| MnS (телесного цвета) | $7{,}0 \cdot 10^{-16}$ | 15,16 | $6{,}3 \cdot 10^{7}$ |
| MnS (зеленый) | $6{,}2 \cdot 10^{-22}$ | 21,21 | $5{,}6 \cdot 10^{3}$ |
| FeS | $3{,}3 \cdot 10^{-19} - 1 \cdot 10^{-18}$ | 18,5—18 | а) $3 \cdot 10^{4}$; б) $9 \cdot 10^{4}$ |
| $Tl_2S$ | $1{,}2 \cdot 10^{-24}$ | 23,92 | $3{,}3 \cdot 10^{-1}$ |
| ZnS | $7 \cdot 10^{-26}$ | 25,16 | $6{,}3 \cdot 10^{-3}$ |
| CoS | $1{,}9 \cdot 10^{-27}$ | 26,72 | $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ |
| NiS | $1{,}1 \cdot 10^{-27}$ | 26,96 | $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ |
| CdS (из $CdCl_2$) | $7{,}1 \cdot 10^{-28}$ | 27,15 | $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ |
| CdS (из $CdSO_4$) | $5{,}1 \cdot 10^{-29}$ | 28,29 | $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| PbS | $3{,}4 \cdot 10^{-28}$ | 27,47 | $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ |
| $Bi_2S_3$ | $1{,}6 \cdot 10^{-72}$ (?) | 71,8(?) | $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ |
| CuS | $3{,}5 \cdot 10^{-42}$ | 41,46 | $3 \cdot 10^{-19}$ |
| $Ag_2S$ | $1 \cdot 10^{-50}$ | 50,00 | $3 \cdot 10^{-14}$ |
| Hg S | $1 \cdot 10^{-47}$ | 47,0 | $0{,}95 \cdot 10^{-12}$ |
| HgS | $3 \cdot 10^{-54}$ | 53,5 | $2{,}7 \cdot 10^{-31}$ |

Примечание: а) после „старения"; б) свежеосажденный. См. I. Kolthoff, F. Griffith, J. Am. Ch. Soc. 60, 2036 (1938).

что между осадком сульфида и раствором установилось равновесие). При пользовании цифрами этой таблицы для расчета условий осаждения сульфидов металлов из разбавленных кислых растворов следует помнить, что скорость осаждения многих сульфидов очень мала. Например, 0,1 *M* раствор $SnSO_4$ в 1*N* соляной кислоте остается прозрачным при насыщении его сероводородом, и все же он будет пересыщенным в отношении ZnS, так как концентрация равновесия отвечает только 0,006 *M* содержанию $Zn^{2+}$ в растворе. Если такому раствору дать постоять в течение месяца, то, в конце концов, из него выпадет осадок ZnS. Если осаждение сульфида началось, то дальше оно идет с большей скоростью, так как выделившийся осадок каталитически ускоряет процесс осаждения (ср. с «последующим осаждением», стр. 121).

### Фракционное осаждение

Если два разных аниона образуют мало растворимые соли с одним и тем же катионом, то при прибавлении осаждающего реактива к раствору, содержащему оба эти аниона, в первую очередь начнет выпадать наименее растворимое соединение. Точно так же если два разных катиона образуют мало растворимые соли с одним и тем же анионом, то при осаждении этих солей из раствора, содержащего оба катиона, в первую очередь начнет выпадать наименее растворимая соль. В практике анализа большое значение имеет определение того, насколько полно выпал в осадок первый ион, прежде чем началось осаждение второго.

Предположим, что мы имеем смесь хлорида и иодида, которую обрабатываем нитратом серебра. Так как AgJ растворим менее, чем AgCl, то он начнет выделяться первым и, когда большая часть иодида будет в осадке, начнется осаждение AgCl. Жидкость над осадком AgJ + AgCl должна быть в равновесии с обеими твердыми фазами, т. е. концентрации ионов в растворе должны удовлетворять следующим уравнениям:

$$[Ag^+]\ [J^-] = S_{AgJ} = 10^{-16}, \tag{35}$$

$$[Ag^+]\ [Cl] = S_{AgCl} = 10^{-10}. \tag{36}$$

Из уравнений (35) и (36) находим, что

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgJ}}{[J^-]} = \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]}. \tag{37}$$

При наличии в осадке обеих труднорастворимых солей серебра, AgJ и AgCl, имеем:

$$\frac{[Cl^-]}{[J^-]} = \frac{S_{AgCl}}{S_{AgJ}} = \frac{10^{-10}}{10^{-16}} = 10^6. \tag{38}$$

Когда $\frac{[Cl^-]}{[J^-]}$ в растворе меньше $10^6$, осадок [AgCl] не может образоваться и при добавлении к раствору нитрата серебра будет выпадать AgJ до тех пор, пока это отношение не станет равным $10^6$. При дальнейшем добавлении $AgNO_3$ будут одновременно выпадать оба осадка AgJ и AgCl, так что отношение $\frac{[Cl^-]}{[J^-]}$ в растворе все время будет оставаться равным $10^6$.

Если мы имеем вначале раствор, 0,01*N* по отношению к KJ и 0,1*N* по отношению к KCl, то при добавлении $AgNO_3$ будет выпадать сначала только AgJ до тех пор, пока концентрация иона $J^-$ в растворе не станет равной $\frac{[Cl^-]}{10^6} = 10^{-7}$. Но эта величина составляет только 0,001% от первоначальной концентрации KJ; следовательно, отделение иодида от хлорида таким способом можно считать количественным и применять его в количественном анализе. Надо только иметь возможность определить момент полного осаждения. В объемном анализе для этого служит в качестве индикатора иод+крахмал. Пока имеются в растворе ионы $J^-$, индикатор окрашивает его в синий цвет; при полном же осаждении AgJ и перед началом осаждения AgCl раствор становится бесцветным. При применении серебряного электрода в потенциометрическом титровании полнота осаждения AgJ определяется резким изменением потенциала электрода. В главе о разделениях (стр. 72) и при обсуждении методов осаждения в объемном анализе (метод Мора, стр. 488) мы встретимся с другими случаями использования фракционного осаждения.

### *ЗАДАЧИ*

1. Произведение растворимости AgCl при комнатной температуре равно $1{,}1 \cdot 10^{-10}$. Чему равна растворимость этой соли: а) в воде; б) в 0,01 *M* растворе NaCl; в) в 0,01 *M* растворе $AgNO_3$?
   *Отв.:* а) $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ *M*; б) $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ *M*; в) $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ *M*.
2. При 100° растворимость AgCl в воде равна 21,1 *мг/л*. Вычислите: а) произведение растворимости AgCl при 100°; б) молярную растворимость этой соли в воде при 100°; в) молярную растворимость ее при той же температуре в 0,01 *M* растворе NaCl.
   *Отв.:* а) $2{,}16 \cdot 10^{-8}$; б) $1{,}47 \cdot 10^{-4}$; в) $2{,}16 \cdot 10^{-6}$.
3. Произведение растворимости $Mg(OH)_2$ равно $1{,}2 \cdot 10^{-11}$. В насыщенном растворе $Mg(OH)_2$ полностью диссоциирована. Вычислите: а) растворимость $Mg(OH)_2$ в воде; б) концентрацию ионов $OH^-$ в насыщенном водном растворе $Mg(OH)_2$; в) концентрацию ионов $Mg^{2+}$ в этом растворе; г) концентрацию ионов $Mg^{2+}$ в насыщенном растворе $Mg(OH)_2$ в 0,01 *N* NaOH; д) растворимость $Mg(OH)_2$ в 0,01 *M* растворе $MgCl_2$.
   *Отв.:* а) $1{,}44 \cdot 10^{-4}$ *M*; б) $2{,}88 \cdot 10^{-4}$; в) $1{,}44 \cdot 10^{-4}$; г) $1{,}2 \cdot 10^{-7}$; д) $1{,}73 \cdot 10^{-5}$ *M*.
4. К раствору смеси $NH_4OH$ и $NH_4Cl$, 0,5 *N* по содержанию первой и 0,5 *N* по содержанию второго, прибавляют раствор $MgCl_2$. Какова должна быть концентрация ионов $Mg^{2+}$ в образующемся растворе в момент появления неисчезающего осадка $Mg(OH)_2$? Константа ионизации аммиака $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.
   *Отв.:* $[Mg^{2+}] = 0{,}12$.

5. Растворимость $AgJO_3$ в 0,5 $M$ растворе $KNO_3$ равна $2{,}67 \cdot 10^{-4}$ $M$ при 25°. К 500 *мл* такого насыщенного раствора прибавлено 0,0005 моля твердого $AgNO_3$. Вычислите конечные концентрации ионов $Ag^+$ и $JO_3^-$ в растворе, количество осажденного $AgJO_3$ и количество $AgJO_3$, оставшегося в растворе.

*Отв.:* $[Ag^+] = 1{,}068 \cdot 10^{-3}$; $[JO_3^-] = 6{,}8 \cdot 10^{-5}$; осаждено 0,0282 *г* $AgJO_3$; осталось в растворе 0,0096 *г*.

6. Вычислите растворимость $CaC_2O_4$ в буферном растворе, имеющем pH = 4. Произведение растворимости $CaC_2O_4$ равно $2{,}0 \cdot 10^{-9}$. Вторая константа ионизации щавелевой кислоты

$$\frac{[H^+]\,[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 6 \cdot 10^{-5}.$$

При решении этой задачи учтите, что

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-].$$

Отв.: $7{,}3 \cdot 10^{-5}$ $M$.

7. Произведение растворимости $AgJO_3$ в чистой воде при комнатной температуре равно $3 \cdot 10^{-8}$, а произведение растворимости AgCl равно $10^{-10}$. К 100 *мл* смеси 0,1 $M$ хлорида и 0,1 $M$ иодата прибавлено 100 *мл* 0,1 $M$ $AgNO_3$. а) Чему равна сумма концентраций хлорида и иодата после добавления $AgNO_3$? б) Чему равны концентрации хлорида и иодата в отдельности? в) Чему равна концентрация хлорида в растворе в тот момент, когда при добавлении $AgNO_3$ происходит отделение $AgJO_3$ от хлоридов в растворе?

*Отв.:* а) $[Cl^-] + [J_3^-] = 0{,}05$; б) $[Cl^-] = 1{,}66 \cdot 10^{-4}$; $[JO_3^-] = 4{,}98 \cdot 10^{-2}$; в) $[Cl^-] = 1{,}67 \cdot 10^{-4}$.

8. Гидроокись металла $M(OH)_2$, являющаяся сильным основанием, имеет произведение растворимости равное $4 \cdot 10^{-15}$. К 0,1 $M$ раствору соли этого металла прибавляют твердый NaOH. Принимая, что объем раствора не изменяется, вычислите pH раствора после осаждения: а) 1% металла; б) 50% металла; в) 99% металла.

*Отв.:* а) 7,30; б) 7,45; в) 8,30.

9. Вычислите растворимость AgCl в растворе, содержащем аммиак в 1 $M$ концентрации и NaCl в 0,1 $M$ концентрации.

$$S_{AgCl} = 10^{-10}; \quad \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 7 \cdot 10^{-8}.$$

*Отв.:* $1{,}21 \cdot 10^{-2}$ $M$.

10. Вычислите растворимость AgBr в 1 $M$ растворе аммиака, насыщенном хлоридом серебра:

$$S_{AgCl} = 10^{-10}; \quad S_{AgBr} = 4{,}0 \cdot 10^{-13}.$$

*Отв.:* $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ $M$.

11. Надо осадить следующие вещества: AgBr, $BaSO_4$, $CaC_2O_4$, $Ba(JO_3)_2$ (иодноватая кислота — сильная кислота), фосфат цинка и аммония, $Mg(OH)_2$, $CaF_2$. В каких случаях можно ожидать количественного выделения осадка в кислой среде?

ГЛАВА VI

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РАЗДЕЛЕНИЯ

## Разделения химическими методами

### Фракционное осаждение

Общая теория фракционного осаждения дана была в предыдущей главе (стр. 69). Там было показано, что если два иона дают мало растворимые соединения с одним и тем же реактивом, то при прибавлении этого реактива к смеси, содержащей оба иона, в первую очередь будет осаждаться то соединение, которое наименее растворимо. Таким образом, можно разделить эти ионы, если произведения растворимости обоих мало растворимых соединений достаточно отличаются друг от друга. Поэтому теоретически можно путем соответствующих вычислений определить: возможно ли количественное разделение данных двух ионов фракционным осаждением, или невозможно. Результаты таких расчетов надо, однако, всегда проверять экспериментально, так как ион, дающий относительно более растворимое соединение, может оказаться с о о с а ж д е н н ы м с менее растворимым соединением (гл. VIII).

Некоторые разделения, основанные на фракционном осаждении и важные с практической точки зрения, мы обсудим более подробно.

### Разделение гидроокисей

Если мало растворимые гидроокиси [или вернее водные окиси, так как содержание воды в них не соответствует точно формулам $M(OH)_2$ и $M(OH)_3$] металлов находятся в равновесии с их раствором, то

$$[M^{2+}]\ [OH^-]^2 = S_{M(OH)_2} \qquad (1)$$

$$[M^{3+}]\ [OH^-]^3 = S_{M(OH)_3}$$

Система, состоящая из гидроокиси металла и раствора соли этого металла, проявляет буферное действие (определение буфера см. на стр. 49). Из уравнения (1) мы видим, что

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{S_{M(OH)_2}}{[M^{2+}]}} \qquad (2)$$

или

$$[H^+] = K_w \sqrt{\frac{[M^{2+}]}{S_{M(OH)_2}}} \qquad (3)$$

Прибавление кислоты или щелочи к системе «ион металла — гидроокись металла» приводит к изменению концентрации ионов металла в растворе и, следовательно, к изменению концентрации водородных ионов. Формула (3) показывает, что в случае двухвалентного металла 100-кратное уменьшение $[M^{2+}]$ соответствует 10-кратному уменьшению концентрации водородных ионов. Если известно произведение растворимости гидроокиси, мы можем вычислить, пользуясь той же формулой (3), какая часть ионов металла останется в растворе при данном pH и при каком pH осаждение гидроокиси можно считать количественным.

В табл. 5 приведены значения pH, при которых осаждаются различные гидроокиси [1].

Пользоваться цифрами этой таблицы при количественных разделениях металлов в виде их гидроокисей надо с очень большой осторожностью. Прежде всего, самые цифры не очень точны. Найдено [2], например, что $Zn(OH)_2$ начинает осаждаться при pH, равном 5,80, если осаждение производится из 0,25*M* раствора $ZnSO_4$, при pH, равном 6,17, если осаждение производится из 0,05*M* раствора $ZnSO_4$, и при pH, равном 6,5, если раствор $ZnSO_4$ в начале осаждения имеет концентрацию 0,01*M*. Таким образом, осаждение ни в коем случае нельзя считать полным при pH = 6, как это указано в табл. 5.

Таблица 5. *Значения pH, при которых происходит осаждение различных гидроокисей*

| pH | Гидроокиси |
|---|---|
| 11 | Mg |
| 9 | $Ag^{V}$ $Mn^{II}$, La, $Hg^{II}$ |
| 8 | $Ce^{III}$, Co, Ni, Cd, Pr, Nd, U |
| 7 | Sm, $Fe^{II}$(?), Pb (?) |
| 6 | Zn, Be, $Cu^{II}$, $Cr^{III}$ |
| 5 | Al |
| 4 | $U^{IV}$, Th |
| 3 | $Sn^{II}$, $Fe^{III}$, Zr |

Результаты исследований других авторов [3] также не соответствуют данным табл. 5. В этих исследованиях авторы определяли при помощи стеклянного электрода pH начала осаждения гидроокисей редких земель, когда к 0,01 *M* раствором сульфатов этих металлов прибавляли при 25° 0,1 *N* раствор NaOH. Они нашли для $La^{3+}$ 7,61 (8,03, если осаждали $LaCl_3$), для $Ce^{4+}$ 7,07, для $Nd^{3+}$ 6,73 (7,40, если осаждали $NdCl_3$), для $Pr^{3+}$ 6,98, для $Yb^{3+}$ 6,16, для $Th^{4+}$ 3,91 и для $Ce^{4+}$ 2,7.

Затем величина pH зависит от того, какие анионы присутствуют в растворе. Если к раствору ионов металла прибавить едкую щелочь, то выделяющаяся гидроокись не будет чистой; она всегда захватит с собой то или иное количество анионов из раствора. Это соосаждение можно объяснить адсорбцией анионов гидроокисью или образованием основных солей. Чем больше будет валентность анионов в растворе, тем сильнее у них будет тенденция к соосаждению с осадком гидроокиси. Сульфаты, например, увлекаются осадком значительно больше, чем хлориды. Особенно сильно соосаждаются с осадком ионы органических кислот.

[1] H. Britton, J. Ch. Soc. **125**, 2124 (1927).
[2] I. Kolthoff, T. Kameda, J. Am. Ch. Soc. **53**, 832 (1931).
[3] J. Bowles, H. Patridge, Ind. Eng. Ch., Ana. Ed. **9**, 124 (1937).

Несмотря на все эти затруднения, при точной регулировке pH раствора можно произвести вполне удовлетворительные групповые разделения, как в кислой среде, применяя соответствующий буфер, так и в аммиачной среде.

**Осаждение аммиаком в присутствии аммонийных солей.** Гидроокиси щелочноземельных металлов не осаждаются аммиаком. Не осаждается им и $Mg(OH)_2$, если раствор содержит достаточное количество аммонийных солей. Произведение растворимости $Mg(OH)_2$ равно $10^{-11}$. Следовательно, гидроокись магния не будет осаждаться из растворов, содержащих ионы $Mg^{2+}$ в концентрациях, меньших 0,1 *M* при pH равном 9 или меньшем 9 [* это легко вычислить, пользуясь формулой (3) *]. Гидроокиси меди, цинка, никеля и кобальта осаждаются аммиаком, но растворяются в избытке последнего с образованием комплексных ионов. Гидроокись марганца не осаждается аммиаком, если раствор содержит достаточное количество аммонийных солей (объясняется это так же, как и неосаждение $Mg(OH)_2$ в тех же условиях). Но в щелочной среде ионы марганца легко окисляются кислородом воздуха и потому при стоянии аммиачного раствора начинает выделяться $Mn(OH)_2$. С другой стороны, ионы железа (III), хрома и алюминия количественно осаждаются в этих условиях. При этом разделении рекомендуется прибавление большого количества аммонийных солей, во-первых, потому, что избыток аммонийной соли поддерживает низкое значение величины pH и таким образом уменьшает растворимость $Al(OH)_3$ (стр. 338), во-вторых, потому, что большой избыток аммонийной соли уменьшает соосаждение таких катионов, как ионы кальция, магния, цинка и никеля.

Разделения, производимые добавлением аммиака, с количественной точки зрения встречают некоторые возражения. Осажденные гидроокиси имеют вид студня, их трудно отфильтровать и промыть; они имеют склонность адсорбировать катионы других металлов, находящиеся в растворе. Очень часто и двукратное осаждение не дает чистого осадка и вся процедура требует значительного времени, так как фильтрование и промывание происходят очень медленно. Несмотря на все эти недостатки метода, применение аммиака для разделений имеет очень большое практическое значение (стр. 769).

**Осаждение из кислого раствора при контролируемой величине pH.** Путем правильной и точной установки pH раствора можно отделить $Fe^{III}$, Al и Cr от Zn, Mn, Ni, Co и щелочноземельных металлов. Эта установка pH раствора достигается прибавлением к нему соответствующей буферной смеси. Очень легко произвести количественное осаждение железа так, чтобы цинк, марганец и т. п. остались в растворе, потому что Fe количественно выделяется при pH, равном 3. Значительно труднее найти pH, при котором количественно выделились бы алюминий и трехвалентный хром, а другие металлы остались бы неосажденными. В литературе описаны различные методы отделения

трехвалентных ионов от двухвалентных в кислой среде. Из них наибольшее распространение имеет ацетатный метод.

**Ацетатный метод.** В этом методе требуемая кислотность среды (ее pH) устанавливается прибавлением буферной смеси «уксусная кислота — ацетат аммония». Метод этот, в общем, не дает очень хороших результатов, так как невозможно полное выделение алюминия и хрома без частичного осаждения цинка и других металлов. Последние частью сами осаждаются в виде основных ацетатов, частью соосаждаются с основными ацетатами трехвалентных металлов. Для получения количественного разделения требуется поэтому переосаждение осадка, иногда многократное.

Вместо «уксусной кислоты — ацетата» применяются и другие буферные смеси. Муравьиная кислота имеет константу ионизации, в десять раз превышающую константу ионизации уксусной кислоты; поэтому, применяя буферную смесь «муравьиная кислота — муравьинокислая соль», можно производить осаждение при меньшей величине pH. Однако ни эта смесь, ни смесь янтарной кислоты с ее солью не дают результатов, одинаково удовлетворительных во всех случаях. Было найдено [1], что наилучшей буферной смесью является «бензойная кислота — бензоат аммония», дающая очень хорошие результаты. При применении этой смеси железо, алюминий и хром количественно осаждаются (pH = 3,8), а двухвалентные металлы остаются в растворе. Даже соосаждение последних очень мало, если все условия осаждения соблюдаются.

Существует еще целый ряд методов осаждения трехвалентных металлов, в которых pH среды устанавливается добавлением соответствующих реактивов. Можно, например, прибавить к раствору суспензию мало растворимой гидроокиси металла, которая, как мы видели, с ионами этого металла, переходящими в раствор, образует буфер. Для этой цели служат суспензии ZnO, MgO, HgO. Применяются также карбонаты кальция, бария, кадмия и свинца.

Для той же цели (осаждения трехвалентных металлов в присутствии двухвалентных) могут служить слабые органические основания, например анилин, пиридин [2], гексаметилентетрамин [3] и фенилгидразин, хотя большого применения они не имеют.

Другой метод установки требуемого pH раствора состоит в добавлении к нему реактива или смеси реактивов, удаляющих ионы водорода. Если, например, кипятить раствор соли алюминия с $NaNO_2$, то ионы водорода, образующиеся при ги-

[1] I. Kolthoff, V. Stenger, B. Moskowitz, J. Am. Ch. Soc. **56**, 812 (1934).

[2] E. Ostroumow, Z. anal. Ch. **106**, 170, 244 (1936); Ann. ch. anal. ch. appl. **20**, 9 (1938); J. Lingane, H. Kerlinger, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **13**, 77 (1941).

[3] См. A. Ismail, H. Harwood. Analyst **62**, 185 (1937); T. Akiyama; J. Pharm. Soc. Japan **56**, 893 (1936); **57**, 19 (1937).

дролизе соли алюминия, будут реагировать с нитрит-ионами с образованием $HNO_2$, разлагающейся и улетучивающейся при кипячении; в результате этого произойдет осаждение $Al(OH)_3$:

$$AlCl_3 + 3NaNO_2 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3NaCl + 3HNO_2 \uparrow .$$

Подобным же образом действуют $Na_2S_2O_3$ и KCNO:

$$Na_2S_2O_3 + 2H^+ \rightarrow H_2O + S + SO_2 \uparrow + 2Na^+,$$

$$KCNO + H^+ \rightarrow K^+ + HCNO \uparrow .$$

Для удаления водородных ионов применяют также и смеси солей, например смесь иодида калия и иодата калия, бромида и иодата, бромида и бромата:

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O,$$

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O.$$

Эти смеси оказались очень полезными для многих разделений [1]. Об использовании различной кислотности среды для разделения сульфидов см. на стр. 67 [2].

### Отделения путем образования комплексных ионов

Осаждение многих ионов можно предупредить превращением их в устойчивые комплексные ионы. Этим часто пользуются при разделениях. Например гидроокиси меди, цинка, кадмия, никеля, кобальта и серебра растворяются в избытке аммиака с образованием комплексных аммиакатов:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+,$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{2+}.$$

Серебряно-аммиачный комплекс применяется при осаждении AgJ в присутствии хлоридов. Отношения между константой устойчивости этого комплекса и произведениями растворимости AgJ и AgCl таковы, что весь иодид этим комплексом осаждается, а хлорид остается в растворе (стр. 69).

Подобное же применение комплексообразования мы находим при отделении Fe от Al. Большинство органических кислот, содержащих гидроксильные группы, а также многоатомные спирты, образуют с двухвалентными и трехвалентными катионами комплексы и предупреждают таким образом осаждение этих ионов в виде гидроокисей. Если мы прибавим к раствору

---

[1] L. Moser, W. Maxymowicz, Z. anal Ch. **67**, 248 (1925).

[2]* Более подробно об этом, как и об осаждении гидроокисей и основных солей регулированием концентрации водородных ионов, см.: В. Гиллебранд, Г. Лендель, loc. cit. стр. 74—110*.

солей железа, алюминия (и двухвалентных металлов) соль винной, лимонной или салициловой кислот, то — при добавлении к полученному раствору щелочи — гидроокиси этих металлов не выпадут. Fe может быть затем осаждено $(NH_4)_2S$ (FeS — исключительно мало растворимое соединение, см. табл. 4 на стр. 68), а алюминий останется в растворе, так как он не образует сульфида.

Другое применение комплексообразования мы видим в отделении Ca от относительно больших количеств Mg осаждением первого в виде оксалата. $MgC_2O_4$ сравнительно мало растворим, но растворимость его значительно возрастает в присутствии избытка $(NH_4)_2C_2O_4$ вследствие образования комплексных ионов. Поэтому при отделении Ca от Mg осаждением первого в виде оксалата всегда прибавляют большой избыток $(NH_4)_2C_2O_4$, удерживающий магний в растворе (стр. 372).

Образование комплексов используют и в объемном анализе. Ионы железа, например, действуют как окислитель. Если эти ионы превратить в комплексные ионы, окисляющее действие их понижается. Это достигается прибавлением к раствору фторида, фосфата или пирофосфата. Желтый цвет раствора при этом исчезает, так как комплексные ионы железа с перечисленными анионами бесцветны.

Ионы $Fe^{3+}$ и ионы $Cu^{2+}$ количественно реагируют с иодидом калия, выделяя эквивалентное им количество иода:

$$2Fe^{3+} + 2J^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + J_2,$$

$$2Cu^{2+} + 4J^- \rightleftarrows 2CuJ + J_2.$$

Весь выделившийся иод в обеих реакциях можно оттитровать. При добавлении достаточного количества пирофосфата и кислоты или фторида и HF одна только медь будет реагировать с выделением иода, и ее, следовательно, можно определить титрованием в присутствии комплекса железа.

### Отделение путем окисления или восстановления одного из компонентов смеси

Существует ряд разделений, основанных на том, что многие элементы могут быть в различных степенях окисления. Можно, например, окислить трехвалентный хром до шестивалентного (хромата): тогда он не будет осаждаться аммиаком. Медь можно восстановить до одновалентной и осадить в виде CuCNS; так достигается прекрасное отделение меди от железа.

Железо и алюминий можно разделить, восстанавливая Fe до двухвалентного состояния. $Fe(OH)_2$ является более сильным основанием, чем $Fe(OH)_3$, и потому она не осаждается, если pH раствора меньше 6. При добавлении $Na_2S_2O_3$ к раствору,

содержащему Fe и Al, и кипячении железо восстанавливается до двухвалентного, а алюминий количественно осаждается:

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-,$$

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2 + S + H_2O.$$

Осадок, состоящий из смеси гидроокиси алюминия и серы, можно легко отфильтровать и промыть и затем прокалить до образования $Al_2O_3$.

Для отделения Co от Ni часто пользуются тем, что эти элементы образуют растворимые комплексы с избытком KCN. Но комплекс кобальта (II) легко окисляется до соответствующего комплекса кобальта (III), настолько устойчивого, что он не реагирует с обычными реактивами на кобальт, а комплекс никеля остается без изменений и никель из него может быть осажден различными реактивами.

### Органические осаждающие реактивы [1]

В настоящее время известно большое число органических реактивов, образующихся с неорганическими ионами или соединениями мало растворимые вещества, в которых металл находится не в ионном состоянии, а связан ковалентными силами. Эти вещества называют координационными соединениями. Обычно они отличаются слабой растворимостью в воде и интенсивной окраской. В органических растворителях они, как правило, растворяются лучше, чем в воде.

Такими координационными соединениями часто пользуются в весовом и колориметрическом анализах, реже в объемном анализе.

Преимуществом этих соединений, помимо слабой растворимости в водной среде, является их обычно высокий молекулярный вес; малое количество определяемого иона поэтому дает относительно большое количество осадка. Большое число аналитических работ, опубликованных в течение последних лет, посвящено описанию и изучению новых органических реактивов. И до сих пор еще остается достаточно широкое поле для исследования, так как одной из главных целей исследовательских работ по аналитической химии является нахождение специфического реактива для каждого элемента, т. е. такого реактива, которым можно определить каждый элемент в присутствии всех остальных. Для некоторых элементов мы приблизи-

[1] Общие обзоры применения органических реактивов для открытия и количественного определения (весового, объемного и колориметрического) неорганических соединений и ионов даны в следующих руководствах:

*Ф. Файгль, Капельный анализ, М. 1937 (последнее американское издание 1944 г.).

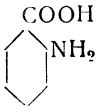
Л. М. Кульберг, Синтезы органических реактивов для неорганического анализа, М. — Л. 1947 *.

лись к этому идеалу, но обычно органические реактивы реагируют с группой катионов: их называют поэтому групповыми реактивами и применяют для разделения элементов по группам.

В некоторых случаях отдельные элементы, реагирующие с таким групповым реактивом, можно удержать в растворе, связывая их в комплексы, и таким образом произвести более специфичные разделения.

Ниже мы опишем основные свойства важнейших органических реактивов.

**Антраниловая кислота**



Раствор натриевой соли антраниловой кислоты осаждает цинк, кобальт, никель, кадмий, медь, свинец и двухвалентную ртуть [1] из нейтральных и слабокислых растворов. Получающиеся кристаллические осадки могут быть легко отфильтрованы и взвешены после высушивания при 105—110°. Можно также определять антраниловую кислоту в этих осадках объемным путем, обрабатывая осадки кислой бромид-броматной смесью. Избыток брома определяют обратным титрованием тиосульфатом после добавления KJ. Одна молекула антраниловой кислоты реагирует с шестью атомами брома.

**Бензидин**

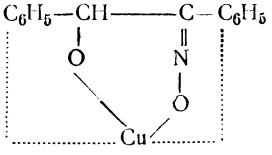


Хлорид бензидина образует с сульфатами белый кристаллический осадок. Осадок можно взвесить или оттитровать раствором NaOH известной нормальности с фенолфталеином в качестве индикатора. Выделяющийся бензидин слегка растворим, но является таким слабым основанием, что его насыщенный раствор не окрашивает фенолфталеин в розовый цвет.

**Бензоиноксим (купрон)**

$$C_6H_5CH(OH)—C(=NOH)—C_6H_5$$

Все ацилоиноксимы (*т. е. соединения с общей формулой $RCH(OH)C(NOH)R$*) являются специфическими реактивами на медь. [2] Бензоиноксим дает с медью зеленое малорастворимое соединение:



(пунктир означает ковалентную связь)

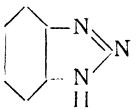
[1] H. Funk. M. Ditt, Z. anal. Ch. **91**, 332 (1933); **93**, 241 (1933); **96**, 385 (1934).

[2] F. Feigl, B. **56**, 2083 (1923); Mikroch. **1**, 76 (1923).

Осаждение производят в аммиачном растворе. Ионы, осаждаемые аммиаком, удерживают в растворе добавлением тартрата натрия и калия. Рекомендуют[1] применение салицилальдоксима вместо α-бензоиноксима. Можно[2] пользоваться α-бензоиноксимом и при определении молибдена (стр. 758).

В соответствующих условиях салицилальдоксим количественно осаждает висмут и цинк[3].

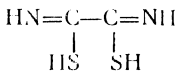
**Бензотриазол**



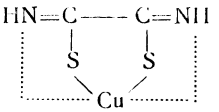
Это вещество было предложено[4] для осаждения Cu из среды, содержащей тартрат и ацетат аммония (pH от 7,0 до 8,5). Но Ag, Ni, Cd, Zn, Co и $Fe^{II}$ также осаждаются этим реактивом.

**Гексанитродифениламин (см. Дипикриламин)**

**Гидрорубеановая кислота**



Алкогольным раствором гидрорубеановой кислоты можно количественно осадить медь, никель и кобальт[5] из аммиачного или слабокислого раствора. Осадок, содержащий медь, имеет черный цвет и обладает следующим строением:



Осадок никеля — синий или сине-фиолетовый; кобальт дает коричневый аморфный осадок. Все эти осадки чрезвычайно мало растворимы.

**Гидрохинон**



Гидрохинон в горячем кислом растворе восстанавливает Au и количественно осаждает его в виде металла[6]. Pt и Pd не мешают определению.

---

[1] F. Ephraim B 61, 1210 1215 (1931); W. Reif. Mikroch. 9, 224 (1931), микроопределение Pd см. в статье: H. Holzer Z. anal. Ch. 95, 392 (1933).

[2] H. Knowles, Bur. Standard J. Research 9 (1932).

[3] L. Flagg, N. Furman, Ind Ch., Anal. Ed. 10, 663 (1940).

[4] J. Curtis, Ind Eng. Ch., Anal Ed. 13, 349 (1941).

[5] P Ray, P. Ray, J. Indian Ch. Soc. 3, 118 (1926); Ray. H. Dhar, loc. cit. 5, 497 (1928); P. Ray, Z. anal. Ch. 78, 94 (1929).

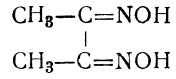
[6] F. Beamish, J. Russel, J. Seath, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 9, 174 (1937).

### Диацетилдиоксим (см. Диметилглиоксим)

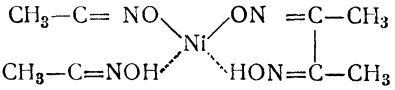
### 5,7-Дибромоксихинолин

Этот реактив осаждает Cu и $Fe^{III}$ из минеральнокислого раствора [1].

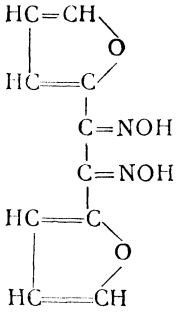
### Диметилглиоксим (диацетилдиоксим)



Этот реактив впервые был синтезирован Чугаевым, предложившим его для качественного открытия никеля. Через 2 года после этого О. Брунк применил его для количественного определения никеля в стали [2]. С никелем диметилглиоксим дает яркокрасный осадок:



Если осаждение производится при pH $< 5$, то единственным элементом, который может также выпасть в осадок при действии реактива, является палладий. Сам реактив мало растворим в воде, и его применяют обычно в виде 1—2%-ного раствора в спирте. Если к водному раствору соли никеля прибавить большой избыток реактива, то последний может частично выпасть в осадок вместе с соединением никеля. В качестве реактива на Ni и Pd рекомендовали также метилбензоилглиоксим [3], Соуль [4] предлагает α-фурилдиоксим вместо диметилглиоксима:



Он имеет два преимущества перед диметилглиоксимом: α-фурилдиоксим более растворим и его соединение с Ni содержит только 11,81% Ni (соединение Ni с диметилглиоксимом содержит 20,31% металла).

### Дипикриламин (гексанитродифениламин)

Магниевая или натриевая соль этого реактива образует мало растворимый красный кристаллический осадок с растворами солей калия. Этот осадок используют для весового и для колориметрического определения калия [5].

---

[1] L. Haase, Z. anal. Ch. **78**, 113 (1929); R. Berg, H. Kustenmacher, Z. anorg. Ch. 201, 215 (1932).

[2] L. Tschugaeff, B. **38**, 2520 (1905); O. Brunck, Z. angew. Ch. **20**, 834 (1907).

[3] J. Hanus, A. Jélek, J. Lucas, Ch. News **131**, 401 (1925); H. Holzer, Z. anal. Ch. 95, 392 (1933).

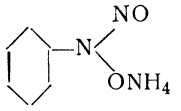
[4] B. Soule, J. Am. Ch. (Soc. **47**, 981 (1925); об α-бензилдиоксиме см. F. Atack, Ch.-Ztg. **37**, 773 (1913); Analyst 38, 316 (1913).

[5] I. Kolthoff, G. Bendix, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **11**, 94 (1939).

**Дифенилендо-анило-гидро-триазол (см. Нитрон)**

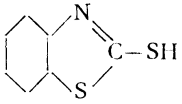
**Купрон (см. Бензоиноксим)**

**Купферрон (нитрозофенилгидроксиламина $NH_4^+$-соль)**



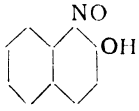
Этот реактив был впервые предложен [1] для отделения Cu от Fe. Он дает мало растворимые соли со многими ионами металлов, в которых металл становится вместо группы аммония. Осадки нельзя взвешивать непосредственно; их прокаливают до окисей металлов. Это — очень ценный реактив в количественном анализе, так как осаждение им можно производить в сильнокислом растворе. Он дает полное отделение Fe, V, Zr, Ti, Sn, Nb и Ta от Al, Be, P, Mn, Ni и $U^{VI}$. Подробности применения этого реактива читатель найдет в соответствующем разделе книги Гиллебранда и Ленделя [2] и в монографии Смита [3].

**Меркаптобензотиазол**

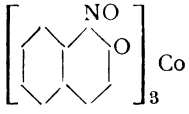


Меркаптобензотиазол образует нерастворимые осадки с солями меди, висмута, свинца, ртути, серебра, золота и таллия. Кадмий осаждается в аммиачной среде, образуя желтый осадок. Реактив можно применять для отделения Cu от Cd, так как Cu осаждается в кислой среде [4].

**α-Нитрозо-β-нафтол**



Этот реактив осаждает из слабокислых растворов следующие элементы: Cu, U, Cr, Zr, Ti, V, Sn, W, Pd, Fe и Co. Все эти металлы можно количественно отделить [5] α-нитрозо-β-нафтолом от Sb, Al, Mn, Ni, Zn, Mg, Ca, Ba и Sr. Кобальт окисляется этим реактивом до трехвалентного и осаждается в виде



Важнейшим применением α-нитрозо-β-нафтола является определение Co в присутствии большого количества Ni. Раствор реактива в 50%-ной уксусной кислоте приливают к раствору солей никеля и кобальта, подкисленному HCl. Осадок после промывания сжигают, прокаливают на воздухе и взвешивают в виде $Co_3O_4$ или, лучше, восстанавливают до металлического кобальта водородом.

---

[1] O. Baudisch, Ch. Ztg. **33**, 1298 (1909).

[2]* В. Гиллебранд, Г. Лендель, loc. cit., стр. 131*.

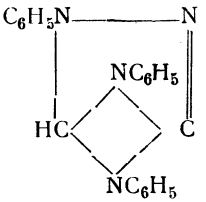
[3] G. Smith, Cupferron and Neo-Cupferron, Columbus, Ohio, 1938.

[4] G. Spacu, M. Kurâs, Z. anal. Ch. **102**, 24, 108 (1935).

[5] G. Knorre, Z. angew. Ch. **17**, 677 (1904); об отделении Pd от Pt см. W. Schmidt, Z. anorg. allg. Ch. **80**, 335 (1913); F. Krauss, H. Dencke, Z. anal. Ch. **67**, 86 (1925); C. Mayr, Z. anal. Ch. **98**, 402 (1934).

**Нитрозофенилгидроксиламина $NH_4^+$-соль (см. Купферрон)**

**Нитрон (дифенилендо-анило-гидротриазол)**



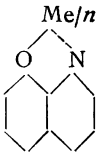
Этот реактив является сильным основанием; он осаждает нитраты в виде мало растворимого кристаллического нитрата нитрона [1] $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$. Растворимость последнего в очень разбавленной $H_2SO_4$ при 20° равна 10 *мг* соли в 100 *мл* насыщенного раствора, что отвечает 1,7 *мг* $HNO_3$. Нитрон применяют в виде 10%-ного раствора в 5%-ной уксусной кислоте. Осаждение производят из растворов, слегка подкисленных $H_2SO_4$.

Следующие кислоты образуют также мало растворимые соли с нитроном и, следовательно, мешают определению нитратов: $HClO_4$, HJ, HCNS, $H_2CrO_4$, $HClO_3$, $HNO_2$ и HBr.

**8-Оксихинолин (оксин)**



Оксин был предложен впервые как реактив для количественного анализа Бергом [2]. Оксин широко применяют для определения и разделения различных металлов. Он образует с металлами соединения, в которых водород гидроксильной группы замещен на один эквивалент металла.



Me/*n* означает эквивалент металла. Cu, Bi, Cd, Al, $Fe^{III}$, Ni, Co, Zn, Mn, Ti и Th количественно осаждаются из горячего уксуснокислого содержащего ацетат раствора. Mg осаждается из аммиачного раствора (большие количества Ca при этом мешают осаждению). Алюминий может быть количественно отделен от Mg и Be осаждением в уксуснокислой среде, содержащей ацетат. Некоторые металлы (*Cu, Cd, Zn, Mg*) количественно осаждаются также из щелочной среды (NaOH) в присутствии тартрата натрия, который служит для предупреждения осаждения гидроокисей.

Оксихинолаты металлов можно взвешивать после высушивания. Прокаливание до окисей металлов иногда не дает хороших результатов, так как во время прокаливания может произойти улетучивание оксихинолята; для предупреждения этого перед прокаливанием прибавляют к осадку щавелевую кислоту. Малые количества металлов лучше определять объемным путем — титрованием смесью бромида и бромата калия (стр. 606 и 659) [3].

В табл. 6 дана сводка применения оксина для определения различных элементов.

---

[1] M. Busch, B. **38**, 861 (1905); A. Gutbier, Z. angew. Ch. **18**, **494** (1905).

[2] R. Berg, Z. anal. Ch. **70**, 341; **71**, 23, 171, 321, 369 (1927); **72**, 177 (1927); **76**, 191 (1929).

[3] Подробно о применении 8-оксихинолина см. в книге Ф. Берг, Применение оксихинолина в аналитической химии. М. 1937*.

Таблица 6. *Оксихинолаты различных металлов*

| Металл | Формула оксихинолята | Температура высушивания соли, при которой она не разлагается °С | Границы pH, в которых происходит полное осаждение [1] | Литературные источники |
|---|---|---|---|---|
| Алюминий | $Al(C_9H_6ON)_3$ | 100—160 | 4,2—9,8 (* не осаждается при pH ⩽ 2,8 и ⩾ 12,3*) | R. Berg, Z. anal. Ch. **71**, 369 (1927); J. Kolthoff, E. Sandell, J. Am. Ch. Soc. **50**, 1900 (1928); G. Lundell, H. Knowles, Nat. Bur. Standards, J. Reasarch **3**, 91 (1929); R. Lang, J. Reifer, Z. anal. Ch. **93**, 162 (1933); T. Heczko, Ch.-Ztg. **58**, 1052 (1934); R. Chirnside, C. Pritchard, H. Rooksby. Analyst **66**, 339 (1941) |
| Ванадий | Неопределенный состав | | Уксусная кислота — ацетат | A. Jilek, V. Vicovsky, Collection, Czech. Ch. Commun. **4**, I (1932); R. Montequi, M. Callego, Anales Soc. espan. fis. quim. **32**, 134 (1934), С. Цинберг, Зав. Лаб. **2**. 18 (1934)* |
| | $*V_2O_3(C_9H_6NO)_4$ | 120 | | |
| Висмут | $Bi(C_9H_6ON)_3 \cdot H_2O$ | 100 | 4,8—10,5 (* не осаждается при pH ⩽ 3,5 и ⩾ 12,9*) | R. Berg, Z. anal. Ch. **72**, 177 (1927) |
| | $Bi(C_9H_6ON)_3$ | 130—140 | | |
| Вольфрам | $WO_2(C_9H_6ON)_2$ | 120 | 5,0—5,7 | S. Halberstadt, Z. anal. Ch. **92**, 86 (1932); J. Merz, Svensk. Kem. Tid. **53**, 400 (1941) |
| Галлий | $Ca(C_9H_6ON)_3$ | 110—150 | ~6—8 | W. Geilmann, F, Wrigge, Z. anorg. allg. Ch. **209**, 129 (1932) |
| Железо | $Fe(C_9H_6ON)_3$ | 100—160 | 2,8—~12 (* не осаждается при pH ⩽ 2,4 *) | R. Berg, Z. anal. Ch. **76**, 161 (1927); H. Moyer, W. Remington, Jnd. Eng. Ch., Anal. Ed. **10**, 212 (1938) (отделение от Al в растворе тартрата) |
| Индий | $Jn(C_9H_6ON)_3$ | 120 | Уксусная кислота — ацетат | См. Галлий |
| Кадмий | $Cd(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ | Комнатная | 5,4—>13 (* не осаждается при pH ⩽ 4,0 *) | R. Berg, Z. anal. Ch. **71**, 321 (1927) |
| | $Cd(C_9H_6ON)_2$ | 130 | | |

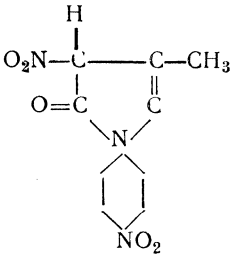
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Кальций** | ***$Ca(C_9H_6ON)_2$*** | | 9,2—>13 (* не осаждается при pH ⩽ 6,1) | **Р. Берг, Применение оксихинолина в аналитической химии, стр. 50, М. 1937.*** |
| Кобальт | $Co(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ | Комнатная | 4,2—11,6 | R. Berg, Z. anal. Ch. **76**, 195 (1929) |
| | $Co(C_9H_6ON)_2$ | 130 | 4,3—14,5 (F. и W.) (* не осаждается при pH ⩽ 2,8 *) | |
| Магний | $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ | 105 | 8,2—>13 | R. Berg, Z. anal. Ch. 71, **23**, 122 (1927); H. Moyer, W. Remington, jnd. Eng. Ch., Anal. Ed. **10**, 212 (1938); J. Redmond, H. Bright, Bur. Standards Research **6**, 113 (1931); Redmond, ibid. **10**, 823(1933). |
| | $Mg(C_9H_6ON)_2$ | 135 | 9,4—12,7 (F. и W.) (* не осаждается при pH ⩽ 6,7*) | |
| Марганец | $Mn(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ | Комнатная | 5,9—10,0 | R. Berg, Z. anal. Ch. **76**, 195 (1929) |
| | $Mn(C_9H_6ON)_2$ | 110 | (* не осаждается при pH ⩽ 4,3 *) | |
| Медь | $Cu(C_9H_6ON)_2$ | 110 | 2,7—>13 5,3—14,6 (F. и W.) (* не осаждается при pH ⩽ 2,2 *) | R. Berg, Z. anal. Ch. **70**, 341 (1927) |
| Молибден | $MoO_2(C_9H_6ON)_2$ | 130 | 3,6—7,3 (F. и W.) | G. Balanescu, Ann. ch. anal. appl. [2], **12** 259 (1930); Z. anal. Ch. **83**, 470 (1931) |
| Никель | $Ni(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ | Комнатная | 4,6—10,0 | R. Berg, Z. anal. Ch. **76**, 195 (1929) |
| | $Ni(C_9H_6ON)_2$ | 130 | 4,3—14,6 (F. и W.) (* не осаждается при pH ⩽ 2,8*) | |
| Ниобий (колумбий) | Неопределенный состав | | Приблизит. нейтральный оксалатно-ацетатный раствор | P. Süe, C.r. **196** 1022 (1933) |
| Палладий | $Pd(C_9H_6ON)_2$ | 110 | Разбавл. HCl раствор | Treadwell, Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse, S. 61 |

[1] Значения pH, у которых стоят в скобках буквы (F. и W.) и (F.), взяты соответственно у Флека и Уорда (H. Fleck, A. Ward, Analyst **58**, 3888 (1933)] и у Флека [H. Fleck, Analyst **62**, 378 (1937)], все остальные значения pH — у Гото [Goto. J., Ch. Soc. Japan **54**, 725 (1933); **56**, 314 (1935)].

*Продолжение*

| Металл | Формула оксихинолята | Температура высушивания соли, при которой она не разлагается °С | Границы pH, в которых происходит полное осаждение | Литературные источники |
|---|---|---|---|---|
| Свинец | *$Pb(C_9H_6NO)_2$* | 105 | 8,4—12,3 (* не осаждается при pH $\leqslant$ 4,8*) | V. Marsson, L. Hoose, Ch.-Ztg. **52**, 993 (1928)* |
| Сурьма | $Sb(C_9H_6ON)_3$ $SbO \cdot C_9H_6ON \cdot (C_9H_7ON)_2$ | 110 | $\sim$ 6 Тартратный раствор | T. Pirtea, Z. anal. Ch. **118**, 26 (1939) |
| Титан | $TiO(C_9H_6ON)_2$ | 110 | 4,8—8,6 (* не осаждается при pH $\leqslant$ 3,5 и $\geqslant$ 12,0 *) | R. Berg, M. Teitelbaum, Z. anal. Ch. **81**, 1 (1930) |
| Торий | $Th(C_9H_6ON)_4 \cdot (C_9H_7ON)$ | 110 | 4,4—8,8 (* не осаждается при pH $\leqslant$ 3,7 и $\geqslant$ 12,5*) | F. Frere, J. Am. Ch. Soc. **55**, 4362 (1933). F. Hecht, W. Ehrmann, Z. anal. Ch. **100**, 98 (1935) |
| Уран | $UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot (C_9H_7ON)$ | 110 | 4,1—8,8 5,7—9,8 (F. и W.) (* не осаждается при pH $\leqslant$ 3,1 $\geqslant$ 12,1 *) | F. Hecht, W, Reich-Rohrwig, Monteh. **56—54**, 596 (1929) |
| Хром ($Cr^{III}$) | $Cr(C_9H_6ON)_3$ | 110 | Раствор $NaOH + NH_4C_2H_3O_2$ (осаждение не совсем полное) | E. Taylor-Austin. Analyst **63**, 710 (1938) |
| Церий | $Ce(C_9H_6ON)_3$ | 110 | Аммиачно-тартратный раствор | R. Berg, E. Becker, Z. anal. Ch. **119**, 1 (1940) |
| Цинк | $Zn(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ | 98 | 4,4— $>$ 13 4,6—13,4 (F. и W.) (* не осаждается при pH $\leqslant$ 2,8 *) | R. Berg, Z. anal. Ch. **71**. 171 (1927), H. Moyer, W. Remington, Ind. Eng. Ch.; Anal. Ed. **10**, 212 (1938) |
| | $Zn(C_9H_6ON)_2$ | 110—160 | | P. Süe, G. Wètroff, Bull. Scc. chim. [5]. **2**, 1002 (1935); G. Balanescu, Z. anal. Ch. **101**, 101 (1935) |
| Цирконий | $Zr(C_9H_6ON)_4$ | 140 | Уксуснокислый ацетатный раствор | |

**Пикролоновая кислота**



Пикролоновая кислота образует мало растворимые соли со многими металлами. Этот реактив особенно удобен для определения кальция [1], свинца [2] и тория [3].

**Пиридин**

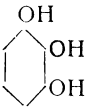


Пиридин образует нерастворимые комплексы с роданидами цинка, марганца, кадмия, никеля, кобальта и меди, имеющие общую формулу

$$M(CNS)_2 \ (C_6H_5N)_2$$

К нейтральному раствору соли определяемого металла прибавляют роданид щелочного металла и несколько миллилитров пиридина. Комплексные соли пиридина образуют кристаллические осадки, легко отделяемые фильтрованием; промывают их водным раствором пиридина [4].

**Пирогаллол**

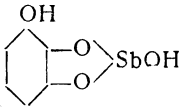


Пирогаллол образует кристаллические, нерастворимые комплексные соли с сурьмой [5] и висмутом [6] и может применяться для количественного определения этих металлов.

---

[1] R. Dworzak, W. Reich-Rohrwig, Z. anal. Ch. **86**, 98 (1931).
[2] F. Hecht, W. Reich-Rohrwig, H. Brantner, loc. cit. 95 (152) (1933).
[3] F. Hecht, W. Ehrmann, loc. cit. **100**, 87 (1935).
[4] G. Spacu, J. Dick, Z. anal. Ch, **71**, 97, 442 (1927); **74**, 188 (1928); **76**, 273 (1929).
* Пиридин может применяться также для отделения железа, алюминия, урана, циркония и титана от марганца, кобальта, никеля, магния, щелочноземельных и щелочных металлов. См.: Э. Остроумов, Зав. Лаб. **4**, 1317 (1935); **6**, 16 (1937) *.
[5] F. Feigl, Z. anal. Ch. **64**, 41 (1924).
[6] F. Feigl, H. Ordelt, loc. cit. **65**, 448 (1924).

Осадок Sb имеет следующий состав:



Висмут образует аналогичное по строению соединение.

### Таннин

Таннин является очень ценным реактивом для разделения некоторых редких элементов. Его применяли для отделения Ta от Nb [1] и обоих этих элементов от Zr, Th и Al [2]. Можно также отделить таннином Ti от Zr [3] и U от Ta, Nb и Ti [4].

Таннин осаждает алюминий из ацетатного раствора, но не осаждает Be; таким образом, можно разделить эти два элемента [5]. Можно также отделить таннином [6] Ga от Zn, Ni, Co, Mn, Cd, Be и Th.

### Тетрафениларсония хлорид

$(C_6H_5)_4AsCl$

Это вещество является реактивом на Hg, Sn, Cd, Zn и некоторые анионы [7].

### Тионалид (тиогликолевой кислоты β-аминонафталид)

$\beta\text{-}C_{10}H_7NHCOCH_2SH$

Тионалид образует мало растворимые соединения с большинством металлов группы сероводорода. Этим пользуются для весового, объемного (иодометрического) колориметрического их определения [8].

Из разбавленных растворов минеральных кислот осаждаются: Cu, Ag, Au, Hg, Sn, As, Sb, Bi, Pt и Pd. Из уксуснокислых или буферных растворов осаждаются также: Cd, Pb, Co, Mn и Tl[I].

Из аммиачных растворов, содержащих цианид и тартрат, осаждается только таллий.

Осадки можно взвешивать непосредственно или же после прокаливания, для чего тионалид предварительно разлагают $HNO_3$ и $H_2SO_4$. Можно применить этот реактив и для объемного определения перечисленных выше металлов. С этой целью можно титровать разбавленные растворы солей металлов

---

[1] A. Powell, W. Schoeller, Analyst **50** 485 (1925). W. Scheoller, loc. cit., **57**, 750 (1932).

[2] W. Schoeller, E. Waterhouse, Analyst, **53**, 515 (1928); W. Schoeller, A. Powell loc. cit. **57**, 550 (1932);

[3] A. Powell, W. Schoeller, Analyst **55**, 605 (1930).

[4] W. Schoeller, H. Webb Analyst **58**, 143 (1933).

[5] L. Moser, M. Niessner, Monatsh. **48**, 113 (1927); L. Moser, J. Singer, loc. cit. **48**, 673 (1927).

[6] L. Moser, A. Brukl, Monatsh. **50**, 657 (910 (1928).

[7] H. Willard, G. Smith, Ind, Eng. Ch. Anal. Ed. **11**, 186, 269 (1939).

[8] R. Berg, W. Roebling, Б. **68**, 403 (1935), см. также R. Berg, Angew. Ch. **23**, 404 (1934); Z. anal. Ch. **109**, 305 (1937); **112**, 161 (1938).

титрованным раствором реактива до тех пор, пока при дальнейшем прибавлении его не прекратится образование осадка. Более точные результаты дает иодометрическое титрование: промытый осадок растворяют в подходящем растворителе и полученный раствор титруют иодом. Группа —SH реактива окисляется иодом до —RS—SR— по уравнению.

$$J_2 + 2RSH \rightarrow RS - SR + 2H^+ + 2J^-.$$

Следы металлов можно также определять колориметрическим и нефелометрическим методами. Для колориметрического определения осадок растворяют в метаноле или ацетоне и обрабатывают фосфоромолибдатом или фосфоровольфраматом, прибавляемым в избытке. Образуется синий раствор, окраску которого сравнивают с окраской, получаемой в стандартном растворе реактива. Для нефелометрического определения сравнивают мутные растворы, образующиеся после добавления реактива, с растворами, получающимися при прибавлении реактива к стандартным растворам металлов.

Из щелочных растворов (0,2 *N* NaOH), содержащих тартрат, осаждаются только следующие металлы: Cu, Ag, Au, Hg, Cd и Tl. Трехвалентное железо не мешает, так как оно образует с тартратом растворимый комплекс, не окисляющий реактива.

Из тартратного раствора в 0,2 *N* $Na_2CO_3$ осаждаются: Au, Tl, Sn, Pb, Sb и Bi.

### Фениларсоновая кислота

$$C_6H_5AsO(OH)_2$$

Этот реактив применяется для определения Zr [1] и Sn [2] (*а также Nb и Ta*). Можно его использовать для определения циркония в сталях [3]. Ti, Cr, Ni, Cu, V, Th и Mo не мешают, но Sn частично осаждается.

н. Пропиларсоновая кислота может быть применена для определения Zr в присутствии многих других элементов, в том числе [4] и Sn. *n*-Гидроксифениларсоновая кислота [5] количественно осаждает Ti и Zr из разбавленных минеральнокислых растворов. Определению мешают Ce, Sn и фосфаты. В присутствии $H_2O_2$ титан не осаждается. Двухзамещенный метиларсенит натрия (арренал) применяют [6] для определения Zr.

### Фенилтиогидантоиновая кислота

$$C_6H_5NC(NH_2)SCH_2COOH$$

Этот реактив был применен для количественного осаждения Co из аммиачного раствора [7]. Выделяющееся соединение содержит большое количество воды и не имеет определенного состава; Co определяется в нем прокаливанием до $Co_3O_4$. Посредством этого реактива можно отделить Co от Al, Cr, V, U, W, Mo, As, Ti, Zn, Mn, Ca и Mg. Никель частично осаждается, но осадок Ni растворяется в концентрированном аммиаке (*Fe тоже частично осаждается; реактив имеет очень неприятный запах*).

---

[1] A. Rice, H. Fogg, C. James, J. Am. Ch. Soc. **48**, 895 (1926).

[2] J. Knapper, K. Craig, G. Chandlee, J. Am. Ch. Soc. **55**, 3945 (1933).

*И. Алимарин, Б. Фрид, Зав. Лаб. **6**, 823 (1937).*

[3] H. Geist, G. Chandlee, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **9**, 169 (1937).

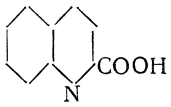
[4] F. Arnold, G. Chandlee, J. Am. Ch. Soc. **57**, 8 (1935).

[5] C. Simpson, G. Chandlee, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **10**, 642 (1938).

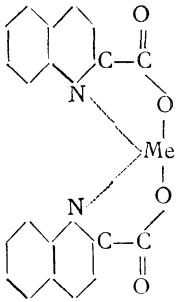
[6] R. Chandelle, Bull. Soc. ch. Belg. **46**, 423 (1937).

[7] H. Willard, D. Hall, J. Am. Ch. Soc. **44**, 2219, 2226, 2237, 2253 (1922).

**Хинальдиновая кислота**



Хинальдиновая кислота[1] количественно осаждает Cu, Cd, Zn, $Fe^{II}$ и $UO_2^{2+}$:



Соли двухвалентного железа дают с реактивом темнокрасный осадок, который при стоянии превращается в изомерное синее соединение. Реакция эта очень чувствительна (менее 0,1 *мг* $Fe^{II}$ в литре); она может применяться для колориметрического определения двухвалентного железа. Соли трехвалентного железа дают аморфный желтый осадок, хорошо растворимый в минеральных кислотах. Медь осаждается из горячих подкисленных растворов; осадок после высушивания при 125° имеет состав $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu \cdot H_2O$ (14,96% меди). Cd, Mn и Co не осаждаются из слабых сернокислых растворов; следовательно, медь можно количественно определить в присутствии этих элементов. В присутствии фосфорной, мышьяковой и мышьяковистой кислот осаждение производят из горячего уксуснокислого раствора. Кадмиевая соль хинальдиновой кислоты растворима в минеральных кислотах; Cd осаждают поэтому из горячего раствора слабой кислоты и нейтрализуют аммиаком или NaOH. После высушивания при 125° осадок не содержит воды.

Цинк количественно осаждается из разбавленного уксуснокислого раствора при комнатной температуре. После высушивания при 125° осадок содержит 1 молекулу воды. Mn, Mg, Ba и Ca не дают осадков в этих условиях, и следовательно, Zn можно количественно отделить от этих элементов. Ионы уранила осаждаются из горячих растворов, содержащих большое количество $NH_4Cl$; осадок прокаливают и взвешивают в виде $U_3O_8$.

Другие металлы, например Hg, Pb, Ag, Ni, Mn, Al и Cr также дают малорастворимые соединения с хинальдиновой кислотой. Последняя, следовательно, является очень неспецифичным реактивом.

## Разделение физическими методами

### Дестилляция или отгонка

Определяемое соединение иногда бывает летучим или же его можно превратить в летучее соединение. Тогда, нагревая анализируемое вещество, можно или поглотить летучее соединение подходящим реактивом и взвесить последний, или опреде-

[1] P. Ray, M. Bose, Z. anal. Ch. **95**, 400 (1934); Mikroch. **17**, 11 (1935); P. Ray, J. Gupta, Mikroch. **17**, 14 (1935).

лить это соединение в дестиллате. Например, нагревая твердое вещество и поглощая выделяющиеся при этом пары воды подходящим поглотителем, можно определить содержание влаги в этом веществе или непосредственно по увеличению в весе поглотителя или косвенно по потере в весе анализируемого вещества (если других летучих веществ оно не содержит).

При прямом определении $CO_2$ газ, выделяющийся при добавлении к навеске кислоты, сначала высушивают, а потом поглощают подходящим щелочным веществом. Сосуд, содержащий это щелочное вещество, взвешивают до и после опыта и по увеличению в весе рассчитывают количество выделившегося $CO_2$. Можно также поглотить выделяющуюся $CO_2$ избытком титрованного раствора $Ba(OH)_2$, а затем оттитровать избыток $Ba(OH)_2$ кислотой. Метод дестилляции находит себе применение и при определении других летучих кислот, например муравьиной кислоты и ее гомологов. При определении аммонийных солей раствор их делают щелочным, добавляя едкий натр, и затем дестиллируют, поглощая выделяющийся аммиак титрованным раствором кислоты (стр. 581). Этот метод применяют для определения азота в органических веществах; при разложении навески органического вещества с $H_2SO_4$ в присутствии катализатора; азот этого органического вещества превращается в $(NH_4)_2SO_4$ (стр. 582).

Мышьяк можно отделить от многих других металлов отгонкой его в виде $AsCl_3$. Бор можно превратить в летучий метилборат $B(OCH_3)_3$, обрабатывая навеску анализируемого материала серной кислотой и метанолом и перегоняя эту смесь; затем в дестиллате определяют метилборат.

Фтор можно отгонять в виде HF, применяя платиновую посуду. В стеклянной посуде его можно отгонять в виде $H_2SiF_6$, смешивая с кварцевым песком. При применении концентрированной $H_2SO_4$ фтор улетучивается в виде $SiF_4$.

Некоторые окислители определяются обработкой их избытком иодида, бромида или хлорида в кислой среде и перегонкой (стр. 637). В дестиллате определяют выделившийся галоген.

Смесь летучих веществ часто можно разделить фракционной перегонкой. Этот метод имеет особенно большое значение в органическом анализе. При анализе газов часто применяют фракционную конденсацию при низких температурах.

## Метод возгонки (сублимация)

Если вещество улетучивается при относительно низкой температуре, его можно отделить от других веществ возгонкой. В количественном неорганическом анализе возгонку редко применяют (отделение AgCl от HgCl возгонкой последнего, возгонка $FeCl_3$ в токе хлороводорода); большое значение этот метод имеет в органическом анализе.

## Применение различных растворителей. Экстрагирование смесей твердых веществ

Иногда для разделения пользуются различной растворимостью солей в разных растворителях. Хорошо известный метод разделения щелочных земель основан на растворимости безводного $Ca(NO_3)_2$ в абсолютном спирте и на нерастворимости в нем $Sr(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$. После экстрагирования спиртом остаток превращают в хлориды многократным выпариванием с HCl. Затем смесь $SrCl_2$ и $BaCl_2$ обрабатывают абсолютным спиртом: $SrCl_2$ переходит в раствор, $BaCl_2$ остается.

Хлорид лития растворим в некоторых органических растворителях, в которых не растворяются хлориды натрия и калия. Следовательно, можно количественно отделить LiCl от хлоридов других щелочных металлов, обрабатывая смесь хлоридов амиловым или бутиловым спиртами, пиридином или смесью эфира с этанолом. Если это возможно, то лучше растворять хлориды в минимальном количестве воды, а затем о с а ж д а т ь их все, кроме LiCl добавлением большого избытка органического растворителя. При точной работе вводят поправку на некоторую растворимость в этих растворителях NaCl и KCl. Метод экстракции водой или другими растворителями часто применяют после химической или термической обработки исследуемого вещества или же его части.

Показано [1], что некоторые вещества, нерастворимые в обычных минеральных кислотах и в царской водке, растворяются в концентрированной HJ или при комнатной температуре, или при температуре кипения. Для этого в большинстве случаев пригодна продажная HJ плотностью 1,70, стабилизованная добавлением около 1% фосфорноватистой кислоты. Если стабилизатор мешает последующим определениям, пользуются чистой кислотой.

Кремнекислота в форме кварца, окись хрома, кристаллическая окись алюминия в виде алунда или же полученная прокаливанием при 1000° в течение нескольких часов не претерпевают заметной потери в весе, если их нагревать с HJ (имеющей концентрацию, отвечающую постоянной температуре кипения) в течение 0,5—7 час. при температурах, лежащих в пределах от температуры водяной бани до температуры кипения. Поэтому нагреванием с HJ при температуре, близкой к кипению, можно отделить $SrSO_4$ или $CaSO_4$ от кремнекислоты:

$$MSO_4 + 10HJ \longrightarrow MJ_2 + 4J_2 + H_2O + H_2S.$$

Подобным же образом отделяют от кремнекислоты безводный $CrCl_3$

$$CrCl_3 + 3HJ \longrightarrow CrJ_3 \text{ (гидратированный)} + 3HCl.$$

$PbSO_4$ и AgCl отделяют от кремнекислоты обработкой HJ при комнатной температуре:

$$PbSO_4 + 3HJ \longrightarrow HPbJ_3 + H_2SO_4,$$

$$3AgCl + 4HJ \longrightarrow HAg_3J_4 + 3HCl.$$

Сульфид ртути, полученный осаждением сероводородом, обычно загрязнен серой. Полученный сульфид можно растворить в HJ такой концентрации, при

[1] E. C a l e y, M. B u r f o r d, Ind. Eng. Ch., Anal, Ed. 8, 63 (1936).

которой ее температура кипения постоянна, и, таким образом, отделить от серы:

$$HgS + 4HJ \longrightarrow H_2[HgJ_4] + H_2S.$$

## Экстрагирование из раствора. Метод распределения между двумя жидкостями

Разделение двух веществ можно иногда произвести, обрабатывая раствор их другим растворителем, не смешивающимся с первым, если в этом новом растворителе одно вещество растворимо, а другое нерастворимо. При этом перешедшее в новый растворитель вещество частично остается и в первоначальном растворителе, распределяясь между обоими. Если растворимость этого вещества в одном растворителе мы обозначим через $c_1$, а растворимость во втором растворителе — через $c_2$, то распределение его между обоими растворителями выразится формулой

$$\frac{c_1}{c_2} = K$$

при условии, что молекулярный состав вещества не меняется при переходе из одного растворителя в другой. $K$ — величина постоянная, называемая коэфициентом распределения. Итак, при достижении равновесия отношение между концентрациями вещества в обоих слоях равно константе $K$.

В практике анализа большое значение имеет вычисление числа экстракций, необходимых для количественного извлечения вещества из раствора.

Коэфициент распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом равен при комнатной температуре $^1/_{85}$: это означает, что при достижении равновесия концентрация иода в слое четыреххлористого углерода в 85 раз превышает концентрацию его в водном слое. Предположим, что мы взболтали 100 *мл* воды, содержащей 0,2 *г* иода, с 50 *мл* четыреххлористого углерода. Если обозначим через $x_1$ количество иода, оставшееся в воде, то $\frac{x_1}{100}$ будет концентрация его в *г/мл*.

Концентрация его в слое четыреххлористого углерода будет равна

$$\frac{0{,}2 - x_1}{50} \text{ г/мл}$$

и

$$\frac{x_1}{100} : \frac{0{,}2 - x_1}{50} = \frac{1}{85},$$

откуда

$$x_1 = 0{,}0046 \text{ г}.$$

Итак, 4,6 *мг* остались в водном слое; извлечение равно приблизительно 98%. Если мы отделим слой четыреххлористого углерода и взболтаем оставшийся водный слой с новой порцией в 50 *мл* четыреххлористого углерода, то 98% иода, оставшегося

после первого извлечения, будет вновь извлечено. Если мы через $x_2$ обозначим количество иода, остающегося в растворе после второго извлечения, то

$$\frac{x_2}{100} : \frac{0{,}0046 - x_2}{50} = \frac{1}{85},$$

откуда

$$x_2 = 0{,}000106 \text{ г}.$$

Итак, второй экстракцией мы количественно извлекаем иод из водного раствора.

Этот расчет можно представить в общем виде и определить количество вещества, остающегося после $n$ экстракций. Пусть $W$ миллилитров водного раствора, содержащих $a$ граммов вещества, экстрагируются $n$ раз порциями по $L$ миллилитров несмешивающегося с водой растворителя. Коэфициент распределения $\frac{c_{\text{вода}}}{c_{\text{растворитель}}} = K$. Количество вещества, оставшегося после первой экстракции, пусть будет $x_1$; тогда количество извлеченного вещества будет равно $a - x_1$. Концентрация вещества в водном слое будет равна $\frac{x_1}{W}$ *г/мл*, а концентрация его в экстрагирующей жидкости будет равна $\frac{a - x_1}{L}$ *г/мл*. Отсюда

$$\frac{x_1}{W} : \frac{a - x_1}{L} = K$$

и

$$x_1 = \frac{KW}{L + LW}\ a.$$

Легко рассчитать, что количество вещества $x_2$, остающееся в воде после второй экстракции, будет равно

$$x_2 = \frac{KW}{L + KW}\ x_1 = \left\{\frac{KW}{L + KW}\right\}^2 a,$$

а количество, остающиеся в воде после $n$ экстракций,

$$x_n = \left\{\frac{KW}{L + KW}\right\}^n a.$$

Уравнение это показывает, что лучше экстракцию производить несколько раз маленькими порциями жидкости, чем один раз большим объемом жидкости, равным сумме всех этих маленьких порций.

Если вещество хорошо извлекается применяемым растворителем, экстракцию производят в делительной воронке. Если коэфициент распределения менее благоприятный, пользуются приборами, в которых удаление насыщенного извлекаемым веществом растворителя и смена его свежим растворителем про-

изводятся автоматически и многократно (в приборах Сокслета и др.). Эти приборы широко распространены в лабораториях органической химии.

В качестве примера применения этого метода можно привести извлечение трехвалентного железа из солянокислого раствора его эфиром [1]. Так отделяют железо от малых количеств других элементов. Наилучшая концентрация соляной кислоты для такого извлечения шестинормальная; если она значительно отклоняется от этой величины в ту или другую сторону, экстракция будет менее полной. Для удаления практически всего железа достаточно двух-трех экстракций, хотя отделение при обычной обработке никогда не бывает количественным и 1—2 *мг* Fe остается в водном слое [2].

Кроме того, согласно новейшим исследованиям имеется опасность увлечения в эфирный слой небольших количеств таких веществ, как никель или медь, если концентрация их в растворе велика.

Поведение хлоридов других металлов при экстрагировании раствора их эфиром было исследовано Гиллебрандом и Ленделем (табл. 7; числа в ней только приблизительны).

Таблица 7. *Экстрагирование хлоридов различных металлов эфиром из 6 N раствора* HCl

| Элемент | Извлечение % | Элемент | Извлечение % |
|---|---|---|---|
| Sb ($SbCl_3$) | 6 | Mo ($MoO_3$) | 80—90 |
| Sb ($SbCl_5$) | 81 | Tl ($TlCl_3$) | 90—95 |
| As ($AsCl_3$) | 68 | Sn ($SnCl_4$) | 1 |
| As ($AsCl_5$) | 2—4 | Sn ($SnCl_2$) | 15—30 |
| Cu | 0,05 | V ($N_2O_5$) | Следы |
| Au ($AuCl_3$) | 95 | V ($V_2O_4$) | Следы |
| Fe ($FeCl_3$) | 99 | Zn | 0,2 |
| Hg ($HgCl_2$) | 0,2 | | |

Следующие элементы не экстрагируются в заметной степени: Al, Bi, Ca, Cd, Cr, Co, $Fe^{II}$, Pb, Mn, Ni, Os, Pd, редкие земли, Ag, Ti, W, U, Zr.

Изопропиловый эфир извлекает Fe из водных солянокислых растворов значительно лучше, чем обыкновенный этиловый эфир: извлечение более полное, и обработка возможна в более широких границах концентрации кислоты [3].

С изопропиловым эфиром полнота извлечения достигает 99%, если первоначальная кислотность равна 6,5 *N* и заметно не падает, пока концентрация кислоты не достигнет 8,5 *N*. В оптимальных условиях (7,75—8,0 *N* HCl), когда в растворе имеется 250 *мг* Fe, полнота извлечения достигает 99,9%. С уменьшением содержания Fe падает и процент извлечения. Все же указанные авторы достигли количественного извлечения 1 *мг* Fe, взбалтывая раствор с тремя последовательными порциями изопропилового эфира. Этим способом достигается очень хорошее отделение Fe от Cu, Co, Mn, Ni, Al, Cr, Zn, $V^{IV}$, Ti и сульфатов. Большие количества $V^{V}$ экстрагируются; фосфорная кислота и молибден ($Mo^{VI}$) переходят в эфирный слой вместе с $Fe^{III}$.

[1] L. Rothe, Mitt. König. tech. Ver. **10**, 132 (1892).
[2] В. Гиллебранд, Г. Ленделъ, loc. cit. стр. 129.
[3] R. Dodson, G. Forney, E. Swift, J. Am. Ch. Soc. **58**, 2573 (1936).

### Разделение при помощи избирательной адсорбции

В последние годы большое применение в органической химии нашел метод, основанный на избирательной адсорбции различных составных частей раствора, когда этот раствор пропускается через адсорбент, помещенный в фильтрующей колонке. Этот метод называется хроматографией. В количественном неорганическом анализе хроматография едва ли нашла себе какое-либо применение, хотя в отдельных специальных случаях ей и можно найти некоторое приложение [1].

### Разделение электролизом

См. главу X.

---

[1] * М. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, М. 1946 *; G. Schwab, Ang. Ch. 52, 666 (1939); 53, 39 (1940); H. Erlenmeyer, J. Schmidlin, Helv. Chim. Acta 24, 878, 1213 (1941).

ГЛАВА VII

# ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ И ИХ СВОЙСТВА

## Коллоидные растворы

В весовом анализе мы обычно имеем дело с малорастворимыми веществами, которые в растворе ведут себя подобно сильным электролитам. Насыщенные растворы большинства осадков в воде содержат в себе не самые соли, а продукты их электролитической диссоциации, т. е. ионы. Размеры этих ионов чрезвычайно малы, величина их порядка нескольких ангстрёмов (Å $= 10^{-8}$ *см*) [1], т. е. того же порядка, какой имеют размеры молекул самого растворителя. Такие истинные растворы «оптически пусты». Под этим термином мы понимаем, что при освещении раствора сильным пучком лучей света и рассматривании этого раствора под прямым углом к направлению лучей нельзя обнаружить никакого рассеивания света (явление Тиндаля). Если размеры частиц, суспендированных в растворителе, превышают 100 Å, то явление Тиндаля заметно вполне отчетливо. Истинные растворы под ультрамикроскопом остаются совершенно прозрачными, но если в растворе находятся частицы, размеры которых превышают 10 $m\mu$, то эти частицы будут рассеивать свет, и под ультрамикроскопом они станут видимыми. В ультрамикроскопе мы видим не самые частицы, а диффракционные кольца, которые возникают у каждой частицы, когда она оказывается на пути светового луча.

Разрешающая способность обыкновенного микроскопа равна только 0,25 $\mu$. Если, таким образом, раствор кажется вполне прозрачным при рассматривании его невооруженным глазом или даже под обыкновенным микроскопом, то из этого нельзя сделать вывод, что растворенное вещество находится в жидкости в виде частиц порядка молекул. Это можно легко показать, пропуская $H_2S$ через раствор мышьяковистой кислоты. Получается жидкость оранжевого цвета, которая на-глаз и при рассматривании ее под микроскопом кажется совершенно прозрачной. Однако под ультрамикроскопом мы наблюдаем совсем другую картину: мириады сверкающих частиц, находящихся в быстром

[1] Единицы длины малых размеров: 1 микрон $= 1\mu = 10^{-3}$ *мм*; 1 миллимикрон $= 1m\mu = 10^{-6}$ *мм*; 1 ангстрём $= 1$Å $= 10^{-7}$ *мм* $= 0{,}1$ $m\mu$.

движении. При освещении этой оранжевой жидкости пучком сильного света можно ясно заметить рассеивание света (явление Тиндаля).

Оранжевый «раствор» $As_2S_3$ обладает свойствами, которых не имеют истинные растворы. Следует напомнить, что $As_2S_3$ — вещество исключительно мало растворимое в воде, значительно менее растворимое, чем например $BaSO_4$. Тем не менее, можно приготовить «растворы» его, содержащие более 10 *г* $As_2S_3$ в литре. «Растворенное» вещество находится в таком растворе не в молекулярном или ионном состоянии, а в виде агрегатов, состоящих из большого числа молекул. В отличие от истинных, молекулярных растворов, растворы этого типа называют коллоидными растворами. Коллоидное состояние вещества характеризуется тем, что частицы этого вещества имеют размеры в пределах от 0,1 $\mu$ до 1 $m\mu$. Подобно молекулярным растворам коллоидные растворы обычно проходят через обыкновенные бумажные фильтры для количественного анализа без изменения. Поры обыкновенной фильтровальной бумаги настолько велики, что коллоидные частицы в них не удерживаются. Но если применять фильтры с исключительно малыми порами, так называемые ультра-фильтры, то молекулярные растворы пройдут сквозь них без изменений, а коллоидные частицы будут задержаны. Осмотические свойства молекулярных растворов (осмотическое давление, понижение точки замерзания, повышение точки кипения) являются сравнительно простыми функциями их молекулярных концентраций. В коллоидном растворе частицы распределенного в жидкости вещества едва ли оказывают какое-либо влияние на осмотические свойства растворителя. Так как коллоидные частицы не проходят через пленку коллодия или пергаментную перегородку, то их можно отделить от электролитов посредством диализа.

Различают два типа коллоидных растворов.

**1. Гидрофобные (лиофобные) коллоиды.** Как показывает название, частицы таких коллоидов не выказывают притяжения к воде (или проявляют только очень слабое притяжение). Гидрофобные коллоидные растворы имеют очень незначительную вязкость. При добавлении к этим растворам подходящих электролитов частицы вещества в них коагулируют и превращаются в осадок, который можно легко отфильтровать. Такие коллоидные растворы часто называют золями. В соответствующих условиях можно приготовить золи большинства малорастворимых неорганических соединений (сульфидов металлов, фосфоромолибдата аммония, AgJ и т. д.).

**2. Гидрофильные (лиофильные) коллоиды.** Частицы этих коллоидов имеют большое сродство к воде, и такие коллоидные растворы очень вязки. Для осаждения коллоидных частиц требуется добавление больших количеств электролитов; коагулирующийся осадок сильно адсорбирует воду и склонен к образованию студнеобразных масс. Некоторые неорганические осадки

обычно получаются в гидрофильной форме, например кремнекислота, водная окись алюминия, водная окись олова (IV). При добавлении кислоты разбавленный раствор $Na_2SiO_3$ остается совершенно прозрачным. Образующаяся кремневая кислота получается в виде коллоидных частиц очень малого размера и сильно гидратированных. При выпаривании такого раствора досуха кремнекислота выделяется из него, но в не вполне нерастворимой форме. Если сухой остаток обработать водой, то небольшая часть кремнекислоты вновь перейдет в коллоидный раствор. Выпаривание с HCl или $HClO_4$ необходимо для превращения кремневой кислоты в менее гидратированную и менее «растворимую» форму. Многие студенистые осадки имеют свойства, средние между свойствами гидрофобных и гидрофильных коллоидов.

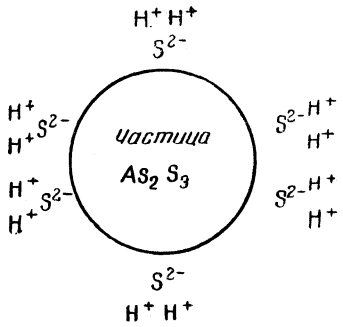
Студенистые осадки (г е л и) очень гигроскопичны и из них трудно удалить всю адсорбированную ими воду даже при прокаливании. Мы встречаемся с этим случаем при определении Al осаждением его в виде водной окиси. Осадок прокаливают при высокой температуре и это прокаливание надо производить продолжительное время для полного удаления из осадка воды. Прокаленный осадок все еще гигроскопичен.

Свойства золей имеют очень большое значение с аналитической точки зрения и поэтому мы здесь остановимся на них подробнее. Прежде всего, следует отметить, что в аналитической работе надо избегать образования коллоидных растворов, так как коллоидные частицы проходят сквозь обыкновенные фильтры. При коагуляции таких растворов образующийся осадок имеет огромную поверхность и, следовательно, обладает чрезвычайно большой адсорбционной способностью. В следующей главе мы остановимся подробнее на адсорбционных свойствах осадков; здесь же отметим лишь самый факт, что на поверхности коагулирующих частиц адсорбируются посторонние вещества и загрязняют осадок.

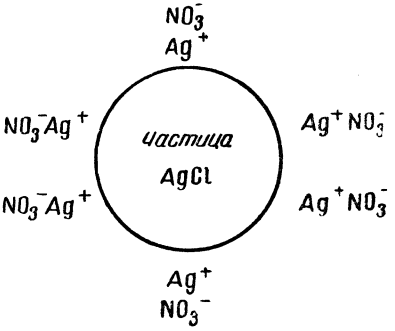
### Стабильность золей. Коагуляция. Пептизация

Мелкие частицы малорастворимых веществ можно сохранить в виде коллоидного раствора, если дать им возможность приобрести электрические заряды. Последнее достигается адсорбцией анионов или катионов на поверхности таких частиц. В первом случае они получают отрицательный заряд, во втором случае — положительный. Каждый осадок обычно адсорбирует те ионы, из которых он состоит. Было, например, экспериментально показано, что сульфиды металлов имеют сильную адсорбционную склонность в отношении ионов $S^{2-}$, галогениды серебра адсорбируют галоген-ионы и ионы $Ag^+$ и т. д. Если, например, сульфид металла адсорбирует ионы $S^{2-}$, то одновременно должна произойти эквивалентная адсорбция и какого-либо катиона из раствора, так как иначе раствор не оставался бы электро-

нейтральным. При приготовлении коллоидных растворов сульфидов ионы $S^{2-}$ обычно адсорбируются в виде $H_2S$, если последний находится в растворе в избытке. Ионы $S^{2-}$ адсорбируются сначала, и они притягиваются настолько сильно, что фиксируются на поверхности коллоидной частицы. Другие ионы, которые можно назвать *противоионами* (в данном частном случае это ионы водорода), не могут так близко подойти к поверхности частицы и остаются на некотором расстоянии от этой поверхности, в ближайшем от нее соседстве, так как электростатические силы притяжения между отрицательными ионами на самой поверхности частицы и противоположными положительными ионами очень велики. Таким образом, между




Коллоидная частица $As_2S_3$, имеющая отрицательный заряд. $S^{2-}$ внутренний или стабилизирующий ион (прочно удерживается на поверхности частицы). $H^+$ — противоион.




Коллоидная частица AgCl, имеющая положительный заряд. $Ag^+$— внутренний или стабилизирующий ион (прочно удерживается на поверхности частицы). $NO_3^-$ — противоион.

Рис. 5.

коллоидными частицами и раствором создается *двойной электрический слой* (рис. 5). Коллоидная частица $AsS_3$ имеет отрицательно заряженную поверхность, а окружающая ее жидкость заряжена по отношению к этой поверхности положительно. Если через такой раствор пропустить электрический ток, то отрицательно заряженные частицы будут двигаться по направлению к аноду так же, как двигаются анионы, хотя подвижность коллоидных частиц значительно меньше подвижности ионов.

Стабильность коллоида зависит от существования у его частиц двойного электрического слоя. Все частицы имеют заряд одного знака и при приближении их друг к другу они будут отталкиваться, а не слипаться. При рассмотрении таких частиц под микроскопом видно их быстрое, так называемое броуновское движение. Но если каким-либо способом разрушить двойной электрический слой (например, добавлением электролита),

го золь перестанет быть устойчивым и частицы его коагулируют (т. е. собираются в более крупные агрегаты, хлопья). Минимальную концентрацию электролита, необходимую для коагуляции коллоида, называют коагулирующей концентрацией этого электролита. Последняя зависит, прежде всего, от знака заряда (+или—) коллоидных частиц в растворе, а также от валентности противоположно заряженных ионов коагулирующего электролита (и в большей или меньшей степени от их специфических свойств). В опытах с $As_2S_3$ найдено[1], что коагулирующие концентрации одно-, двух- и трехвалентных катионов относятся друг к другу в среднем, как 500 : 10 : 1. Если мы, с другой стороны, будем коагулировать положительно заряженный коллоид, то коагулирующая концентрация электролита будет, прежде всего, зависеть от валентности его анионов.

В следующих далее табл. 8 и 9 приведены соответствующие цифровые данные. Индивидуальные свойства коагулирую-

Таблица 8. *Коагуляция отрицательного золя сульфида мышьяка (III)*[1]

(Числа миллиэквивалентов различных солей, требуемое для коагуляции золя)

| Электролит | Коагулирующая концентрация | Электролит | Коагулирующая концентрация | Электролит | Коагулирующая концентрация |
|---|---|---|---|---|---|
| одновалентные катионы | | двухвалентные катионы | | трехвалентные катионы | |
| KCl | 98 | $CaCl_2$ | 1,31 | $FeCl_3$ | 0,136 |
| NaCl | 103 | $SrCl_2$ | 1,23 | $AlCl_3$ | 0,062 |
| $NH_4Cl$ | 63 | $BaCl_2$ | 1,18 | $Al_2(SO_4)_3$ | 0,074 |
| HCl | 59 | $MgCl_2$ | 1,14 | $La_2(SO_4)_3$ | 0,074 |
| $KNO_3$ | 105 | $NiCl_2$ | 1,52 | $Ce_2(SO_4)_3$ | 0,074 |
| KBr | 101 | $MgSO_4$ | 2,10 | | |
| KJ | 102 | | | | |
| $K_2SO_4$ | 123 | | | | |

щего иона оказывают также свое влияние. Это особенно относится к органическим ионам ароматического ряда, коагулирующие концентрации которых, как правило, значительно меньше, чем коагулирующие концентрации неорганических ионов тех же валентностей.

Ионы, определяющие первоначальный заряд коллоидных частиц, будут оставаться на их поверхности во время коагуляции и (в большей или меньшей степени) после коагуляции. Процесс состоит в эквивалентной адсорбции противоионов коагулирующимся осадком. Экспериментально было доказано, что ионы,

[1] S. Linder, Picton, J. Ch. Soc. **67**, 63 (1895).

обладающие большой коагулирующей способностью, замещают противоионы, первоначально адсорбированные поверхностью коллоидных частиц. Так, например, при коагуляции $As_2S_3$ или HgS хлоридом бария осадок будет содержать адсорбированный слой сульфида бария, а при коагуляции хлоридом лантана в этом слое будет находиться сульфид лантана. С другой стороны, если коагуляция производится электролитом, катион которого мало адсорбируется, например KCl или NaCl, то такое замещение будет не полным, т. е. в осадке будет содержаться как $K_2S$, так и $H_2S$. Из всего этого следует, что коагулированный коллоид всегда будет загрязнен вследствие поверхностной

Таблица 9. *Коагуляция положительно заряженного золя водной окиси железа*[1]

(Число миллиэквивалентов различных солей, требуемое для коагуляции)

| Электролит | Коагулирующая концентрация | Электролит | Коагулирующая концентрация |
|---|---|---|---|
| $Fe(CN)_6^{4-}$ | 0,067 | $BrO_3^-$ | 31,3 |
| $Fe(CN)_6^{3-}$ | 0,096 | $CNS^-$ | 46,9 |
| $SO_4^{2-}$ | 0,219 | $Cl^-$ | 103 |
| $CrO_4^{2-}$ | 0,325 | $NO_3^-$ | 131 |
| $C_2O_4^{2-}$ | 0,238 | $J^-$ | 154 |

адсорбции. Часть адсорбированного электролита можно удалить промыванием осадка водой. Но при таком промывании мы часто встречаемся с другим затруднением. Во время промывания концентрация электролита в жидкости, окружающей частицы осадка, может стать ниже «коагулирующей концентрации», и тогда частицы могут снова перейти в коллоидный раствор. Это явление называется пептизацией. С ним приходится считаться при выполнении многих аналитических разделений. При отделении серебра в виде галогенида серебра, фосфата в виде фосфоромолибдата аммония или никеля в виде сульфида никеля часто приходится наблюдать, что во время промывания осадка последний начинает «проходить сквозь фильтр». Такую пептизацию можно предупредить, промывая осадок не водой, а раствором подходящего электролита, не мешающего последующему процессу определения. Галогениды серебра можно промывать разбавленным раствором сильной кислоты, фосфоромолибдат аммония или сульфид никеля — раствором аммонийной соли. При последующем прокаливании промытого осадка адсорбированный им из промывной жидкости электролит улетучится.

[1] H. Weiser, E. Meddleton, J. Phys. Ch. **24**, 30, 630 (1920).

Если скоагулировавший осадок имеет положительный заряд, как, например, при осаждении галогенидов избытком Ag, удалить адсорбированный электролит или уничтожить его влияние значительно труднее. К счастью, скоагулировавшиеся коллоиды обычно претерпевают так называемое «явление старения», особенно при нагревании их в жидкости, из которой они были выделены. Это явление приводит к уменьшению общей поверхности осадка, а следовательно, и к уменьшению количества адсорбированного электролита.

«Старение» осадков мы подробнее рассмотрим в следующем разделе этой главы.

Из всего сказанного следует, что значение основных свойств коллоидных растворов имеет очень большое значение в работе аналитика. Иногда приходится встречаться с осадками, которые способны частично оставаться в коллоидном растворе. Это происходит, например, при осаждении свинца добавлением раствора хромата. Часть образующегося $PbCrO_4$ пептизируется избытком ионов $CrO_4^{2-}$ и переходит в коллоидный раствор, частицы которого заряжены отрицательно. Для полной коагуляции и получения легко отделяемого фильтрованием осадка следует добавить следы какого-нибудь трехвалентного катиона, например алюминия в виде $AlCl_3$ (адсорбированный осадком алюминий не мешает определению хрома, если оно заканчивается объемным путем).

Во многих случаях осаждения из растворов, содержащих посторонние ионы, следует учитывать адсорбционные свойства получающегося осадка. Водные окиси, осажденные из слабокислых растворов, имеют положительный заряд. Гидроксил-ионы в осадке сильно притягивают к себе ионы $H^+$, а следовательно, адсорбируют и эквивалентное последним количество анионов. Если осадить, например, водную окись железа при pH от 4 до 5 из раствора, содержащего $SO_4^{2-}$, то большое количество этих последних ионов будет адсорбировано осадком и останется в нем при последующем промывании. Если, с другой стороны, производить осаждение в аммиачной среде, то осадок сначала будет адсорбировать ионы $OH^+$, получит отрицательный заряд и притянет затем из раствора эквивалентное количество катионов. Адсорбция последних будет тем бо́льшая, чем больше их валентность. При осаждении водных окисей из аммиачных растворов всегда в большей или меньшей мере происходит адсорбция таких катионов, как ионы кальция, магния, никеля, меди и т. д., если эти ионы присутствовали в растворе. Удалить адсорбированные катионы промыванием осадка невозможно и даже переосаждение часто не приводит к количественному разделению. Поэтому, если возможно, следует всегда отделять водные окислы от анионов, осаждая их в щелочной среде, а отделение от катионов производить в слабокислой среде.

В некоторых случаях можно использовать адсорбционные свойства коллоидных осадков для удаления из раствора мешающих определению ионов. Например, метаоловянная кислота, выделенная из слабого азотнокислого раствора, сильно адсорбирует фосфорную и мышьяковую кислоты, чем можно воспользоваться для количественного удаления ионов $PO_4^{3-}$ и $AsO_4^{3-}$ из раствора пробы, если эти анионы мешают анализу.

Двуокись марганца[1], осажденная из слабокислой среды добавлением перманганата к раствору соли марганца, количественно увлекает с собой Sb, Sn и Bi. Соосаждаются также и некоторые другие элементы, например Cu, As, но не количественно.

Если подлежащие определению ионы находятся в виде следов в большом объеме растворителя и концентрация их слишком мала для непосредственного определения, то можно собрать эти ионы на поверхности адсорбирующего их осадка. Предположим, что проба воды содержит около 1 *мг* свинца в литре. Если содержание этого элемента надо определить с большой точностью, можно выпарить досуха 10 *л* этой воды и затем определить Pb в сухом остатке. Но того же результата можно достичь значительно проще, взбалтывая большой объем такой воды с небольшим количеством $CaCO_3$. Порошок карбоната кальция будет адсорбировать Pb из раствора. Его отделяют затем от раствора фильтрованием или центрофугированием и, не промывая, растворяют в разбавленной уксусной кислоте. Из полученного раствора свинец можно легко осадить хроматом.

Повторим кратко те свойства коллоидных осадков, которые имеют наибольшее значение в аналитической химии:

1. Коллоидные осадки склонны пептизироваться во время их промывания. Это явление можно предупредить, промывая их раствором подходящего электролита.

2. Коллоидные осадки всегда содержат в себе адсорбированные ими примеси. Промывая осадки разбавленными кислотами или растворами аммонийных солей, часто можно заменить адсорбированные ими примеси соединениями, улетучивающимися при высоких температурах.

3. Слизистые осадки можно во многих случаях получать в форме, легко отделяемой фильтрованием, если добавить к ним следы желатины (стр. 117).

4. Адсорбционными свойствами осадков, имеющих большую поверхность, можно воспользоваться для удаления из раствора нежелательных ионов и для концентрирования ионов перед их определением.

---

[1] H. Blumenthal, *Z.* anal. ch. **74**, 33 (1928); S. Kallmann, F. Pristera, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **13**, 8 (1941).

## Образование осадков и размеры их частиц

Размеры частиц осадка и их форма зависят от условий, в которых происходило осаждение, от индивидуальных свойств осадка и от обработки его перед фильтрованием. Большинство обычных осадков (даже тех, частицы которых имеют коллоидные размеры) выделяется в кристаллическом состоянии [1].

Среди факторов, определяющих величину частиц образующегося осадка, преобладающее значение имеет относительное пересыщение раствора по отношению к осаждаемому малорастворимому веществу. Этот термин и выражает относительное пересыщение следующей формулой:

$$\frac{Q-S}{S},$$

где $Q$ — общая концентрация осаждаемого вещества, $S$ — растворимость крупных кристаллов этого вещества. $Q-S$ означает пересыщение в момент начала осаждения. Это выражение не очень точно, так как растворимость $S$ является функцией размеров частиц. Первичные частицы имеют бо́льшую растворимость, чем частицы более крупные ($> 1\mu$), как это будет объяснено в следующем разделе этой главы. Кроме того, величина $S$ зависит от избытка общего иона в растворе, от общей концентрации в нем электролитов, и, обычно, мы точное ее значение в условиях опыта знать не можем. Однако, изменяя $\frac{Q-S}{S}$ для данного осадка, можно в широких пределах изменить и размеры его частиц. В пересыщенном растворе образуются зародыши осаждаемого вещества, которые затем растут и увеличиваются в размерах. Скорость образования этих зародышей является функцией степени пересыщения (и возможно также концентрации реагирующих веществ). Если степень пересыщения мала, в растворе создается сравнительно мало зародышей, которые медленно затем растут за счет растворенного вещества. В таких условиях можно ожидать получения довольно больших и правильных кристаллов. Число образующихся в начале осаждения зародышей возрастает с увеличением степени пересыщения и, следовательно, увеличивается и число частиц, выделяющихся в самом начале осаждения (первичных частиц). При очень большом пересыщении все осаждаемое вещество может выделиться в виде первичных частиц, которые в дальнейшем уже не растут за счет растворенного вещества, так как раствор с их выделением перестает быть пересыщенным. Размеры таких первичных частиц могут измениться только при вторичных процессах (см. раздел о «старении» осадков).

[1] Вещество считается кристаллическим, если образующие его молекулы, атомы или ионы расположены в нем в правильном порядке, в виде решетки, что обнаруживается при исследовании этого вещества рентгеновскими лучами.

Скорость ($V$) роста первичных частиц и превращения их в более крупные кристаллы выражается уравнением Нойеса-Нернста

$$V = \frac{D}{l} \quad (Q - S),$$

где $D$ — коэфициент диффузии кристаллизующегося вещества, $l$ — длина диффузионного пути, $A$ — поверхность дисперсной фазы. При данных температуре и скорости перемешивания это уравнение может быть написано следующим образом:

$$V = k(Q - S).$$

Из сказанного можно сделать вывод, что, в общем, размеры частиц осадка уменьшаются при увеличении концентрации реагирующих веществ.

Иллюстрацией этого могут служить опыты по осаждению сульфата бария в разных условиях (табл. 10).

Таблица 10. *Осаждение сульфата бария из растворов, имеющих различную степень пересыщения*

| |
|---|
| Концентрация растворов сульфата и соли бария от 3$N$ до 7$N$. При соединении растворов получается студенистый осадок. Вся вода из раствора адсорбируется осадком. Сосуд можно перевернуть вверх дном и из него ничего не выливается. Этот гель далеко не устойчив: рост больших частиц за счет малых происходит довольно быстро. Первичные частицы осадка настолько мелки, что их нельзя обнаружить ни под микроскопом, ни под ультрамикроскопом. |
| Концентрация растворов реагентов от 0,75$N$ до 3$N$. Первичный осадок имеет творожистый вид, частицы в нем — коллоидных размеров. При рассматривании осадка с увеличением в 1500 раз можно обнаружить частицы, которые имеют вид точек. |
| Концентрация 0,05 $N$. Первичный осадок состоит из кристаллических каркасов, имеющих вид перьев и звезд.<br>Концентрация 0,005 $N$. Осадок состоит из плотных кристаллических частиц. |
| Концентрация 0,001 $N$. Смесь остается прозрачной в течение 5 мин., затем жидкость начинает опалесцировать. Осаждение продолжается 2 часа. К этому времени частицы осадка достигают размеров около 5 $\mu$. |
| Концентрация около 0,0002 $N$. Осадок появляется примерно через 1 месяц. Через 6 месяцев со дня осаждения длина самых крупных кристаллов достигает 30 $\mu$, а ширина 15 $\mu$. |

Выше мы отмечали, что большинство осадков, даже осадки, состоящие из коллоидных частиц, имеет кристаллическую структуру. Однако в некоторых случаях могут получиться аморфные осадки, т. е. осадки, не показывающие кристаллической структуры при исследовании их рентгеновскими лучами. Для

уяснения причины образования таких осадков рассмотрим два фактора, определяющие характер первичного осадка: скорость агрегации и скорость ориентации[1]. Когда вещество в растворе образуется в количестве, превышающем предел его растворимости, молекулы или агрегаты молекул этого вещества начинают соединяться друг с другом, образуя более крупные агрегаты. Скорость этой агрегации зависит от степени пересыщения; чем больше степень пересыщения, тем менее правильные по форме получаются агрегаты. Помимо пересыщения, на скорости агрегации отражаются и абсолютные концентрации реагирующих ионов. Образовавшиеся первичные агрегаты, в которых молекулы расположены более или менее хаотично, не устойчивы. Теряя энергию, эти первичные агрегаты стремятся к переходу в состояние равновесия, в котором молекулы правильно расположены в виде кристаллической решетки.

Скорость, с которой происходит этот процесс, называется скоростью ориентации. Отсюда ясно, что форма, в которой выделяется осадок, зависит от отношения между скоростями агрегации и ориентации.

Если пересыщение чрезвычайно велико, то скорость агрегации будет доминировать над скоростью ориентации, и выделившиеся частицы не будут показывать кристаллического строения при освещении их рентгеновскими лучами; другими словами, осадок будет аморфным. При стоянии (старении) аморфный осадок с большей или меньшей скоростью превратится в кристаллический осадок.

Скорость ориентации различна для различных веществ. Сильно полярные соединения, как, например, AgCl или $BaSO_4$, имеют большую скорость ориентации и выпадают в кристаллической форме.

Скорость ориентации водных окисей понижается с увеличением числа гидроксил-ионов, связанных с ионом металла. Гидроокиси двухвалентных металлов — магния, кадмия, цинка — получаются в кристаллической форме. Водная окись железа при осаждении из холодных растворов получается аморфной, но при старении осадка, особенно при нагревании, она переходит в кристаллическую форму.

Водные окиси четырехвалентных металлов (тория и др.) обычно получаются в аморфной форме; при старении эти осадки чрезвычайно медленно переходят в кристаллические модификации.

Из сказанного можно вывести заключение, что величина частиц образующегося осадка зависит не только от относительного пресыщения, но и специфические свойства каждого осадка также оказывают свое влияние. Все же общее положение, что размеры частиц малорастворимых веществ, образующиеся при оса-

[1] F. Haber, B. 55, 1717 (1922).

ждении, будут больше, если пересыщение уменьшится,— остается справедливым.

В аналитической химии этот закон используется следующим образом:

1. Осаждение обычно производят в горячих растворах, так как растворимость большинства осадков больше при высоких температурах, чем при комнатной температуре.

2. Большие кристаллы можно получить, производя осаждение из очень сильно разбавленных растворов, особенно при высоких температурах. В стакан наливают немного воды или разбавленной кислоты. Затем из одной бюретки медленно и при непрерывном перемешивании вливают отмеренный объем анализируемого раствора и одновременно с этим из другой бюретки в тот же стакан вливают раствор реактива. Скорость добавления обоих растворов регулируется так, чтобы в стакане ни на один момент до конца осаждения не было большого избытка ни осаждаемого иона, ни осадителя.

Таким путем можно получить крупные кристаллы веществ, обычно выделяющихся в виде очень тонкого порошка, например $BaSO_4$.

3. Добавляя сначала специальный реактив, увеличивают растворимость осадка, а затем, когда осадок образуется, растворяющее действие этого реактива тем или иным способом нейтрализуют. Чтобы получить относительно крупные кристаллы $CaC_2O_4$, можно производить осаждение его из слабокислой среды; после образования осадка кислоту нейтрализуют $NH_4OH$ и таким образом выделяют последние следы $CaC_2O_4$.

Очень большие кристаллы $CaC_2O_4$ удалось получить следующим способом [1].

Сначала к раствору, содержащему $CaC_2O_4$, была прилита HCl в количестве, предупреждающем осаждение, затем была добавлена в избытке мочевина и раствор был нагрет.

Мочевина медленно гидролизуется по уравнению

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3,$$

и образующийся аммиак нейтрализует кислоту. В таких условиях скорость образования $CaC_2O_4$ чрезвычайно мала, и кристаллы получаются большего размера.

AgCl обычно получается в виде коагулированного коллоида, но растворением его в $NH_4OH$ и удалением последнего медленной отгонкой можно получить AgCl в виде довольно больших кристаллов.

### Растворимость и размеры частиц

Давно уже было известно, что очень маленькие кристаллы имеют бóльшую растворимость, чем крупные кристаллы. Это объясняется бóльшей поверхностной энергией у мелких кристал-

[1] H. Willard, N. Furman, Elementary Quantitative Analysis.

лов. Когда размеры кристаллов уменьшаются до 1—2 μ, растворимость их всегда увеличивается вследствие увеличения общей поверхности осадка. Поверхностное натяжение стремится уменьшить поверхность соприкосновения между кристаллами и раствором, а это может быть достигнуто только растворением мелких частиц и ростом за их счет частиц более крупных или же слипанием мелких частиц друг с другом.

Экспериментально доказано [1] существование различной растворимости у мелких и у крупных кристаллов гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и $BaSO_4$. Более подробными исследованиями [2] было определено поверхностное натяжение различных кристаллов, по этим цифрам можно рассчитать растворимость разных веществ при различной величине их частиц (табл. 11).

Таблица 11. *Поверхностное натяжение некоторых веществ* [3]

| Вещество | *M* | *d* | М. о. | *r* μ | Температура °С | Твердость | Увеличение растворимости | σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $PbJ_2$ | 461 | 6,16 | 74,8 | 0 4 | 30 | Очень мягк. | 2 | 130 |
| $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 172 | 2,32 | 74,2 | 0,2—0,5 | 30 | 1,6—2 | 4,4—12 | 370 |
| $Ag_2CrO_4$ | 332 | 5,52 | 60,1 | 0,3 | 26 | ~2 | 10 | 575 |
| $PbF_2$ | 245 | 8,24 | 29,7 | 0,3 | 25 | ~2 | 9 | 900 |
| $SrSO_4$ | 184 | 3,96 | 46,4 | 0,25 | 30 | 3,0—3,5 | 26 | 1400 |
| (Гулет) | 233 | 4,5 | 52 | 0,1 | 25 | 2,5—3,5 | 80 | 1250 |
| (Дэндон) | — | — | — | 0,2 | 30 | 2,5—3,5 | 90 | 3000 |
| $CaF_2$ | 78 | 3,18 | 24,6 | 0,3 | 30 | 4 | 18 | 2500 |

Из термодинамики известно, что для малорастворимых солей отношение между поверхностным натяжением и растворимостью выражается следующей формулой:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_r}{S} = \frac{2\sigma}{dr},$$

где $R$ — газовая константа, $T$ — абсолютная температура, $M$ — молекулярный вес, $S$ — растворимость частиц, радиус которых равен $r$, $S$ — растворимость макрокристаллов, $\sigma$ — поверхностное натяжение, $d$ — плотность.

---

[1] G. Hullet, Z. physik. Ch. **37**, 385 (1901); **47**, 357 (1909).

[2] M. Dundon, E. Mack, J. Am. Ch. Soc. **45**, 2479 (1923); M. Dundon, loc. cit. 45, 2658 (1923).

[3] *M* — означает молекулярный вес; *d* — плотность кристаллов; М. о. — молекулярный объем; *r* — радиус частицы, выраженный в микронах (измеряется под микроскопом); σ — поверхностное натяжение частицы; „Увеличение растворимости" — вычислено по отношению к растворимости больших кристаллов.

Пользуясь этой формулой и данными табл. 11, можно вычислить отношение $S_r/S$ для $BaSO_4$, $Ag_2CrO_4$ и $PbJ_2$ в отношении частиц, имеющих поперечник в 0,04 μ ($r = 0{,}02$ μ).

| Вещество . . . . . | $BaSO_4$ | $AgCrO_4$ | $PbJ_2$ |
|---|---|---|---|
| $S_{0,02}/S$ . . . . . | 930 | 4,0 | 1,38 |

В то время как растворимость таких малых частиц $BaSO_4$ бария примерно в 1000 раз превышает растворимость больших кристаллов этого соединения, для $Ag_2CrO_4$ мы имеем увеличение растворимости в этих условиях только в 4 раза, а для $PbJ_2$ даже в 1,4 раза.

Это объясняет, почему различные вещества, растворимость которых примерно одинакова, осаждаются в аналогичных условиях в совершенно различных формах, образуя осадки с частицами разного размера[1]. Произведения растворимости AgCl и $BaSO_4$ — величины примерно того же порядка. Тем не менее AgCl в аналитических условиях всегда осаждается в виде коагулированного коллоида, а $BaSO_4$ — в форме микрокристаллов. Теперь уже мы легко можем объяснить это различие. Предположим, что раствор соли бария прибавляется к раствору сульфата и раствор серебра к раствору хлорида в таких условиях, при которых *микропересыщение* $BaSO_4$ и AgCl будет одинаковым. Галогениды серебра образуют мягкие кристаллы с малым поверхностным натяжением; их растворимости почти не зависят от величины кристаллов. Другими словами, растворимость частиц, образовавшихся в растворе в самом начале осаждения (зародышей), будет примерно та же, что и у крупных кристаллов. Для сульфата бария (а также сульфатов других щелочноземельных металлов, $PbSO_4$ и т. д.) дело обстоит совсем иначе. Растворимость первичных частиц значительно больше растворимости больших кристаллов. Поэтому раствор $BaSO_4$ значительно меньше пересыщен по отношению к первичным частицам $BaSO_4$, чем раствор AgCl по отношению к таким же частицам AgCl. Скорость образования ядер (зародышей) кристаллизации и их роста в более крупные кристаллы возрастает с увеличением пересыщения. Следовательно, в случае осаждения AgCl должно образоваться больше зародышей, чем при осаждении $BaSO_4$. Вследствие быстрого образования такого большого числа зародышей кристаллизации раствор скоро истощается (перестает быть пересыщенным) и мелкие частицы не имеют возможности увеличиться в размерах — AgCl выпадает в виде коагулированного коллоида. В случае осаждения $BaSO_4$ число зародышей меньше, и они могут расти за счет ионов, оставшихся в растворе; вещество, в конце концов, выпадает в виде мелкокристаллического осадка.

Скорость перекристаллизации мелких частиц осадка в более крупные кристаллы также определяется отношением между растворимостью и поверхностным натяжением. Мелкокристал-

[1] Ср. I. Kolthoff, J. Phys. Ch. **36**, 800 (1923).

лические осадки $BaSO_4$, $CaC_2O_4$ и т. д., обычно получающиеся в не слишком разбавленных растворах, при стоянии перекристаллизовываются с образованием более крупных кристаллов.

Пересыщение — относительное понятие; его нельзя выразить числом, пока в растворе не находятся твердые кристаллы нормальной растворимости. Растворимость аморфного осадка не только больше, чем растворимость кристаллического видоизменения того же вещества, но (что более важно) это величина не постоянная, зависящая от состояния, в котором аморфная форма находится в данный момент. Аморфная форма состоит из агрегатов, собравшихся самым различным образом, поэтому она не стабильна и постепенно переходит в более устойчивое кристаллическое состояние. Следовательно, имея дело с аморфными осадками, надо с большой осторожностью производить расчеты на основе закона действующих масс, если пользоваться цифрами растворимостей, найденными для устойчивых кристаллических форм.

### «Старение» осадков и отделение их фильтрованием

Свежеобразованный осадок, оставаясь некоторое время в соприкосновении с маточным раствором, претерпевает некоторое изменение («старение»); общая поверхность его частиц, как правило, уменьшается с образованием частиц более крупных размеров.

**1. Осадок выделяется из относительно концентрированных растворов при комнатной температуре.** В этих условиях относительное пересыщение велико и образовавшийся осадок состоит из чрезвычайно мелких частиц. Кристаллы в таком первичном осадке не только очень малы, но обычно они и весьма несовершенны по своей форме. Эти кристаллы образуются так быстро, что строение их получается прерывистым, состоят они из амикроскопических частиц (содержащих относительно мало ионов или молекул), приложенных друг к другу, подобно кирпичам в стене. Вследствие указанных разрывов внутри кристаллов возникает внутренняя поверхность, и общая поверхность таких кристаллов значительно больше той, которую можно измерить под микроскопом. При «старении» осадка, особенно в соприкосновении с маточным раствором, кристаллы стремятся к переходу в более совершенную форму, происходит процесс перекристаллизации. Вообще, когда осадок находится в равновесии с насыщенным его раствором, между твердой и жидкой фазами происходит постоянное взаимодействие: одни ионы непрерывно переходят из твердой фазы в раствор, другие осаждаются на поверхности кристаллов осадка. При достижении равновесия (подвижное равновесие) скорости обоих процессов (перехода в раствор и осаждения) равны друг другу.

Когда осадок быстро образуется в условиях большого относительного пересыщения, получаются очень несовершенные по

форме и мелкие первичные частицы. Такие первичные частицы имеют размеры коллоидных частиц и проходят сквозь поры даже самой плотной фильтровальной бумаги. Несмотря на это, образующиеся в таких условиях осадки можно все же отфильтровать и получить совершенно прозрачный фильтрат, что объясняется коагуляцией первичных частиц под действием избытка электролита, присутствующего в растворе. Эта коагуляция приводит к образованию агломератов из многих первичных частиц. В зависимости от условий такие агломераты могут содержать миллионы первичных частиц в общей водяной оболочке. Первичные частицы чрезвычайно несовершенны по форме и ионы кристаллической решетки очень быстро покидают «несовершенные места» поверхности и осаждаются на менее активных местах. Это означает, что когда осадок оставляют в маточном растворе, первичные частицы быстро и непрерывно перекристаллизовываются. Экспериментально это было показано при исследовании старения быстро образованных осадков $PbSO_4$ [1], $BaSO_4$ [2], AgCl [3], AgBr [4], $PbCrO_4$ [5].

Увеличение температуры жидкости над осадком значительно увеличивает скорость перекристаллизации. Не следует ожидать, чтобы быстрая перекристаллизация первичных частиц в значительной мере отразилась на величине внешней поверхности осадка. Все же было найдено, что при старении осадка, особенно на первых этапах этого процесса, когда перекристаллизация имеет особенно большое значение, внешняя поверхность осадка уменьшается заметно. Так, например, поверхность частиц осадка $BaSO_4$, получаемого быстрым смешением 0,1*M* растворов $Ba(NO_3)_2$ и $Na_2SO_4$, уменьшается более, чем в четыре раза, когда осадок оставляют в маточном растворе в течение дня. Это уменьшение поверхности происходит от того, что первичные частицы в результате непрерывной их перекристаллизации цементируются, образуя агломераты. Как было сказано выше, ионы кристаллической решетки осадка переходят с сильноактивных мест в жидкую оболочку, охватывающую первичные частицы. Эта жидкая пленка становится пересыщенной по отношению к более нормальным местам поверхности, где ионы решетки осаждаются снова. Однако часть этих ионов может также выделиться в жидкой пленке между частицами, образуя между ними мосты и цементируя их друг с другом. При дальнейшем старении цементация становится более полной от того, что жидкая пленка между частицами в агломерате совсем исчезает, вытесняемая ионами кристаллической решетки. Так образуются большие кристаллы мозаичной структуры.

[1] J. Kolthoff, Ch. Rosenblum, Am. Ch. Soc. **56**, 1264 (1934), 57, 597, 67, (1935) Kolthoff, Fisher, loc. cit. **61** 191, 195 (1939).
[2] I. Kolthoff, G. Noponen J. Am. Ch. Soc. **60**, 197, 499, 505 (1938).
[3] I. Kolthoff, H. Yutry, J. Am. ch. Soc. **59**, 916, 1634, 20-9 (1937).
[4] I. Kolthoff, A. O'Brien, J. Am. ch. Soc. **61**, 3409, 3414 (1939); J. Ch. Phys. **7**, 401 (1939); I. Kolthoff, F. Eggersen, J. Am. Ch. Soc. **61**, 1036 (1939).
[5] I. Kolthoff, F. Eggersen, I. Am. Ch. Soc. **62**, 2125 (1940); **63**, 1412 (1941).

Быстрая перекристаллизация первичных частиц имеет большое значение в аналитической химии. Частицы, быстро выделяющиеся из сильнопересыщенных растворов, обычно бывают значительно загрязнены соосажденными веществами, увлеченными осадком из раствора. Во время перекристаллизации эти соосажденные вещества переходят в жидкую оболочку и извлекаются из кристаллических частиц. Таким образом перекристаллизация приводит не только к улучшению формы маленьких кристаллов, но и к их очищению. Влияние старения осадка, особенно при высоких температурах, на его чистоту более подробно будет обсуждено в следующей главе, посвященной явлению соосаждения.

В осадках описанного типа быстрая перекристаллизация первичных частиц преобладает над всеми другими изменениями, какие могут происходить с осадками во время их старения. Следует, однако, рассмотреть и другой вид старения, обычно называемый оствальдовским созреванием. Этот вид старения может иметь большое значение, когда осадок настаивается в маточном растворе при высокой температуре.

На предыдущих страницах было показано, что мелкие частицы осадка имеют бóльшую растворимость, чем частицы более крупных размеров. Следовательно, во время «старения» осадка, особенно при высоких температурах, малые частицы должны переходить в раствор, а большие частицы должны увеличиваться в своих размерах за счет мелких частиц.

Скорость перекристаллизации возрастает с увеличением растворимости вещества в той среде, в которой находится осадок. Если растворимость очень мала, то перекристаллизация, как правило, происходит чрезвычайно медленно. Так, Дэндон (loc. cit.) кипятил суспензию $BaSO_4$ (размер частиц 0,2—0,3 μ) с обратным холодильником в течение недели, причем заметных изменений в размерах частиц не произошло даже тогда, когда была прибавлена «затравка» крупных кристаллов. Тримбль[1] настаивал в течение нескольких часов тонкий порошок $BaSO_4$ в присутствии HCl при 100°. Микроскопическое исследование показало, что средний размер частиц (от 1 до 4 μ) остался при этом настаивании без изменения, но все же осадок стал легче отделяться при фильтровании. При перемешивании смеси во время настаивания нельзя было получить прозрачный фильтрат даже через 3—4 дня.

**2. Осадок выделяется из относительно разбавленных растворов при высоких температурах.** В этих условиях первичный осадок обычно состоит из частиц, достигающих размера в 1 μ и более. Но надо понять, что первичные частицы образуются очень быстро и не имеют возможности вырасти в кристаллы совершенной формы. Поэтому при настаивании осадка в маточном растворе происходит процесс совершенствования формы кри-

[1] H. Trimble, J. Phys. Ch. **31**, 601 (1927).

сталлов, благодаря которому внутренняя поверхность их уменьшается. Это совершенствование формы кристаллов имеет большое значение в аналитической химии, так как оно приводит к уменьшению поверхности, а следовательно, и к уменьшению адсорбции осадком посторонних ионов. После настаивания в маточном растворе осадок, как правило, получается в более чистом виде. Раньше часто утверждали, что настаивание осадка необходимо для достижения полноты осаждения, но во многих случаях осаждение заканчивается через несколько минут после добавления осаждающего реактива. В главе о соосаждении мы покажем, как благотворно отражается на чистоте различных осадков настаивание их в маточных растворах.

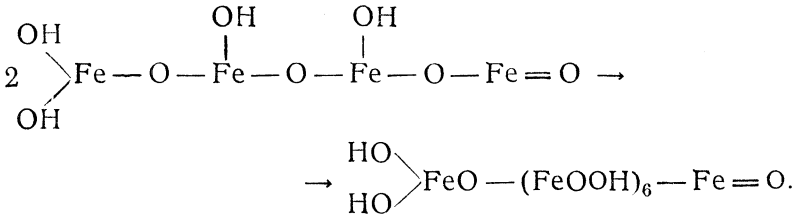
Уменьшение внутренней поверхности осадка во время «старения» его (даже при комнатной температуре) можно демонстрировать следующим простым опытом. Если $BaSO_4$ сейчас же после осаждения взболтать с раствором перманганата, то через несколько минут осадок окрасится в бледнорозовый цвет. Интенсивность этой окраски, показывающая количество перманганата внутри кристаллов, с течением времени увеличивается и достигает максимума через один или два дня. Перманганат проникает в кристаллы во время совершенствования (т. е. перекристаллизации) свежеобразованного осадка. Такой окрашенный осадок не обесцвечивается при его промывании и сохраняет окраску даже после взбалтывания с раствором $H_2O_2$ или щавелевой кислоты в 2 *N* HCl. Если, однако, дать постоять осадку $BaSO_4$ несколько дней после его выделения и только потом обработать осадок перманганатом, то последний не будет проникать внутрь кристаллов, т. е. за это время кристаллы первичного осадка достигли вполне совершенной формы.

**3. Первичный осадок состоит из метастабильного соединения.** В этом случае при стоянии или нагревании в маточном растворе осадок быстро перекристаллизовывается с образованием устойчивой кристаллической формы. С таким случаем мы встречаемся, например, при осаждении оксалата кальция из довольно концентрированных растворов при комнатной температуре. Первичный осадок, состоящий из высших гидратов оксалата кальция, при настаивании превращается в устойчивый моногидрат. Следствием этого является получение более чистого осадка, так как устойчивая форма образуется очень медленно и состоит из кристаллов более совершенной формы по сравнению с формой кристаллов первичного осадка.

**4. Первичный осадок аморфен** (например, осадки водных окисей $Fe^{III}$ или Al). Старение таких осадков при высоких температурах приводит к превращению их в кристаллическую форму. Процесс этот сопровождается уменьшением общей поверхности осадка.

Кроме того, осадок может «стареть» и вследствие химического взаимодействия между частицами. Это происходит, когда первичные аморфные частицы обладают большой реакционной

способностью и природа их допускает между ними химическое взаимодействие. В качестве примера можно привести процесс старения водной окиси железа (орто-гидроокиси железа). В первых стадиях старения этого осадка 2 молекулы орто-гидроокиси железа соединяются, образуя продукт полимеризации, имеющий 8 атомов железа [1]:



К нему затем присоединяются дальнейшие молекулы орто-гидроокиси и, в конце концов, образуются агломераты, имеющие цепочечное строение и содержащие 40—50 атомов железа. Хотя в таких агломератах атомы располагаются в определенном порядке, они все же еще не являются кристаллами. Процесс полимеризации сопровождается дегидратацией осадка и изменением его цвета. В результате старения образуется сначала желтая аморфная железная кислота (ferric acid), имеющая циклическое строение, и, наконец, кристаллический гетит. Скорость старения и характер его в значительной степени зависят от состава среды, в которой этот процесс происходит.

Водные окислы, образующиеся в обычных аналитических условиях, стареют очень медленно, и осадок надолго сохраняет свой первоначальный студенистый вид. Образования таких осадков следует по возможности избегать в весовом анализе. Это может быть иногда сделано созданием таких условий осаждения, при которых степень пересыщения оказывается не слишком большой. При осаждении, например, водной окиси алюминия можно прибавить в избытке едкий натр, с которым алюминий образует растворимый алюминат, а затем, подогрев раствор, пропустить через него медленный ток $CO_2$. Последний нейтрализует избыток сильной щелочи, и в таких условиях водная окись алюминия образуется в виде тяжелого осадка, быстро оседающего на дно стакана и легко отделяемого фильтрованием. Этим способом редко пользуются вследствие увеличения при его применении соосаждения посторонних веществ [2].

---

[1] См. обзор: A. Krause, Kolloid.-Z. **72**, 18 (1935).

[2] * Хороших результатов можно достичь (особенно при осаждении Al, Fe и т. п. из чистых растворов их солей) прибавляя концентрированный раствор аммиака к анализируемому раствору, объем которого уменьшен выпариванием до нескольких миллилитров, и разбавляя затем смесь водой. Н. Тананаев, Аналитическая химия, стр. 108, 1934. При этом выделяется тяжелый осадок, который легко можно отфильтровать и промыть. *

Плотные осадки водной окиси алюминия получали[1], прибавляя к раствору алюминиевой соли сукцинат натрия (янтарнокислый натрий) в качестве буфера и мочевину. При нагревании мочевина медленно гидролизуется, образуя карбонат аммония, и соответственно этому медленно возрастает pH раствора. Полное осаждение происходит при pH 4,2—4,6. Осадок образуется медленно в условиях слабого пересыщения, и потому он получается в плотном виде.

Студенистые осадки очень трудно отфильтровать и освободить от примесей промыванием. Первичные частицы таких осадков значительно меньше пор фильтровальной бумаги, осадок, однако, не проходит сквозь фильтр, потому что эти частицы соединяются друг с другом с образованием вторичных агрегатов, имеющих значительно бóльшие размеры. Студенистые осадки имеют определенную склонность забивать поры фильтра, поэтому отфильтровывать их надо через неплотную фильтровальную бумагу, но даже и тогда такой студенистый осадок создает нередко на поверхности бумаги почти непроницаемый для раствора слой. «Фильтрование при этом совершенно прекращается, так как, хотя капиллярные промежутки между частицами и наполнены жидкостью, все же нельзя заставить ее пройти сквозь этот слой, даже применяя отсасывание или давление сверху. Очевидно, при применении силы, достаточной для удаления влаги из промежутка между частицами, происходит одновременно разложение вторичных агрегатов на мелкие первичные частицы и проникновение последних в поры фильтра. Можно, конечно, пользоваться ультрафильтрами, поры которых меньше первичных частиц осадка, но тогда фильтрование будет происходить настолько медленно, что в обычной аналитической работе такой метод применять нельзя»[2]. Для фильтрования студенистых осадков были предложены особые мембранные фильтры, сделанные из эфиров целлюлозы путем растворения эфиров в подходящем растворителе и выпаривания полученного раствора[3]. Очень помогает отфильтровыванию студенистых осадков добавление к ним бумажной массы (стр. 197).

Тонкодисперсные осадки можно коагулировать добавлением очень малых количеств органических веществ, имеющих свойства лиофильных коллоидов, таких, например, как желатина, агар-агар и гумми-арабик. В противоположность их обычному поведению, эти вещества, когда они присутствуют в ничтожно малых количествах, не стабилизируют гидрофобные золи, а, наоборот, вызывают быструю и полную их коагуляцию. Это явление называется очувствлением (sensitization) и имеет очень большое значение в аналитической химии. Когда имеют дело с тонко-

---

[1] H. Willard, H. Tang. Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **9**, 357 (1937).

[2] T. Smith. Analytical Processes, London 1920.

[3] См. R. Zsigmondy, W. Bachmann, Z. anorg. allgem. Ch. **103**, 119 (1918); R. Zsigmondy, G. Jander, Z. anal. Ch. **58**, 241 (1919).

дисперсными осадками, которые очень трудно отфильтровать вследствие их слизистого характера, добавлением подходящего очувствителя можно значительно улучшить положение. Так, при добавлении 0,5—2,0 *мг* желатины перед осаждением сероводородом ZnS из раствора, содержащего большое количество $(NH_4)_2SO_4$, можно получить хорошо коагулирующийся, легко отделяемый фильтрованием осадок [1]. Желатина также рекомендовалась [2] для получения легко отделяемых фильтрованием осадков $CaF_2$. Она, очевидно, будет полезной и для получения хороших осадков различных водных окисей, например водных окисей Zr, Ti, Yb, Ta, Nb, Ni и т. п. Особое значение желатина, очевидно, имеет для количественного осаждения кремнекислоты, которая проявляет сильную тенденцию оставаться в растворе в виде гидрофильного коллоида. Интересные результаты в этом отношении получили Вайс и Зигер. Эти авторы утверждают, что при подходящих условиях можно добавлением желатины добиться количественного осаждения коллоидной кремнекислоты. Это значительно упростило бы обычный ход анализа, требующий выпаривания раствора досуха, высушивания остатка, растворения, фильтрования и выпаривания фильтрата (стр. 416—418) [3].

### *ЗАДАЧИ*

1. При осаждении серебра из раствора добавлением к нему в избытке KJ часть AgJ осталась в растворе в коллоидном состоянии. Как можно скоагулировать этот AgJ? Как надо промывать осадок, чтобы после прокаливания он не содержал ничего помимо AgJ?
2. Надо произвести анализ раствора, содержащего ионы $Fe^{3+}$, $Mg^{2+}$ и ионы $SO_4^{2-}$; $Fe^{III}$ мешает определению Mg и определению ионов $SO_4^{2-}$. Его удаляют осаждением в виде водной окиси. Последнее можно производить в слабокислом и в аммиачном растворах. Какое из этих условий следует выбрать, если в растворе будет затем определяться Mg, и какое при последующем определении ионов $SO_4^{2-}$?
3. $BaCrO_4$, осажденный в обычных условиях, состоит из очень мелких кристаллических частиц. Как надо поступать для получения кристаллов более крупных размеров?
4. ZnS можно осаждать из нейтрального или щелочного раствора (добавляя к последнему $(NH_4)_2S$ или $Na_2S$) и из слабокислого раствора (pH = 3—4), пропуская через него $H_2S$. В каких условиях можно ожидать получения более крупнозернистого осадка?

---

[1] J. Caldwell, M. Moyer, Jnd. Eng. Ch., Anal Ed. **7**, 385 (1935); J. Caldwell, J. Am. Ch. Soc. **57**, 96, 2372 (1935); см. также: W. Weprizkaja, Z. anal. Ch. **111**, 287 (1937—1938).

[2] Н. Михайлова, Зав. Лаб. **6**, 1154 (1937).

[3] L. Weisz, H. Sieger, Z. anal. Ch **119**, 245 (1940).

*Применение желатины для количественного осаждения коллоидной кремнекислоты было впервые предложено К. Тимофеюк [Зав. Лаб. **2**, 19 (1933)] и затем изучалось рядом советских авторов задолго до появления указанной статьи Вейса и Зигера; см.: Р. Каневская, Зав. Лаб. **4**, 225 (1935); Н. Тананаев, М. Бычков, Зав. Лаб. **4**, 648 (1935); В. Веприцкая, Зав. Лаб. **4**, 1514 (1935).*

ГЛАВА VIII

# СООСАЖДЕНИЕ

Выделяющиеся из раствора осадки обычно содержат в себе примеси посторонних веществ, включая маточный раствор. Загрязнение осадка веществами, которые в условиях осаждения должны были бы полностью остаться в растворе, называется соосаждением. Загрязнение вследствие соосаждения надо четко отличать от загрязнения в результате чисто химического осаждения (и от последующего осаждения, стр. 121). При добавлении, например, хлорида бария к раствору сульфата калия образуется осадок сульфата бария, который после промывания его будет содержать в себе некоторое количество сульфата калия, несмотря на то, что сульфат калия — соль легко растворимая в воде; это — соосаждение. С другой стороны, пропуская $H_2S$ через раствор соли меди, содержащий следы свинца, мы получим осадок сульфида меди, загрязненный свинцом, но это загрязнение происходит не в результате соосаждения, а вследствие осаждения свинца в виде PbS. При исследовании проблемы получения чистых осадков надо иметь классификацию различных типов соосаждения. Такую классификацию мы приводим ниже [1].

## Классификация различных типов соосаждения

**1. Соосаждение.** 1) *Адсорбция на поверхности осадка частиц, находящихся в растворе.* Загрязнение в данном случае находится на поверхности осадка, а не внутри его. Адсорбционные свойства ионного осадка (т. е. осадка, имеющего ионную кристаллическую решетку) будут рассмотрены в следующем разделе этой главы (стр. 123). Загрязнение осадков вследствие поверхностной адсорбции имеет особенно большое практическое значение при получении осадков с большой поверхностью, например осадков коагулировавшего коллоида (галогениды серебра, водные окиси).

2) *Окклюзия: включение посторонних ионов (и молекул растворителя) во время образования осадка. Этот вид соосаждения имеет общее и очень большое практическое значение.*

---

[1] См. I. Kolthoff, J. Phys. Ch. **36**, 860 (1932).

Если включенное вещество входит в кристаллическую решетку осадка, оно окклюдируется, образуя смешанные кристаллы или твердый раствор (примеры образования смешанных кристаллов: $BaSO_4 + PbSO_4$; $BaSO_4 + BaCrO_4$; $AgBr + AgCl$; $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$). Если соосажденное вещество не входит в кристаллическую решетку осадка, оно адсорбируется во время роста первичных частиц до частиц большего размера и образует «несовершенные места» в кристаллической решетке осадка. Если таким кристаллам предоставить возможность стать более совершенными, подвергая их повторной перекристаллизации (старению, см. стр. 110 и 132), то соосажденные примеси, не входящие в кристаллическую решетку, удаляются и осадок получается значительно более чистым.

Если примесь находится в осадке, образуя смешанные кристаллы, то старение (повторная перекристаллизация) не приводит к полному удалению постороннего вещества, но к некоторому равновесию между смешанными кристаллами и маточным раствором. Распределение примеси, образующей смешанный кристалл, между твердым веществом и раствором при достижении равновесия можно выразить простым уравнением.

Рассмотрим в качестве примера образование смешанных кристаллов $BaSO_4$ и $PbSO_4$. Ионы $Pb^{2+}$ имеют примерно те же размеры, что и ионы $Ba^{2+}$, и могут замещать последние в кристаллической решетке $BaSO_4$:

$$BaSO_4 + Pb^{2+} \rightleftarrows PbSO_4 + Ba^{2+}.$$

Когда эта система находится в равновесии, то распределение свинца между осадком и раствором может быть выражено следующим уравнением, справедливым в довольно широких границах содержания свинца в осадке:

$$\frac{[Ba] \text{ в растворе}}{[Ba] \text{ в осадке}} = D \frac{[Pb] \text{ в растворе}}{[Pb] \text{ в осадке}}. \qquad (1)$$

$D$ — коэфициент распределения.

Когда осаждение происходит в условиях аналитического определения, равновесие распределения едва ли когда-нибудь достигается. Происходящее в этих случаях распределение загрязняющей примеси совершенно отличается [1] от определяемого уравнением (1), и количество соосажденной в смешанном кристалле примеси в большой мере зависит от условий осаждения [2]. В связи с этим, одни и те же качественные правила соосаждения (см. стр. 130) будут верны как в тех случаях, когда соосажденное вещество входит в смешанные кристаллы

---

[1] H. Doerner, W. Hoskins, J. Am. Ch. Soc. **47**, 662 (1928).

[2] О соосаждении свинца с $BaSO_4$ см. I. Kolthoff, G. Noponen; J. Am. Ch. Soc. **60**, 197, 508 (1938); о соосаждении ионов $Cl^-$ с AgBr см., I. Kolthoff, F. Eggertsen, loc. cit. **61**, 1036 (1939).

с осадком, так и тогда, когда оно не включено в кристаллическую решетку, а образует «несовершенные места».

Следует лишь подчеркнуть, что, когда примесь не входит в кристаллическую решетку, старение может привести к получению чистого осадка, в случае же образования смешанных кристаллов конечным результатом старения может быть лишь приближение к тому распределению, которое выражается уравнением (1).

3) *Образование химических соединений.* Присутствие примесей в осадках часто объясняют образованием определенных химических соединений этих примесей с основным веществом осадка. Присутствие, например, $BaCl_2$ или $K_2SO_4$ в осадке $BaSO_4$ объясняют часто образованием следующих соединений:



В действительности образование подобных химических соединений происходит очень редко и вряд ли имеет какое-либо значение в химическом анализе.

Осадки различного химического состава могут получаться, когда центральный атом выделяющегося соединения имеет определенное число координационных групп, и группы эти могут замещаться на другие химические группы. Рассмотрим какую-нибудь водную окись трехвалентного металла, например $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$. Осадок этого вещества, образующийся при медленном добавлении щелочи к раствору соли алюминия, не обязательно имеет состав, точно отвечающий приведенной выше формуле. Это может быть соединение типа $Al^{3+}[(OH^-)_y A^-_{3-y}] \cdot xH_2O$, или $Al^{3+}[OH^-)_y \underline{A^{2-}_{3-y}}] \cdot xH_2O$, или $Al^{3+}[(OH^-)_y \underline{A^{3-}_{3-y}}]$, где $A^-$, $A^{2-}$ и $A^{3-}$ означают соответственно одно-, двух- и трехвалентные анионы. Образующиеся вещества имеют аморфный характер и не являются химическими соединениями точно определенного состава: отношение числа группы $OH^-$ к числу анионов в осадке может быть различным в широких пределах [1]. Экспериментально очень трудно отличить такие координационно замещенные соединения от водных окисей, содержащих анион A вследствие адсорбции кислоты HA.

Есть редкие случаи, когда осадитель сначала выделяет осадок ожидаемого химического состава, который затем реагирует с избытком реактива, образуя двойную соль. Так, например, при осаждении лантана оксалатами щелочных металлов сначала

[1] См. G. Jander, K. Jahr, Kolloid Beih. **43**, 295 (1936); A. Thomas, R. Vartanian, J. Am. Ch. Soc. **57**, 4 (1935); T. Whitehead, J. Clau, C. Hawthorne, loc. cit. **59**, 1349 (1937).

выделяется $La_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$, а затем с избытком реактива получается двойной оксалат типа $La_2(C_2O_4)_3 \cdot Na_2C_2O_4 \cdot yH_2O$ [1]. Подобным же образом, при осаждении оксалата хлоридом или бромидом свинца сначала осаждается $Pb(C_2O_4)_2$, а потом с избытком реактива образуется $PbC_2O_4 \cdot PbCl_2$ или $PbC_2O_4 \cdot PbBr_2$ [2].

Указание на то, что рассматриваемое соосаждение относится к рассматриваемому типу, может быть найдено в следующем: количество соосажденного вещества в случае образования химического соединения будет мало, если избыток реактива незначителен, и будет очень быстро возрастать с увеличением избытка осаждающего реактива. Строго говоря, образование нового соединения с избытком реактива следует отнести не к соосаждению, а к последующему осаждению, о котором говорится в следующем параграфе.

**2. Последующее осаждение.** В этом случае первичный осадок выделяется в более или менее чистой форме, а вторая фаза (постороннее вещество) медленно осаждается после выделения главного осадка. Здесь мы имеем не соосаждение, а последующее осаждение второй фазы. Последующее осаждение может произойти только тогда, когда маточный раствор пересыщен по отношению к какому-либо постороннему веществу, которое кристаллизуется из него очень медленно. При осаждении $CaC_2O_4$ в присутствии Mg малые количества последнего с о о с а ж д а ю т с я вместе с $CaC_2O_4$. Но если оставить полученную суспензию на продолжительное время перед фильтрованием, то может произойти п о с л е д у ю щ е е о с а ж д е н и е некоторого количества $MgC_2O_4$ и загрязнение им осадка $CaC_2O_4$ (стр. 372).

Явление последующего осаждения имеет особенно большое значение при отделении металлов друг от друга при помощи $H_2O$. В качественном, а также и в количественном анализе часто пользуются тем, что металлы так называемой второй группы (ртуть, медь и т. п.) образуют сульфиды, нерастворимые в разбавленных минеральных кислотах, а металлы третьей группы (цинк, марганец и т. п.) не осаждаются сероводородом из слабокислой среды. Зная произведение растворимости сульфида того или иного металла и концентрацию водородных ионов в растворе (стр. 67), можно вычислить, какое количество сульфида будет в растворе этой кислотности, если раствор насытить сероводородом. Так, мы найдем, что количество ZnS, растворяющееся в 0,1 *N* кислоте, насыщенной сероводородом, соответствует приблизительно $5 \cdot 10^{-5}$ *M* его концентрации. Тем не менее при пропускании сероводорода через раствор, 0,1 *N* по содержанию в нем HCl и 0,01 *M* по содержанию цинка, мы не получим осадка, если не дать раствору стоять очень долго. После насыщения сероводородом раствор становится пересыщенным по отношению к ZnS, но осадок выделяется очень медленно, так как

[1] I. Kolthoff, R. Elmquist, J. Am. Ch. Soc. **53**, 1232 (1931).
[2] Karaoglanow, B. Sagortschew, Z. anorg. Ch. **199**, 7 (1931).

концентрация одного из реагирующих ионов (сульфид-иона) чрезвычайно мала (величина порядка $10^{-21}$ $M$). Наличие в растворе какого-либо тонкого порошка всегда способствует выпадению осадка из пересыщенных растворов. В данном случае добавлением таких веществ можно вызвать осаждение ZnS, хотя действие большинства из этих веществ очень незначительно [1]. Сульфиды металлов второй группы оказывают очень определенное каталитическое влияние на скорость осаждения сульфида цинка. Если мы имеем раствор солей меди (или двухвалентной ртути) и цинка в 0,2 $N$ $H_2SO_4$ и пропустим через такой раствор сероводород, то сначала выделится CuS (или HgS), не содержащий в себе цинка (здесь нет с о о с а ж д е н и я). Однако выпавший осадок CuS способствует выделению ZnS, и если подождать некоторое время перед фильтрованием, то в отфильтрованном осадке можно будет обнаружить цинк.

Это влияние сульфидов тяжелых металлов на осаждение ZnS объясняется их сильными адсорбционными свойствами в отношении сероводорода и других сульфидов (стр. 100 и рис. 5).

Концентрация ионов $S^{2-}$ на поверхности соприкосновения сульфида тяжелого металла с раствором больше, чем во всех других местах раствора. Но скорость осаждения является функцией концентраций реагирующих компонентов; следовательно мы можем ожидать, что на поверхности осадка сульфида тяжелого металла будет скорее происходить осаждение ZnS, чем в растворе. Это же действие осадка сульфидов тяжелых металлов может быть объяснено и другим способом. Частицы осадка сильно адсорбируют сульфид-ионы, которые прилипают к поверхности этих частиц. Противоионами в образующемся двойном слое (стр. 100) становятся ионы водорода. Эти последние могут замещаться другими ионами, в частности ионами $Zn^{2+}$, и тогда получается слой адсорбированного ZnS. Если произведение концентраций ионов $Zn^{2+}$ и ионов $S^{2-}$ в растворе превышает произведение растворимости ZnS, то последний будет осаждаться на этом адсорбированном слое. Осадок выделяется в виде исключительно мелких частиц. Каждый новый слой сульфида цинка будет способствовать дальнейшему осаждению по тем же причинам.

Влияние HgS на последующее осаждение ZnS очень велико. Табл. 12 ясно показывает, как возрастает последующее осаждение с увеличением промежутка времени между осаждением и фильтрованием [2].

---

[1] I. K o l t h o f f, E. P e a r s o n, J. Phys. Chem. **36**, 549 (1932).

[2] I. K o l t h o f f, R. M o l t z a u, J. Phys. Ch. **40**, 779 (1936); о последующем осаждении цинка с сульфидом висмута см.: I. K o l t h o f f, F. G r i f f t h, ibid. **42**, 531 (1938); о последующем осаждении никеля с сульфидами меди, двухвалентной ртути и цинка см.: I. K o l t h o f f, F. G r i f f i t h, loc. cit. **42**, 541 (1938); последующее осаждение сульфида железа (II) с сульфидом меди см.: I. K o l t h o f f, F. G r i f f i t h, J. Am. Ch. Soc. **60**, 2036 (1938).

Таблица 12. *Последующее осаждение сульфида цинка под действием сульфида ртути*

25 *мл* 0,05 *М* $HgCl_2$ и 25 *мл* 0,05 *М* $ZnSO_4$ в 0,35 *N* $H_2SO_4$

| Продолжительность пропускания $H_2S$, минуты | Продолжительность взбалтывания под давлением $H_2S$ перед началом фильтрования, минуты | Количество Zn, обнаруженное в осадке, в % по отношению ко всему первоначально взятому его количеству |
|---|---|---|
| 3 | 0 | 37,3 |
| 4 | 10 | 89,2 |
| 3 | 20 | 91,5 |
| 3 | 60 | 94,5 |
| 3 | 30 | 0,1 (без $HgCl_2$ при той же кислотности) |

При количественном разделении различных металлов с помощью $H_2S$ (при разной кислотности раствора) надо всегда учитывать возможность последующего осаждения второго сульфида, вызванного осадком первого сульфида.

## Адсорбционные свойства осадков, имеющих ионные кристаллические решетки

Мы не будем здесь описывать всех свойств осадков, имеющих ионные кристаллические решетки, и ограничимся лишь теми свойствами, которые имеют значение в аналитической химии.

**Адсорбция солей, имеющих общий ион с осадком.** Рис. 6 показывает схематический разрез кристалла, имеющего простое

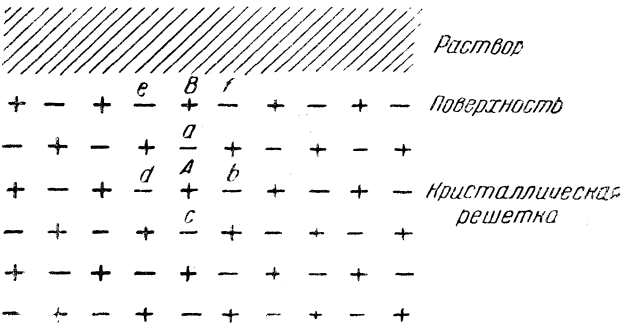



Рис. 6.

строение типа NaCl; знак плюс означает положительные ионы, знак минус — отрицательные ионы. Положительный ион *A* в глубине кристалла испытывает притяжение со стороны четырех окружающих его отрицательных ионов; *a*, *b*, *c* и *d*, а также, конечно, и иона, находящегося непосредственно над ним, и иона

под ним. На ион *A* действуют, следовательно, электрические силы шести окружающих его отрицательных ионов. Ион *B*, находящийся на поверхности кристалла, притягивается только пятью отрицательными ионами (*e, a, f* и двумя ионами в соседних плоскостях). Следовательно, положительные ионы на поверхности кристалла имеют остаточные валентности, которыми они могут притягивать к себе отрицательные ионы из раствора. Преимущественно они будут адсорбировать отрицательные ионы того же типа, какие входят в состав кристаллической решетки, так как сила притяжения между положительными и отрицательными ионами решетки должна быть очень велика, на что указывает малая растворимость кристаллов осадка. По тем же причинам отрицательные ионы на поверхности кристаллов будут притягивать к себе из раствора положительные ионы, причем также преимущественно такие, какие входят в состав решетки. Если катионы из раствора притягиваются и адсорбируются поверхностью кристаллов, то одновременно должно быть привлечено к поверхности кристаллов и эквивалентное этим катионам количество отрицательных ионов (посторонних, не таких, какие входят в состав решетки), так как иначе раствор имел бы отрицательный заряд, а поверхность кристаллов была бы заряжена положительно, что невозможно. Таким образом, в результате действия сил притяжения поверхностью осадка будет адсорбирована соль, один из ионов которой совпадает с ионами кристаллической решетки. Много лет тому назад было показано [1], что чистое серебро адсорбирует как другие соли серебра, так и другие иодиды.

Рассмотрим теперь адсорбцию различных солей, имеющих общий ион с ионами кристаллической решетки, например адсорбцию солей бария осадком $BaSO_4$. Экспериментально было найдено, что при одинакозой конечной концентрации соли в растворе адсорбция различных солей бария будет не одинаковой, но *тем большей, чем меньше растворимость бариевой соли.* Это отношение было формулировано Панетом — Фаянсом — Ганом в следующем правиле адсорбции:

*Ионная решетка сильнее адсорбирует из раствора те посторонние ионы, соединения которых с ионами решетки обладают наименьшей растворимостью в данной среде.*

Было, например, найдено [2], что при той же конечной концентрации в растворе ацетат серебра значительно сильнее адсорбируется иодидом серебра, чем $AgNO_3$, так как растворимость $AgC_2H_3O_2$ меньше растворимости $AgNO_3$. Количество адсорбируемого вещества зависит не только от его растворимости, но и от других факторов, из которых важнейшие: степень электролитической диссоциации адсорбированного соединения и деформируемость адсорбированных

[1] A. Lottermoser, A. Rothe, Z. phys. Ch. **62**, 359 (1908).
[2] J. Beekley, H. Taylor, J. Phys. Ch. **29**, 942 (1915).

ионов. С понижением диссоциации соединения адсорбция возрастает. $H_2S$, например, будучи слабым электролитом, адсорбируется сильнее сульфидов металлов.

Величина адсорбции возрастает также с увеличением деформируемости адсорбированных ионов. Ионы не имеют прочного строения, и действием электрических сил можно деформировать их внешнюю электронную оболочку. Анионы, как правило, деформируются легче катионов; у первых способность деформироваться возрастает с увеличением их размеров. Анионы больших молекул ароматического ряда (красителей) отличаются особенно большой способностью к деформации. Этим пользуются в объемном анализе, где применяют особые адсорбционные индикаторы (подробно о механизме действия адсорбционных индикаторов см. на стр. 490).

*Для понимания явления соосаждения следует запомнить, что осадок адсорбирует соли, содержащие тот же катион или тот же анион, которые входят в состав его кристаллической решетки, и что адсорбция, как правило, возрастает с понижением растворимости и понижением электролитической диссоциации адсорбированного соединения.*

**Адсорбция солей, не имеющих общих ионов с осадком. Обменная адсорбция.** Выше было объяснено, что ионы на поверхности ионной кристаллической решетки обладают остаточными валентными силами. Поэтому отрицательные ионы поверхности притягивают к себе из раствора положительные ионы, а положительные ионы поверхности притягивают отрицательные ионы. Можно было бы ожидать, что соль, не имеющая с осадком общих ионов, будет адсорбирована как таковая поверхностью этого осадка. В действительности может происходить и совсем другой процесс.

При обсуждении влияния «старения» осадка на его строение, мы упоминали (стр. 111) об обмене ионами, непрерывно происходящем между кристаллами осадка и насыщенным раствором. Состояние равновесия между осадком и окружающим его раствором означает, что скорость, с которой ионы кристаллической решетки покидают поверхность кристаллов, равна скорости, с которой ионы из раствора осаждаются на этой поверхности. Рассмотрим, что может произойти при взбалтывании осадка $BaSO_4$ с разбавленным раствором перхлората свинца. Ионы $Pb^{2+}$ сильно притягиваются $BaSO_4$, так как $PbSO_4$ — соль малорастворимая. С другой стороны, перхлорат-ионы не имеют заметной склонности адсорбироваться осадком, так как перхлорат бария очень легко растворим. Предположим, что *е* и *В* на рис. 6 (стр. 123) представляют ион $SO_4^{2-}$ и ион $Ba^{2+}$ и что в некоторый момент оба эти иона покидают поверхность кристалла и переходят в раствор. Тогда ионы из раствора будут стремиться занять освободившиеся места. Как ионы $Ba^{2+}$, так и ионы $Pb^{2+}$ будут сильно притягиваться решеткой кристалла, и может случиться так, что ион $Pb^{2+}$ встанет на место *В* взамен

иона $Ba^{2+}$. С другой стороны, ионы $SO_4^{2-}$ адсорбируются значительно сильнее ионов $ClO_4^-$, и потому один из ионов $SO_4^{2-}$ встанет на место *е*. Таким образом, при взбалтывании $BaSO_4$ с очень разбавленным раствором перхлората свинца произойдет следующая поверхностная реакция:

$$\underset{\text{поверхность}}{BaSO_4} + \underset{\text{раствор}}{Pb^{2+}} + 2ClO_4^- \rightleftarrows \underset{\text{поверхность}}{PbSO_4} + \underset{\text{раствор}}{Ba^{2+}} + 2ClO_4^-$$

В результате этой поверхностной реакции ионы $Ba^{2+}$ на поверхности осадка будут частично замещены ионами $Pb^{2+}$, последние будут адсорбированы, а эквивалентное им количество ионов $Ba^{2+}$ перейдет в раствор. Эта обменная адсорбция происходит несмотря на то, что произведение концентраций ионов $Pb^{2+}$ и ионов $SO_4^{2-}$ в растворе не достигает произведения растворимости сульфата свинца $PbSO_4$.

Было также доказано [1], что при взбалтывании осадка оксалата кальция с разбавленными растворами иодатов, сульфатов или гидроокисей щелочных металлов происходит частичное замещение оксалат-ионов на поверхности осадка соответственно сульфат-, иодат- или гидроксил-ионами. Адсорбции катионов при этом не происходит:

$$\underset{\text{поверхность}}{CaC_2O_4} + \underset{\text{раствор}}{SO_4^{2-}} + 2K^+ \rightleftarrows \underset{\text{поверхность}}{CaSO_4} + \underset{\text{раствор}}{C_2O_4^{2-}} + 2K^+$$

При взбалтывании того же осадка с раствором $BaCl_2$ или $MnCl_2$ происходит обмен катионами:

$$\underset{\text{поверхность}}{CaC_2O_4} + \underset{\text{раствор}}{Ba^{2+}} + 2Cl^- \rightleftarrows \underset{\text{поверхность}}{BaC_2O_4} + \underset{\text{раствор}}{Ca^{2+}} + 2Cl^-$$

Вообще говоря, при соприкосновении осадка с раствором, содержащим ионы, общие с ионами решетки осадка, и ионы посторонние того же знака, происходит известное соревнование между теми и другими ионами в стремлении их адсорбироваться осадком. Чем меньше будет растворимость соединения, образуемого этими посторонними ионами с противоположными им по знаку ионами решетки, тем больше будет возможность осуществления описанных выше процессов обменной адсорбции. Этот вывод имеет большое значение для правильного объяснения различных случаев окклюзии.

### Обмен между посторонними ионами, адсорбированными поверхностью осадка, и другими ионами в растворе

При обсуждении свойств коллоидных растворов (стр. 99) мы отмечали, что коллоидные частицы удерживаются в растворе, не соединяясь друг с другом, вследствие адсорбции ими на своей

[1] I. Kolthoff, E. Sandell, J. Am. Ch. Soc. **55**, 2170 (1933); **59**, 1543 (1937); см. также I. Kolthoff, C. Rosenblum, loc. cit. **55**, 2664 (1933).

поверхности тех ионов (катионов или анионов), из которых эти частицы состоят.

Так, при добавлении $AgNO_3$ к 0,01*N* раствору KJ (в количестве, недостаточном для полного осаждения иодида) образуется устойчивый коллоидный раствор AgJ. Частицы последнего остаются в коллоидном состоянии вследствие первичной адсорбции ими ионов $J^-$, которые, в свою очередь, притягивают к себе эквивалентное количество ионов $K^+$, образующих у каждой частицы слой противоионов. Добавлением электролита, например $KNO_3$, можно вызвать коагуляцию этого золя. Свежеосажденный AgJ содержит в себе адсорбированный KJ, который трудно удалить промыванием. Противоионы (в данном случае ионы $K^+$) можно однако заместить другими ионами. Если осадок AgJ промывать, например, разбавленным раствором $H_2SO_4$, то ионы $K^+$ будут замещены ионами водорода:

$$AgJJ^- \vdots K^+ + H^+ \rightleftarrows AgJJ^- \vdots H^+ + K^+$$

($AgJJ^- \vdots K^+$ обозначает здесь ион $J^-$, адсорбированный на поверхности частицы иодида серебра; $K^+$ — противоион).

Ионы аммония действуют подобно ионам водорода. Если осадок тщательно промыть раствором кислоты или аммонийной соли, то он все же будет содержать в себе адсорбированный иодид, но в виде $NH_4J$ или HJ. Так как оба эти вещества летучи, то при прокаливании такого осадка мы получим его совершенно чистым.

## Адсорбция растворителя (воды) осадками. Гигроскопическая вода

Молекулы растворителя, имеющие полярный характер (диполи), притягиваются ионами поверхности кристаллической решетки и удерживаются этой поверхностью очень сильно. Воздушно-сухой осадок поэтому всегда содержит в себе адсорбированную воду, которую можно назвать гигроскопической водой. Количество адсорбированной воды возрастает с увеличением общей поверхности осадка, причем адсорбция происходит как на внешних, так и на внутренних поверхностях отдельных частиц. Некоторые авторы рекомендуют взвешивание осадков в воздушно-сухом виде после следующей их обработки. После обычного промывания, осадок промывают спиртом, затем эфиром, пропускают некоторое время воздух для удаления эфира и взвешивают. В таких условиях получают обычно несколько повышенные результаты вследствие адсорбции осадком водяных паров и окклюзии воды. Так, например, было найдено [1], что $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, осажденный в обычных аналитических условиях (разбавленный слабокислый раствор, осаждение при 100°), содержит в воздушно-сухом состоянии 1% гигро-

[1] E. Sandell, I. Kolthoff, J. Phys. Ch. **37**, 153 (1933).

скопической воды. Эта вода частично удаляется при нагревании осадка до 105—110°, но быстро снова поглощается осадком при выставлении его на воздух. Если общую поверхность осадка уменьшить настаиванием его в маточном растворе при высокой температуре (перекристаллизация, сопровождаемая получением кристаллов более правильной формы, стр. 111 и 133), то количество гигроскопической влаги в нем пропорционально понизится.

Сульфат бария легко отдает адсорбированную воду при 100°, но окклюдированная вода при температурах ниже 500° удаляется лишь очень медленно.

### Теория соосаждения. Поверхностная адсорбция. Осадки коагулировавших коллоидов

Если осадок имеет большую поверхность, то загрязнение его может объясняться поверхностной адсорбцией. Это происходит при выделении осадков в виде коагулированных коллоидов (сульфиды металлов, водные окиси, галогениды серебра). В таких случаях первоначально адсорбируется один из ионов, входящих в состав осадка, а затем к поверхности привлекается эквивалентное количество постороннего иона (рис. 5 и стр. 100). При осаждении, например, серебра добавлением в избытке KCl некоторое количество последнего (т. е. ионов $Cl^-$ и $K^+$, будет адсорбировано. Промывая осадок разбавленной кислотой или раствором аммонийной соли, мы замещаем калий на водород или аммоний; полученные в адсорбированном слое $NH_4Cl$ или HCl при прокаливании осадка улетучатся. Бромид серебра, образованный осаждением бромид-ионов избытком ионов $Ag^+$, содержит адсорбированную соль серебра, которая не может быть удалена промыванием осадка раствором подходящего электролита и последующим прокаливанием, так как нет таких солей серебра, которые улетучивались бы при прокаливании. Промывание одной водой не приводит к полному удалению адсорбированного электролита. В этих случаях можно достичь заметного уменьшения количества адсорбированного вещества, если дать осадку пройти через процесс «старения», настаивая его в маточном растворе при высокой температуре. Вследствие перекристаллизации частиц осадка, происходящей во время такого настаивания, общая его поверхность сильно уменьшается, что приводит к уменьшению и количества адсорбированного осадком электролита. AgCl очень быстро «старится» даже при комнатной температуре. Через 10 мин. после осаждения он уже не проявляет в отношении $AgNO_3$ заметных адсорбционных свойств.

Аморфные осадки водных окисей алюминия и трехвалентного железа, когда они образуются добавлением в избытке аммиака в присутствии меди, цинка, магния и т. п., показывают первичную адсорбцию гидроксил-ионов с одновременной адсорбцией одного из перечисленных выше катионов (противоионы).

В результате этой поверхностной адсорбции осадок получается сильно загрязненным [1]. Подобная же адсорбция произойдет, если мы осадим водные окиси в отсутствие других металлов (меди, цинка и т. п.), а затем прибавим соли этих металлов к раствору сейчас же после осаждения. Этот факт показывает, что мы имеем дело действительно с поверхностной адсорбцией. Удалить адсорбированные двухвалентные металлы с поверхности осадка водных окисей очень трудно. Часто рекомендуют производить осаждение в сильноаммиачной среде в присутствии большого количества аммонийных солей и промывать затем осадок раствором последних [2].

В этих условиях получается значительно более чистый осадок, так как ионы аммония частично замещают ионы $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$ и т. п., адсорбированные на поверхности осадка [3].

Если адсорбцию мешающих элементов предупредить невозможно, надо осадок растворить и вновь осадить, повторяя иногда переосаждение несколько раз.

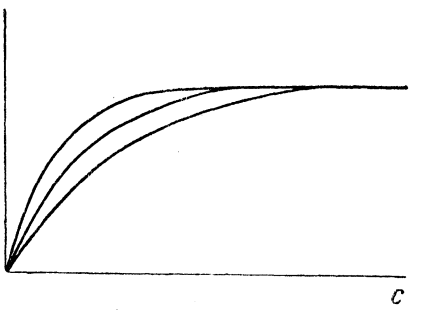



Рис. 7. Изотермы адсорбции растворенных веществ.

Переосаждение является очень действительным средством получения чистых осадков. При первом осаждении осадком захватывается только небольшая часть всей примеси, какая содержится в растворе. Растворяя осадок, мы получаем раствор, в котором эта примесь содержится в значительно меньшей концентрации, чем в первоначальном растворе. При новом осаждении опять только часть этого вещества захватывается осадком и количество соосажденной примеси теперь будет конечно значительно меньше, чем при первом осаждении. Во многих случаях при втором осаждении загрязнение осадка настолько незначительно, что им можно пренебречь. Из этого, однако, не следует делать вывод, что переосаждение всегда приводит к получению осадков одинаковой чистоты [4]. Вообще говоря, относительная адсорбция значительно больше при малых концентрациях загрязняющего вещества в растворе, чем при больших. Изменение количества адсорбированного вещества с изменением концентрации этого вещества в растворе определяется так называе-

[1] I. Kolthoff, B. Moskovitz, J. Phys. Ch. **41**, 629 (1937); I. Kolthoff, L. Overholser, loc. cit. **43**, 767, 909 (1939).

[2] * См. примечание на стр. 115.

[3] Как указано в примечании на стр. 115, в этих условиях и сама поверхность осадка получается значительно меньшей. *

[4] Графическую и математическую обработку этого вопроса см. T. Smith, Analytical Processes, 2d ed., p. 133, London 1940.

мой изотермой адсорбции. Эмпирически было найдено, что в известных границах концентраций существует следующее отношение между количеством вещества ($x$), адсорбированного осадком данного веса, и конечной концентрацией этого вещества в растворе ($c$):

$$x = \alpha c^{1/n},$$

где $\alpha$ и $n$ — константы. Изотермы адсорбции имеют обычно вид, показанный на рис. 7.

### Окклюзия: адсорбция во время роста кристаллов осадка. Окклюдируемые вещества. Окклюзия посторонних катионов и посторонних анионов

Если какой-нибудь осадок, скажем осадок $BaSO_4$, образуется в присутствии избытка соли бария, то во время роста кристаллов он будет адсорбировать ионы $Ba^{2+}$. Так как обе фазы, твердая и жидкая, должны быть электронейтральны, то вместе с ионами $Ba^{2+}$ к поверхности осадка будут привлечены и ионы $Cl^-$. Если осадок образуется в таких условиях, что кристаллы его растут очень медленно, тогда ионы $SO_4^{2-}$ из раствора успевают заместить большую часть ионов $Cl^-$, и окклюзия хлорида бария будет мала. Если, с другой стороны, кристаллы растут быстро, что и наблюдается постоянно при осаждении малорастворимых веществ, то для полного обмена между ионами $Cl^-$, захваченными осадком, и находящимися в растворе сульфат-ионами не будет достаточного времени и соосаждение будет значительным. При сравнении соосаждения различных анионов мы приходим к выводу, что их адсорбция, а следовательно и окклюзия, грубо определяется правилом адсорбции Панета-Фаянса-Гана. Чем менее растворима соль бария, тем больше она будет окклюдироваться $BaSO_4$; нитрат бария, например, окклюдируется сильнее, чем $BaCl_2$, так как первая соль менее растворима. Следует все же напомнить, что величина адсорбции определяется не одной только растворимостью, на нее влияют и другие факторы.

Если $BaSO_4$ осаждается из раствора, содержащего в избытке сульфат-ионы, то посторонние анионы будут иметь меньше возможности адсорбироваться и окклюдироваться, потому что в первую очередь будут адсорбироваться сульфат-ионы. В таких условиях будет преобладать окклюзия посторонних катионов, причем порядок этой окклюзии в значительной мере определяется правилом Панета-Фаянса-Гана. Если мы хотим, следовательно, уменьшить соосаждение анионов вместе с осадком $BaSO_4$, мы должны производить осаждение последнего в среде, содержащей избыток ионов $SO_4^{2-}$.

Давно уже известно, что при определении сульфатов в виде $BaSO_4$ в присутствии ионов $Fe^{III}$ эти последние имеют склонность захватываться осадком в значительном количестве. Соли

$Fe^{III}$ сильно гидролизуются в водных растворах с образованием многочисленных коллоидных частиц гидроокиси железа, имеющих положительный заряд. Если к раствору сульфата, содержащему $Fe^{III}$, медленно прибавлять $BaCl_2$, то первичный осадок получит отрицательный заряд вследствие адсорбции им ионов $SO_4^{2-}$. Отрицательно заряженные частицы $BaCl_4$ и положительно заряженные частицы гидроокиси железа будут притягивать друг друга и коагулировать, и в результате выпадет осадок $BaSO_4$ с большим количеством окклюдированного железа. Гидролиз $Fe^{III}$ можно ослабить добавлением сильной кислоты; тогда большая часть его будет в виде ионов $Fe^{3+}$ (или комплексных ионов). В присутствии кислоты соосаждение уменьшается, но все же вполне не устраняется, так как ионы $Fe^{3+}$ также адсорбируются поверхностью растущих частиц. Если раствор сульфата, содержащий железо, приливать в обратном порядке к кислому раствору $BaCl_2$, взятому в избытке, то железо будет иметь мало возможности адсорбироваться, и осадок получится практически свободным от него.

Из сказанного выше не следует делать вывод, что посторонние анионы соосаждаются только тогда, когда в растворе во время осаждения находится избыток катиона, входящего в состав решетки осадка (* в данном случае иона $Ba^{2+}$ *), и посторонние катионы осаждаются только тогда, когда раствор содержит избыток анионов решетки (* в данном случае ионов $SO_4^{2-}$*). В действительности, окклюзия анионов может происходить и тогда, когда в растворе во время осаждения находится избыток анионов решетки, т. е. одинаковых с ними по знаку ионов. При обсуждении адсорбционных свойств ионных кристаллических решеток (стр. 123) мы отмечали, что в растворе всегда имеется соревнование между ионами решетки и посторонними ионами того же знака в стремлении их адсорбироваться поверхностью кристалла. Ионы $JO_3^-$, например, адсорбируются оксалатом кальция. Ионы $Ca^{2+}$ способствуют этой адсорбции, ионы $C_2O_4^{2-}$ препятствуют ей, но даже в присутствии избытка ионов $C_2O_4^{2-}$ все же некоторая, хотя и слабая, адсорбция ионов $JO_3^-$ происходит. В присутствии избытка ионов $Ca^{2+}$ адсорбция ионов $JO_3^-$ будет относительно большой.

Суммируя все выше сказанное, мы можем вывести следующие правила, дающие нам возможность предвидеть характер и размеры окклюзии.

*1. Можно ожидать преобладания окклюзии посторонних катионов, когда раствор во время осаждения содержит в избытке анионы, входящие в состав решетки кристаллов осадка. Количество окклюдированного вещества возрастает с увеличением концентрации анионов решетки и понижается (иногда до нуля), если осаждение производится в растворе, содержащем в избытке катионы решетки. По отношению к окклюзии посторонних анионов будет справедливым обратное правило,*

*т. е. возрастание окклюзии с увеличением концентрации катионов решетки и понижение ее почти до нуля, когда раствор содержит в избытке анионы решетки.*

*2. Порядок окклюзии осадком различных ионов грубо определяется правилом адсорбции Панета-Фаянса-Гана.*

*Чем менее растворима соль, тем сильнее она окклюдируется осадком, содержащим общий ион с этой солью.*

Приведем примеры соосаждения посторонних катионов и анионов с осадком $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, которые показывают ценность выведенных выше правил[1]. Экспериментально было найдено, что порядок адсорбции оксалатом кальция следующий: $Na^+ > K^+ = NH_4^+$. Соответственно этому и соосаждение уменьшается в том же порядке. При осаждении оксалата кальция в присутствии одинакового числа эквивалентов хлоридов щелочных металлов ($t = 100°$) происходила следующая окклюзия:

*Избыток кальция во время осаждения:* окклюдировано оксалата щелочного металла в миллимолях на 1 *г* $CaC_2O_4$:

$$0{,}0370\ Na^+;\quad 0{,}0051\ K^+;\quad 0{,}0064\ NH_4^+.$$

*Избыток оксалата во время осаждения:*

$$0{,}0640\ Na^+;\quad 0{,}0072\ K^+;\quad 0{,}0083\ NH_4^+.$$

Соосаждение хлорида, бромида и иодида с $CaC_2O_4$ в этих условиях чрезвычайно мало. Этого и следовало ожидать, так как галогениды кальция — соли очень растворимые и потому их склонность адсорбироваться весьма незначительна. Гидроокись, сульфат и иодат окклюдируются, что также можно было предвидеть, зная их относительно малую растворимость. Если $CaC_2O_4$ осаждают при 100° в присутствии избытка кальция и 2 *г* $(NH_4)_2SO_4$, то окклюзия равна 13,0 *мг* $CaSO_4$ на 1 *г* $CaC_2O_4$; она равна только 5,3 *мг* $CaSO_4$, когда осаждение производится в присутствии избытка оксалата кальция.

Соосаждение $Ca(OH)_2$ вместе с осадком $CaC_2O_4$ имеет большое практическое значение. Если $CaC_2O_4$ осаждается из аммиачной или даже нейтральной среды, то окклюзия $Ca(OH)_2$ всегда наблюдается. В тех случаях, когда осадок затем прокаливается и взвешивается в виде CaO или $CaSO_4$, эта окклюзия на результатах анализа не отражается. Но если осадок титруют перманганатом, то результаты получаются пониженными, так как часть кальция в осадке находится в форме гидроокиси, а не оксалата. Осаждение из слабокислого раствора (уксусная кислота + ацетат аммония) предупреждает окклюзию $Ca(OH)_2$.

Зависимость величины окклюзии от того, какой из ионов решетки осадка находится в растворе в избытке во время осаждения, ясно видна из следующих данных[2]:

| Окклюдируемый ион . . . | $Cl^-$ | $Cl^-$ | $ClO_3^-$ | $ClO_3^-$ | $MnO_4^-$ | $MnO_4^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Избыточный ион . . . . . | $Ba^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | $Ba^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | $Ba^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ |
| Количество избыточного иона. *г-экв*/100 молей $BaSO_4$ . . . . . | 1,58 | 0,125 | 5,84 | 2,27 | 2,85 | 1,37 |

## Количество соосажденного вещества

Количество соосажденного вещества определяется в первую очередь правилом адсорбции посторонних ионов (правило Па-

[1] См.: I. Kolthoff, E. Sandell, J. Phys. Ch. **37**, 443, 459 (1933).
[2] H. Weiser, J. Sherrik, J. Phys. Ch. **23**, 205 (1919).

нета-Фаянса-Гана). Кроме того, на величину окклюзии данного иона влияют следующие факторы:

**1. Скорость образования осадка,** которая, в свою очередь, зависит от концентрации осаждаемого иона, концентрации осаждающего реактива, метода смешения двух растворов, присутствия посторонних веществ, влияющих на растворимость осадка (например кислот), и температуры во время осаждения. Если осадок получают смешением сильно концентрированных растворов при комнатной температуре, то он выделяется в виде более или менее коагулированного коллоида, который обычно бывает сильно загрязненным, главным образом, в результате поверхностной адсорбции.

Если осадок получают из довольно разбавленных растворов, особенно при высоких температурах (аналитические условия), то рост кристаллов происходит все же быстро и, как правило, образуются микроскопического размера кристаллы. Условия образования таких кристаллов очень благоприятны для окклюзии; адсорбция происходит во время роста кристаллов и не успевает притти к адсорбционному равновесию.

Если образование осадка происходит чрезвычайно медленно, получаются большие, иногда макроскопические кристаллы. Эти кристаллы растут настолько медленно, что адсорбция у вновь образующихся плоскостей во время роста кристаллов успевает притти к адсорбционному равновесию. Такие осадки обычно чище, чем осадки, получаемые в классических условиях анализа (предыдущий случай).

**2. Обработка осадка перед фильтрованием.** В гл. VII было отмечено, что частицы быстро образующегося кристаллического осадка имеют очень несовершенную форму и непрерывно перекристаллизовываются, когда осадок настаивается в маточном растворе или в какой-либо другой подходящей жидкой среде. Во время перекристаллизации соосажденные посторонние вещества могут перейти в раствор. Так как процесс перекристаллизации — процесс медленный по сравнению со скоростью образования первоначального осадка, то во время такого «старения» в маточном растворе может быть достигнуто адсорбционное равновесие.

Особенно тонкодисперсный и чрезычайно несовершенный по форме своих кристаллов осадок получается, когда осаждение происходит из очень концентрированных растворов и при комнатной температуре. Такой осадок, содержащий много загрязнений, включая и воду, подвергается во время настаивания в маточном растворе многочисленным перекристаллизациям, особенно при высоких температурах. В результате происходит удаление загрязнений и образование относительно чистого осадка. В обычных условиях анализа осадки получают медленным прибавлением реактива к горячему разбавленному раствору осаждаемого вещества. Такие осадки значительно совершеннее по форме, чем осадки, получаемые смешением концен-

трированных растворов при комнатной температуре. Скорость перекристаллизации первых осадков при настаивании их в маточном растворе значительно меньше, чем скорость перекристаллизации осадков, полученных в концентрированных растворах. Однако и эти осадки, получаемые в обычных аналитических условиях, все же перекристаллизовываются во время «старения». Поэтому можно признать общим правилом, что старение осадка в маточном растворе на водяной бане приводит к его очищению.

Приведем несколько примеров. Постепенное уменьшение количества адсорбированного и окклюдированного $Na_2SO_4$ из 2 *г* $BaSO_4$ при настаивании осадка в маточном растворе[1] при 20° видно из приведенных ниже данных:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Соосаждено . . $Na_2SO_4$ *мг* . . | 22,6 | 19,0 | 17,4 | 14,0 | 10,4 | 8,2 | 7,6 |
| Время настаивания . . . . . | 15 мин. | 3 часа | 18 час. | 2 дня | 48 дней | 5 мес. | 7 мес. |

Благотворное действие старения в маточном растворе на удаление нитрата, соосажденного с $PbSO_4$, было демонстрировано Кольтгофом и Хелверсеном[2]: к 10,5 *мл* 0,1 *M* раствора $Pb(NO_3)_2$ при комнатной температуре быстро приливали 10 *мл* 0,1 *M* раствора $Na_2SO_4$. Свежеосажденный $PbSO_4$ содержал 0,64% соосажденного нитрата. После старения осадка при 95° в маточном растворе (0,01*N* по отношению к $HNO_3$) содержание нитрата в осадке через 1 час снизилось до 0,12%, через 6 час. до 0,04% и через 24 часа до 0,01%.

Приведенное выше правило показывает, что старение в благоприятных условиях, приводя к получению значительно более чистых осадков, а иногда и к полному освобождению от примесей, не может применяться в следующих случаях:

а) Загрязняющее вещество образует смешанные кристаллы с основным веществом осадка. В этом случае, даже после очень продолжительного старения, получается осадок, содержащий загрязнение, образующее с ним смешанные кристаллы, которые находятся в состоянии равновесия распределения с маточным раствором (стр. 119). Загрязнение, образующее смешанные кристаллы, может быть более или менее полно удалено, если слить маточный раствор с осадка и дать ему стареть в среде, не содержащей этого загрязнения.

б) Загрязнение медленно образует с выпавшим осадком новое химическое соединение. С этим редким случаем мы встречаемся при старении гидроокиси железа в аммиачном растворе в присутствии некоторых двухвалентных катионов[3]. Эти катионы, очевидно, образуют с гидроокисью железа ферриты даже

[1] A. Mellor, Treatise on Quantitative Inorganic Analysis, p. 614, 1 sted., 1913; цитировано по T. Smith, Analytical Processes, 2 nd ed., p. 53, 1940.
[2] I. Kolthoff, R. Halversen, J. Phys. Ch. **43**, 605 (1939).
[3] I. Kolthoff, L. Overholzer, J. Phys. Ch. **43**, 767, 909 (1939).

при относительно низких температурах. В табл. 13 приведены некоторые типичные результаты опытов, в которых осадки получались при комнатной температуре, а затем старились при 98°.

Таблица 13. *Соосаждение двухвалентных металлов с гидроокисью железа после старения осадка при* 98° (*в* %).

Конечная концентрация металла в растворе была равна 0,020 *М*; жидкость над осадком имела 0,90 *М* концентрацию в отношении $NH_3$ и 0,077 *М* по отношению к $NH_4Cl$.

| Продолжительность старения при 98° | Цинк | Никель | Кобальт | Магний | Кальций |
|---|---|---|---|---|---|
| Свежеосажденный | 18,3 | 14,3 | 17,4 | 15,1 | 12.9 |
| Через | | | | | |
| 15 мин. . . . | 24,1 | — | — | — | — |
| 30 „ . . . | — | 37,0 | 33,0 | — | — |
| 5 час. . . . | 35,0 | 51,0 | 58,5 | 14,0 | 4,0 |
| 2 дня . . . | 52,4 | — | — | 12,1 | — |

Таблица показывает, что старение осадка при 98° приводит к быстрому увеличению соосаждения цинка, никеля и кобальта; количество соосажденного магния постепенно уменьшается, а количество соосажденного кальция уменьшается уже значительно. Очевидно, в условиях опытов кальций не образует феррита с гидроокисью железа.

Влияние условий образования осадка и его настаивания в маточном растворе на чистоту осадка было ясно показано[1] при исследовании соосаждения примесей с осадком $CaC_2O_4$. В качестве примера в табл. 14 мы приводим результаты некоторых опытов по соосаждению иодата. Влияние присутствия избытка кальция или избытка оксалата во время осаждения на окклюзию иодата ясно видно из первых восьми опытов. При осаждении из относительно разбавленных растворов ($t = 100°$) получается мелкозернистый осадок (опыт 3 и 4; размер частиц $< 1\mu$). Производя осаждение при «чрезвычайных разбавлениях», мы получаем значительно более крупные кристаллы, которые легко можно отфильтровать (опыты 7 и 8). Однако, эти кристаллы обычно содержат больше окклюдированного иодата, чем осадки, образовавшиеся с большей скоростью (ср. опыты 1 и 2 с опытами 5 и 6).

Сравнение результатов опытов 1 и 2 с результатами опытов 9 и 10 показывает благотворное влияние настаивания осадка в маточном растворе. Первичные частицы (опыты 1 и 2) во время настаивания претерпевают глубокую перекристаллизацию (превращение гидратов). Полученный в опыте 4 осадок не полностью перекристаллизовался при настаивании (опыт 11), но

[1] I. Kolthoff, E. Sandell, loc. cit.

тем не менее после старения он стал значительно чище вследствие медленной перекристаллизации и совершенствования формы тех частиц, которые не увеличивались в своих размерах. Осадок, полученный в опыте 7, состоял из таких крупных кристаллов, что при настаивании его в маточном растворе никакой перекристаллизации не было. Все же количество окклюдированного иодата понизилось примерно до половины первоначальной величины в результате процесса совершенствования формы кристаллов.

Из сказанного можно вывести, что часто (но не всегда) для получения наиболее чистых осадков можно поступать следующим образом: *производить осаждение при комнатной температуре из концентрированных растворов; полученную суспензию разбавлять водой или лучше раствором электролита, в котором осадок растворим больше, чем в воде (для увеличения*

Таблица 14. *Соосаждение иодата с осадком оксалата кальция, выделенным в различных условиях*

| Метод осаждения и последующая обработка | Средний размер кристаллов μ | Количество иодата в миллимолях на 1 г $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ |
|---|---|---|
| 1. Раствор оксалата прибавлялся к раствору соли кальция, взятому в избытке; комнатная температура | 0,5 | 0,017 |
| 2. Раствор соли кальция прибавлялся к раствору оксалата, взятому в избытке; комнатная температура | 0 5 | 0,011 |
| 3. То же, что в оп. 1, но температура равна 100° | 1 | 0,044 |
| 4. То же, что в оп. 2, но температура равна 100° | 1 | 0,028 |
| 5. Чрезвычайное разбавление[1], в остальном условия опыта 1 | ~2 | 0,075 |
| 6. Чрезвычайное разбавление, в остальном условия опыта 2 | 2 | 0,09 |
| 7. Чрезвычайное разбавление в остальном условия опыта 3 | 5 | 0,06 |
| 8. Чрезвычайное разбавление, в остальном условия опыта 4 | 4—10 | 0,017 |
| 9. Как в опыте 1, но осадок настаивался в маточном растворе 20 час. | ~2 | 0,0012 |
| 10 Как в опыте 2, но осадок настаивался в маточном растворе 20 час. | ~2 | 0,001 |
| 11. Как в опыте 4, но осадок настаивался в маточном растворе 20 час. | 1—2 | 0,004 |
| 12. Как в опыте 7, но осадок настаивался в маточном растворе 20 час | ~5 | 0,03 |

[1] Осаждение при „чрезвычайном разбавлении" производилось следующим образом. Растворы хлорида кальция и оксалата аммония добавлялись одновременно из двух бюреток в стакан, содержащий 60 *мл* воды и иодат калия. Избыток $CaCl_2$ или оксалата аммония во время осаждения поддерживался в количестве 1 *мл*.

*скорости перекристаллизации), оставлять осадок в маточном растворе на ночь, поместив стакан на паровую баню, и затем отфильтровывать осадок.* Приложение этого метода к количественному осаждению требует учета возможных потерь от растворимости осадка.

### *ЗАДАЧИ*

1. В растворе, содержащем ионы $Ca^{2+}$ и ионы $SO_4^{2-}$, требуется определить последние. Почему следует ожидать окклюзии кальция образующимся осадком $BaSO_4$? В каком случае эта окклюзия будет больше: когда мы будем медленно прибавлять раствор $BaCl_2$ к раствору сульфата, или, наоборот, когда мы с той же скоростью будем приливать раствор сульфата к раствору $BaCl_2$?
2. Аналитик А отделял Zn от трехвалентного железа, приливая аммиак в таком количестве, чтобы весь цинк был в виде $Zn(NH_3)_4^{2+}$, но не более. Аналитик В предпочел добавление большого избытка аммиака и нескольких граммов $NH_4Cl$. Какой из этих методов лучше? Объясните.
3. При осаждении бария в присутствии свинца добавлением в избытке раствора сульфата часть свинца окклюдируется осадком $BaSO_4$ в виде смешанных кристаллов. $PbSO_4$ растворим в растворе ацетата аммония. Объясните, почему нельзя выделить весь свинец из осадка, обрабатывая последний ацетатом аммония.
4. К раствору чистого $FeCl_3$ был прибавлен в избытке титрованный раствор $Ba(OH)_2$. Смесь была перенесена в мерную колбу и разбавлена в ней водой до метки. Аликвотную порцию прозрачной жидкости оттитровали обратно раствором кислоты. Приводит ли этот метод к хорошим результатам? Будут ли результаты повышенными или пониженными?
5. Медь отделяется от Zn осаждением сероводородом из 0,5*N* раствора $H_2SO_4$. Какие меры вы примете, чтобы устранить или свести к минимуму последующее осаждение цинка?

ГЛАВА IX

# ВОДА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

## РАСПЛЫВАНИЕ И ВЫВЕТРИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ НА ВОЗДУХЕ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГИДРАТОВ С ОПРЕДЕЛЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ. АДСОРБЦИЯ ВОДЯНЫХ ПАРОВ. «СТЕХИОМЕТРИЧЕСКАЯ» И «НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКАЯ» ВОДА

### Упругость водяного пара, водные растворы и кристаллогидраты

Упругость водяного пара, находящегося в равновесии с жидкой водой, возрастает с увеличением температуры:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Температура, °С . . . . . | 0 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 100 |
| Упругость пара, *мм* рт. ст. . | 4,6 | 9.21 | 12,79 | 17,53 | 23,76 | 31,82 | 41,6 | 760 |

Упругость пара растворов меньше, чем упругость пара чистой воды, причем зависит она от концентрации растворенного вещества и от температуры. Упругость пара раствора при данной температуре будет постоянной, с увеличением же температуры упругость пара будет возрастать. Предположим, что мы будем растворять в воде все бóльшие и бóльшие количества какой-либо соли, например хлорида калия при постоянной температуре раствора. Упругость пара этого раствора будет постепенно понижаться, пока раствор не станет насыщенным. Дальнейшее добавление соли (твердой фазы) не изменит состава насыщенного раствора (жидкой фазы), и потому смесь насыщенного раствора какой-либо соли и соответствующей твердой соли при данной температуре имеет постоянную упругость пара. Изменение упругости пара при переходе от чистой воды к чистой твердой соли графически показано на рис. 8. Точка *a* соответствует чистой 100%-ной воде, упругость пара которой выражается

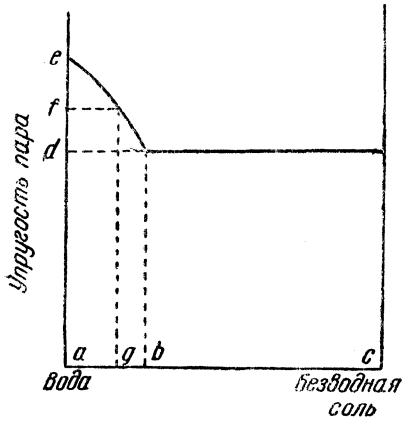



Рис. 8. Упругость водяного пара в системе «вода — безводная соль» при постоянной температуре.

прямой *ae*. Точка *c* представляет чистую безводную соль, упругость пара которой равна нулю. При растворении соли в воде упругость пара последней понижается от *e* до *d*; в последней точке раствор насыщен солью. Состав насыщенного раствора выражается точкой *b* на абсциссе; отношение содержания воды к содержанию соли в насыщенном растворе равно *bc* : *ba*. Если мы будем выпаривать насыщенный раствор при постоянной температуре, то упругость пара не будет изменяться, пока вся вода не испарится; с удалением последних следов влаги упругость пара сразу упадет от *d* до нуля.

Если твердая фаза не безводна, а является гидратом какой-либо соли, то процесс идет несколько иначе. Кристаллизационная вода в гидрате имеет некоторую упругость пара, которую можно назвать упругостью диссоциации данного гидрата. (Строго говоря, мы должны рассматривать упругость пара не одного гидрата, а всей системы). Если гидрат, выражающийся формулой $S \cdot n H_2O$, при удалении из него воды переходит в безводную форму, то этот процесс можно выразить уравнением

$$\underset{\text{гидрат}}{S \cdot n H_2O} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{безводная}\\ \text{соль}}}{S} + n H_2O.$$

Предположим, что гидрат какой-либо соли помещен (при постоянной температуре) в замкнутое пространство, в котором парциальное давление водяного пара вначале равно нулю. Тогда вследствие упругости пара этого гидрата часть воды из него перейдет в газообразную фазу с одновременным образованием эквивалентного количества безводной соли *S*. Парциальное давление пара над кристаллами будет равно упругости пара гидрата и будет постоянным для любой смеси гидрата и его безводной формы, если температура не изменяется.

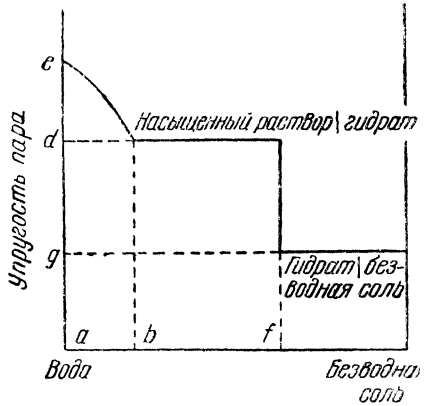



Рис. 9. Упругость водяного пара в системе «вода — гидратированная соль — безводная соль» при постоянной температуре.

Упругость пара системы «вода — гидратированная соль — безводная соль» при постоянной температуре графически показана на рис. 9.

Упругость пара насыщенного раствора гидрата соли, находящегося в равновесии с твердой фазой, показана точкой *d*. После удаления всего насыщенного раствора упругость пара падает от *d* до *g*. Последняя величина представляет упругость пара смесей гидрата и безводной соли.

Если соль образует несколько гидратов, то упругость пара системы «вода — соль» при постоянной температуре выражается диаграммой, показанной на рис. 10 [1].

На этой диаграмме представлена система «вода — карбонат натрия». Обычный кристаллический $Na_2CO_3$ состоит из кристаллов декагидрата; кроме того, существует моногидрат и безводная форма. В точке *b* раствор насыщен солью $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Упругость пара не изменяется при выпаривании насыщенного раствора от *b* до *c* и соответствует чистому декагидрату. Постоянная упругость пара смесей $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ показана горизонтальной прямой *de*, а упругость пара смесей $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ и безводной формы выражается прямой *fk*. С помощью такой диаграммы мы можем легко предсказать, что произойдет, если выставить на воздух безводную соль или какой-либо из ее гидратов. Воздух атмосферы содержит различные количества водяного пара в зависимости от климатических и метеорологических условий. В дождливую погоду воздух почти насыщен водяным паром, а для насыщенного паром воздуха парциальное давление пара при различных температурах соответствует приведенным выше данным. Вообще же атмосфера не бывает вполне насыщенной паром и обычно влажность воздуха выражают в виде относительной влажности, т. е. отношения между парциальным давлением пара в атмосфере в данный момент и тем давлением, которое имелось бы в воздухе, если бы он был насыщен паром при данной температуре. Умножая относительную влажность на 100, мы выражаем ее в процентах. Предположим, например, что упругость водяных паров в воздухе при 25° равна 11,88 *мм* рт. ст. Так как воздух, насыщенный паром при 25°, имеет упругость пара равную 23,76 *мм* рт. ст. (см. стр. 138), то относительная влажность будет равна $\frac{11{,}88}{23{,}76} = 0{,}50$, или 50%. Влажность воздуха определяют с помощью гигрометра или психрометра. В лабораториях

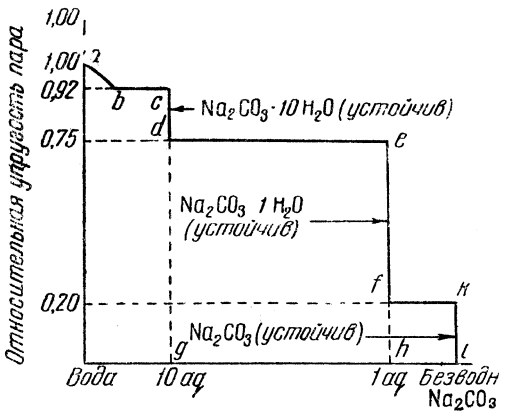



Рис. 10. Упругость водяного пара в системе «вода — карбонат натрия» при постоянной температуре.

[1] Взято из книги: N. Schoorl, Commentaar op de Nederlandsche Pharmacopee, Utrecht 1927.

влажность воздуха сильно изменяется в различные времена года. Зимою, когда помещение отапливается, воздух в лаборатории почти всегда очень сухой; относительная влажность его часто равна только 0,10—0,20. Летом влажность воздуха внутри лаборатории близка к наружной и в сырую погоду может достичь величины, близкой к насыщению.

Рассмотрим теперь, что произойдет с различного типа солями или гидратами солей, если их выставить на воздух той или иной влажности. Рис. 8 показывает упругость пара системы «вода — нитрат натрия». Точка $d$ — упругость пара насыщенного раствора; отношение упругости пара этого раствора к упругости пара чистой воды при 25° равно 0,74. Если относительная влажность воздуха больше 0,74 и равна, например $f$ (см. рис. 8), то соль будет притягивать к себе влагу из воздуха, образуя насыщенный раствор. Когда вся соль растворится, поглощение влаги из воздуха будет продолжаться, пока не получится раствор такой концентрации ($g$, см. рис. 8), что его упругость пара будет равна парциальному давлению водяных паров в воздухе. Это явление называется р а с п л ы в а н и е м кристаллов на воздухе и происходит оно только тогда, когда влажность воздуха превышает упругость пара насыщенного раствора. Если относительная влажность воздуха меньше 0,74, то кристаллы твердого $KNO_3$ останутся без изменения. Если мы имеем дело с кристаллическим гидратом, то кристаллы могут в зависимости от условий или оставаться без изменения, или расплываться (притягивать к себе влагу из воздуха), или отдавать влагу. NaBr, например, может существовать в виде дигидрата и в безводной форме. Насыщенный раствор дигидрата имеет при 25° относительную упругость пара, равную 0,57. Следовательно, эта соль будет расплываться, если относительная влажность воздуха превышает 0,57. Твердый дигидрат имеет относительную упругость пара при 25°, равную 0,36; следовательно, при понижении относительной влажности воздуха ниже 0,36 твердая соль начнет отдавать свою влагу воздуху. Это явление называется в ы в е т р и в а н и е м кристаллов. Дигидрат $NaBr \cdot 2H_2O$ устойчив, если относительная влажность воздуха находится в пределах от 0,36 до 0,57 (при 25°). Из рис. 10 мы видим, что $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ устойчив при относительных влажностях от 0,92 до 0,75. Следовательно, эта соль должна легко выветриваться на воздухе с образованием моногидрата. Последний в свою очередь будет выветриваться, если относительная влажность воздуха упадет ниже 0,20. Начиная с другого конца, мы можем сказать, что безводный $Na_2CO_3$ не будет расплываться, пока относительная влажность воздуха не станет выше 0,20; однако, в последнем случае получится не жидкость, а моногидрат.

С описанным выше явлением в аналитической практике приходится считаться в следующих случаях:

1. Анализ легко расплывающихся солей. Насыщенный раствор КОН в воде при 25° имеет относительную упругость пара, равную 0,05. Следовательно, твердый КОН должен очень быстро расплываться на воздухе. Навеску пробы надо поэтому брать в стаканчике для взвешивания с хорошо притертой пробкой. При взвешивании КОН в открытом сосуде вес его непрерывно возрастает.

2. Для объемного анализа очень большое значение имеют так называемые основные или исходные вещества, служащие для установки титров различных растворов. Эти соли, безводные или в виде гидратов, должны сохраняться так, чтобы вес их не изменялся. Прекрасным, например, исходным веществом для установки титров кислот является бура, состав которой выражается формулой $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Насыщенный раствор буры при 20° имеет относительную упругость водяного пара, равную 0,99. Следовательно, расплывания кристаллов этой соли на воздухе мы можем не опасаться. Относительная упругость водяного пара твердой соли, когда она находится в равновесии с $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, равна 0,39 при 20°. Следовательно, если бура будет выставлена на воздух, относительная влажность которого меньше 0,39, то она будет выветриваться с образованием пентагидрата. Последний устойчив только при относительных влажностях в пределах от 0,39 до 0,25. Когда относительная влажность падает ниже 0,25, то начинается выветривание пентагидрата с образованием безводной соли. По нашим опытам вещества, сохраняемые в обыкновенных банках со стеклянными притертыми пробками, обычно не вполне бывают защищены от атмосферных влияний. При пользовании различного типа банками мы всегда обнаруживали некоторое выветривание буры в зимнее время года. В герметически закрывающихся банках буру можно сохранять без изменений, но значительно лучше сохранять чистую буру в атмосфере, в которой эта соль устойчива, т. е. в атмосфере с относительной влажностью в пределах от 0,99 до 0,39 (20°). Это можно сделать, помещая буру в эксикатор, в котором влажность поддерживается постоянной при помощи подходящей смеси. Мы уже видели, например, что смесь $NaBr \cdot 2H_2O$ и насыщенного водного раствора этой соли имеет при данной температуре постоянную относительную упругость пара (0,59 при 20°, 0,57 при 25°). Следовательно, если мы поместим на дно эксикатора немного безводного NaBr в фарфоровой чашке и прильем столько воды, чтобы соль превратилась в дигидрат и часть ее растворилась с образованием насыщенного раствора, то атмосфера в этом эксикаторе будет иметь относительную влажность, равную 0,57 (25°), и бура, помещенная в такой эксикатор, будет вполне устойчивой. Приборы, в которых влажность в определенном пространстве сохраняется постоянной, называются, по Шоорлю, г и г р о с т а т а м и. Если почти весь твердый NaBr, поглотив влагу, перейдет в раствор, можно форфоровую чашку, в которой он находится, поставить

на водяную баню и, когда снова выделится достаточное количество кристаллов $NaBr \cdot 2H_2O$, охладить чашку и поставить в эксикатор.

Пользование гигростатами имеет большое практическое значение при приготовлении чистых кристаллических солей. Последние обычно очищаются перекристаллизацией их из водного раствора, но полученный продукт всегда содержит в себе окклюдированный маточный раствор. Последний может быть удален методом Шоорля, который состоит в следующем. Сначала кристаллы выветривают до низшего гидрата или до безводной формы, помещая их над высушивающим веществом (стр. 177). При этом кристаллы обычно рассыпаются в очень тонкий порошок и маточный раствор из них испаряется. Затем переносят этот порошок в гигростат, упругость водяного пара в котором достаточна для превращения безводной соли в требуемый гидрат, и полученным продуктом пользуются только тогда, когда он достигает постоянного веса. Таким способом можно получить чистый дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, тиосульфат натрия и т. д. Следует отметить, что применение в гигростате соли и ее насыщенного раствора значительно лучше, чем пользование твердыми смесями соли и ее низшего гидрата или безводной формы, так как в первом случае равновесие достигается значительно быстрее.

В табл. 15 и 16 приведены относительные упругости водяных паров различных смесей твердых солей и смесей с их насыщенными растворами.

Таблица 15. *Относительные упругости водяного пара смесей безводных солей с их гидратами и двух различных гидратов*

| Смесь | Относительные упругости водяного пара при различных температурах (° С) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 10° | 15° | 20° | 25° | 30° |
| $MgCl_2 + MgCl_2 \cdot 2H_2O$ | — | — | 0,0005 | — | — |
| $KOH + KOH \cdot H_2O$ | — | — | — | — | 0,02 |
| $CaCl_2 + CaCl_2 \cdot H_2O$ | — | — | 0,015 | — | — |
| $CaCl_2 \cdot H_2O + CaCl_2 + 2H_2O$ | — | 0,05 | — | — | — |
| $NaOH + NaOH \cdot H_2O$ | — | — | 0,03 | — | — |
| $K_2CO_3 + K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ | — | — | — | 0,05 | — |
| $NaJ + NaJ \cdot 2H_2O$ | — | 0,12 | 0,13 | 0,14 | 0,15 |
| $CaCl_2 \cdot 2H_2O + CaCl_2 \cdot 6H_2O$ | 0,21 | 0,21 | 0,22 | 0,22 | 0,23 |
| $Na_2HPO_4 + Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ | — | 0,27 | 0,28 | 0,29 | — |
| $NaBr + NaBr \cdot 2H_2O$ | 0,30 | 0,32 | 0,34 | 0,36 | 0,38 |
| $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O + Na_2HPO_4 + 7H_2O$ | 0,50 | 0,53 | 0,56 | 0,59 | 0,62 |
| $Na_2CO_3 \cdot H_2O + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ | 0,66 | 0,69 | 0,72 | 0,76 | — |
| $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ | 0,65 | 0,70 | 0,75 | 0,81 | — |
| $Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 0,69 | 0,72 | 0,76 | 0,80 | — |

Таблица 16. *Относительные упругости водяного пара смесей твердых солей с их насыщенными водными растворами*

| Насыщенный раствор | Относительные упругости водяного пара при различных температурах (° С) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 10° | 15° | 20° | 25° | 30° |
| $P_2O_5$ | — | — | 0 | — | — |
| KOH | — | — | 0,05 | — | — |
| NaOH | — | — | 0,06 | — | — |
| $CaBr_2 \cdot 6H_2O$ | 0,23 | 0 21 | 0,19 | 0,17 | 0,15 |
| $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ | 0,38 | 0,35 | 0,32 | 0,29 | 0,26 |
| $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ | — | — | 0,44 | 0,45 | — |
| $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 0,65 | 0,60 | 0,55 | 0,50 | 0,45 |
| $NaBr \cdot 2H_2O$ | 0,63 | 0,61 | 0,59 | 0,57 | 0,55 |
| $NH_4NO_3$ | 0,69 | 0,66 | 0,63 | 0,60 | 0,57 |
| NaCl | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| $NaNO_3$ | 0,77 | 0,75 | 0,75 | 0,74 | 0,73 |
| KCl | — | — | 0,86 | 0,85 | 0,85 |
| $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | — | 0,95 | 0,90 | 0,85 | 0,78 |
| $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ | — | — | 0,91 | 0,89 | 0,87 |
| $KNO_3$ | — | — | 0,95 | 0,94 | 0,94 |

## Адсорбированная и сорбированная вода

Твердые вещества, соприкасаясь с воздухом, обычно адсорбируют из него на поверхности некоторое количество водяных паров. Отношение между количеством адсорбированной воды и парциальным давлением водяного пара в воздухе выражается так называемой изотермой адсорбции, пример которой показан на рис. 11. Адсорбция относительно велика при малых давлениях пара; она быстро возрастает в этой области с увеличением давления. При увеличении температуры адсорбция понижается.

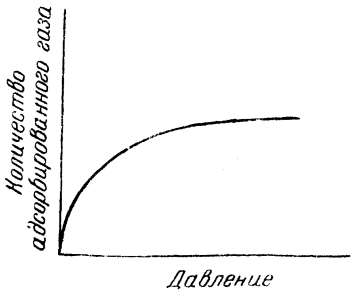



Рис. 11. Изотерма адсорбции (газ — твердое тело).

Рассматривая адсорбцию водяных паров твердыми телами, мы обычно говорим о поверхностной конденсации, понимая под этим термином не простую адсорбцию газа, а конденсацию адсорбированных водяных паров на поверхности твердого тела. Для того, чтобы образовался такой жидкий слой, необходимо, чтобы поверхность смачивалась адсорбированным веществом.

Адсорбция влаги поверхностью сосудов, в которых производится взвешивание, может достигать таких размеров, что при очень точной работе (например при определении атомных весов) с ней приходится считаться. Варбург

и Имори[1] определили количество водяного пара, конденсирующегося на поверхности различных сосудов при помещении последних в атмосферу, почти насыщенную водяным паром. Некоторые из полученных ими результатов приведены в табл. 17. Вторая графа этой таблицы показывает толщину слоя воды на поверхности сосуда в *мм*; третья колонка — вес этой воды на 1 *дм*$^2$ поверхности.

Таблица 17. *Поверхностная конденсация воды (по Имори)*[2]

| Материал, на поверхности которого конденсируется вода | Толщина слоя воды *мм* | Вес слоя воды, адсорбированного 1 *дм*$^2$ поверхности, *мг* |
|---|---|---|
| Платина . . . . . | $10^{-5}$ | 0,1 |
| Промытое иенское стекло . . | $10^{-5}$ | 0,1 |
| Непромытое иенское стекло . | $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ | 0,33 |
| Обыкновенное стекло . . . . | $10 \cdot 10^{-5} — 100 \cdot 10^{-5}$ | 1—10 |
| Агат . . . . . | $10^{-3}$ | 10 |

При нагревании выше 150° стекло становится плохо смачиваемым водой и теряет влагу. При дальнейшем охлаждении в соприкосновении с водяным паром стекло снова смачивается, но только очень медленно. Из сказанного ясно, что при взвешивании веществ в больших стеклянных сосудах можно получить небольшие отклонения в результатах анализа. После нагревания и охлаждения в эксикаторе эти сосуды, находясь при взвешивании на чашке весов, будут постепенно увеличиваться в весе. Конечное равновесие значительно быстрее достигается между влажной поверхностью стекла и окружающим его воздухом, чем между высушенной поверхностью и воздухом. Поэтому рекомендуется сначала обтирать стеклянный сосуд (например хлоркальциевую трубку при определении воды) снаружи влажной тканью, затем оставлять его на 15 мин. внутри шкафчика весов и только потом взвешивать. Следует при этом, однако, помнить, что вес стеклянного сосуда будет постоянным, если только влажность и температура воздуха не изменяются.

Тонко измельченные вещества привлекают к себе водяные пары из воздуха и удерживают сконденсированную воду на своей поверхности. Равновесие обычно наступает через 5—10 мин. Адсорбированная вода обычно называется гигроскопической водой; ее количество возрастает с увеличением поверхности адсорбента и с увеличением влажности воздуха. Поэтому такие тонко измельченные вещества после охлаждения в эксикаторе надо взвешивать в стаканчиках для взвешивания с хорошо притертыми пробками. Без соблюдения этой предосторожности такие вещества снова быстро поглотят воду из воздуха.

[1] E. Warburg, T. Ihmori, Wied. Ann. **27**, 481 (1886), T. Ihmori, ltoc. cit. **31**, 1006 (1887); Cohnstaedt, Physic. Z. **10**, 643 (1909); Parks, Phil. Mag. (6), **5**, 517 (1903).

[2] Стромберг [R. Strömberg, Avhandl. Akad. Stockholm, III Ser. 6, № 2 (192 a)] сообщил данные по адсорбции воды плавленым кварцем, золотом и платиной при различной влажности воздуха. В качестве примера приводим из этой статьи данные для платины (в *мг* на *дм*$^2$); отн. вл. 20 — 0,019; отн. вл. 40—0,034; отн. вл. 60—0,063; отн. вл. 80—0,134; отн. вл. 100 — 0,378.

Многие коллоидные вещества, имеющие огромную внутреннюю поверхность, могут адсорбировать очень большие количества воды. Равновесие в таких случаях наступает очень медленно. Процесс поглощения воды такими веществами называют не адсорбцией, а *сорбцией*, а впитанную ими воду иногда называют *имбибированной* водой. К подобным веществам относятся силикагель, водные окиси различных металлов и многие органические коллоиды, например целлюлоза, крахмал, агар-агар, протеины[1]. В воздушно-сухом состоянии эти вещества могут содержать более 20—30% воды и все же сохранять вид совершенно сухих порошков. Содержание воды в них сильно изменяется в зависимости от изменения влажности воздуха. Картофельный крахмал, например, содержит около 10% воды при относительной влажности воздуха 0,20 и 21% воды при относительной влажности воздуха 0,70. Поэтому при хранении таких веществ в обыкновенных банках, не герметически закрытых, содержание воды в них будет очень различным в разное время года. Кривая изменения содержания воды в подобных веществах с изменением упругости водяного пара в воздухе обычно имеет S-образную форму. Рис. 12[2], изображающий изменение содержания влаги в силикагеле при разных влажностях воздуха, показывает это очень ясно. Особенно отчетливо S-образную форму имеет верхняя кривая, выражающая молярные отношения сорбированной воды к $SiO_2$ после 750-часового пребывания силикагеля в воздухе с различной упругостью водяного пара. Как видно из этих кривых, равновесие достигается очень медленно; даже после 10 дней оно не было вполне достигнуто.

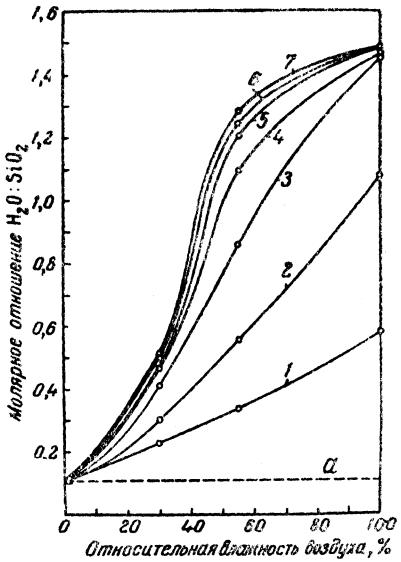



Рис. 12. Адсорбция воды силикагелем:

Пунктирная линия *a* представляет первоначальное отношение $H_2O$: $SiO_2$ кривые *1*—*7* показывают это отношение после 4, 10, 24, 48, 96, 192 и 750-часового пребывания $SiO_2$ в атмосфере указанной относительной влажности.

На рис. 13 показано содержание влаги в желатине, картофельном крахмале и целлюлозе при различной относительной

[1] Первые работы в этой области: I. van Bemmelen, Z. anorg. allg, Ch. **5**, 466 (1894); **13**, 233 (1897); **18**, 14, 98 (1898); **30**, 265 (1902); I. van Bemmelen, E. Klobbie, J. prakt. Ch. **46**, 497 (1892); Rec. Trav. Ch. **7**. 37 (1888); Z. anorg. allgem. Ch. **49**, 125 (1906).

[2] I. Kolthoff, V. Stenger, J. Phys. Ch, **38**, 250 (1934).

влажности воздуха. Определение содержания воды в таких материалах обычно очень не легкое дело. Во время высушивания их при 100—115° эти вещества отдают воду чрезвычайно медленно. Более того, удаление последних следов воды вообще невозможно этим способом, так как окружающий воздух содержит в себе некоторую влагу, а сорбция даже при очень малой упругости водяного пара все же относительно велика. Нагревание таких веществ при более высоких температурах (180—200°) может вызывать их разложение, особенно если речь идет

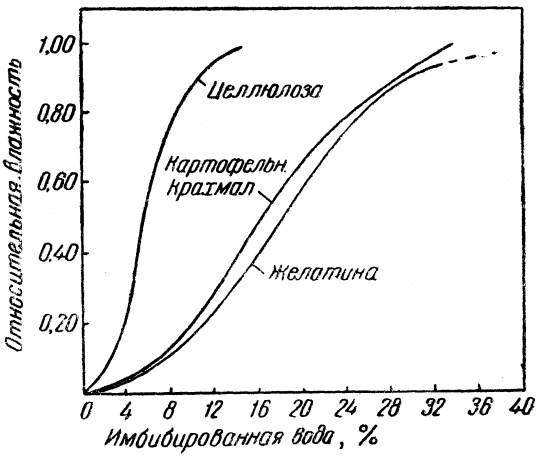



Рис. 13. Имбибирование воды коллоидными веществами.

об органических веществах. В таких случаях надо высушивать в вакууме при 70—100° и удалять все время водяные пары, выделяемые веществом во время высушивания, или же высушивать в токе воздуха, предварительно совершенно освобожденного от водяного пара. Взвешивание высушенного таким образом вещества надо производить с большой осторожностью, так как высушенное вещество чрезвычайно гигроскопично и очень быстро поглощает влагу из воздуха. Надо пользоваться бюксами с очень хорошо притертыми пробками.

Гигроскопические свойства целлюлозы имеют значение в аналитической работе, так как фильтровальная бумага состоит из целлюлозы.

Если отфильтровать осадок через бумажный фильтр, высушить вместе с фильтром при 100—120°, охладить и взвесить, то во время взвешивания высушенная бумага будет очень быстро поглощать влагу из воздуха (см. кривую для целлюлозы на рис. 13). В этих случаях пользуются не бумажными фильтрами, а фильтровальными тиглями из пористого фарфора или стекла или же тиглями Гуча.

## Состояние, в котором вода находится в твердых телах

**1. «Нестехиометрическая» вода.** *1) Гигроскопическая вода.* В предыдущем разделе мы указывали, что тонко измельченные вещества адсорбируют воду на своей поверхности. Количество гигроскопической воды возрастает с увеличением размеров поверхности. После прокаливания осадка количество адсорбированной им из воздуха гигроскопической воды обычно чрезвычайно мало (если это вещество не соединяется с водой химически). Когда осадок не прокаливают, количество гигроскопической воды в нем может быть относительно большим, так как влага адсорбируется тогда и на внешней и на внутренней поверхностях (стр. 111). Было найдено, например, что моногидрат оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, образованный в аналитических условиях и высушенный при 100—105°, очень гигроскопичен и может адсорбировать до 1% воды. Если такой высушенный осадок взвешивать, не защищая его от влаги воздуха, то вес его будет быстро возрастать. Следует помнить, что, как правило, адсорбированная вода при нагревании осадка до 100—130° количественно из него не удаляется. Процесс адсорбции и десорбции воды — процесс обратимый.

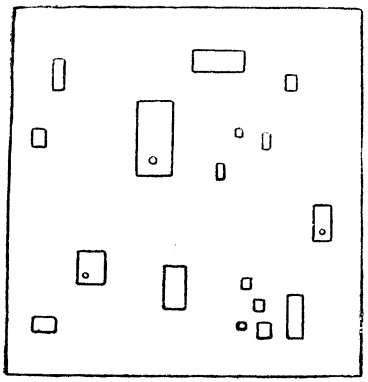


Рис. 14. Включения жидкости и газа в кристалле KCl (×100).

*2) Окклюдированная вода.* Осадки и вообще все твердые тела содержат воду внутри частиц (или кристаллов). Окклюдированная вода не удаляется из вещества при нагревании его до 100°, только медленно улетучивается при более высоких температурах. Большинство кристаллов, выделенных из водных растворов, содержат окклюдированную в них воду. Рассматривая под микроскопом относительно большие макроскопические кристаллы можно в большинстве из них увидать полости, наполненные маточным раствором (рис. 14). Но если такие полости и не видны под микроскопом, все же обычно вода в кристаллах находится в более мелких амикроскопических полостях или в адсорбированном состоянии на внутренних поверхностях. При нагревании такие кристаллы при высоких температурах разрываются, растрескиваются.

Посторонние ионы, соосаждающиеся во время роста кристаллов осадка, обычно окклюдируются последним в более или менее гидратированном состоянии. Кроме того, вода может быть равномерно распределенной во всей массе твердого вещества (твердый раствор). С таким явлением мы встречаемся,

например, в природных стеклах, которые могут содержать несколько процентов воды.

Итак, окклюдированная вода может находиться в твердом веществе в полостях, содержащих маточный раствор, в адсорбированном состоянии на внутренних поверхностях кристаллов и, наконец, в виде твердого раствора.

*3) Имбибированная вода*[1]. В предыдущем разделе мы отмечали, что вода, сорбированная органическими лиофильными коллоидами, удаляется из них медленно и неполно, если нагревание производится при 100—150°. Производя выпаривание в вакууме при высоких температурах, эту воду обычно удаляют полностью; таким путем часто можно определить в отдельности сорбированную воду и окклюдированную воду.

Гиллебранд[2], при обсуждении условий, в каких водород встречается в минералах, агрегатах минералов и минеральных порошках, приводит следующую классификацию для нестехиометрического водорода:

«Нестехиометрический водород — водород, присутствие которого в минерале не характеризует состава минерала (в виде воды или других соединений).

1. В жидком растворе, особенно в расплывающихся порошках, а также в аморфных веществах, включая сюда переохлажденные жидкости.

2. Водород, удерживаемый поверхностными силами:

а) Адсорбированный на поверхности в виде пленок молекулярной величины: 1) на стенках пустот в зернах агрегатов, 2) на внешней поверхности зерен.

б) Удерживаемый капиллярными силами в жидкой форме: 1) в коллоидах с сетчатым строением, 2) в определенных пустотах внутри зерен и агрегатов, 3) в промежутках между отдельными зернами.

3. Водород включений:

а) В каплях воды в пустотах.

б) В виде включений минералов, принадлежащих к одному из перечисленных выше классов».

**2. «Стехиометрическая» вода.** 1) *Кристаллизационная вода.* Различные осадки кристаллизуются в виде гидратов, устойчивых на воздухе в определенных границах влажности последнего, например осадки $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ или $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Эти осадки могут взвешиваться непосредственно.

---

[1] Имбибированная вода может поглощаться твердым веществом различными способами:

1. Вода сорбируется без изменения кристаллической решетки первоначального вещества.

а) Первоначальный кристалл мог содержать в себе пустоты, легко доступные для водяных паров. Вода могла конденсироваться в таких пустотах. Это происходит, например, в веществах типа цеолитов.

б) Первичные кристаллы в лиофильных органических коллоидах адсорбируют воду на своих поверхностях; процесс этот сопровождается разбуханием вещества (крахмал, агар-агар).

2. Сорбированная вода изменяет кристаллическую решетку осадка.

а) Вода проникает внутрь решетки, вызывая непрерывное увеличение расстояния между плоскостями решетки, и, следовательно, разбухание вещества. Это происходит, например, с графитовой кислотой [J. Katz, J. Derksen, Rec. Trav. Ch. **53**, 652 (1934)].

б) Образуются определенные гидраты.

[2] *В. Гиллебранд, Химия силикатов, стр. 62, Л. 1929.*

Кристаллизационную воду в различных солях обычно определяют косвенно по потере в весе соли после ее прокаливания. Если соль при нагревании разлагается, часто все же можно найти температуру, при которой кристаллизационная вода полностью удаляется без разложения соли (см. гл. XVI). Если воду нельзя удалить, не разлагая соли, прибегают к прямым методам определения воды.

*2) Конституционная вода.* Вода присутствует в веществе не как таковая, но в виде химически связанного гидроксила или водорода. При нагревании такого вещества происходит его разложение с образованием воды, называемой конституционной водой.

*Примеры.* При нагревании $Na_2HPO_4$ или $KHSO_4$ конституционная вода из этих солей улетучивается:

$$2Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O,$$

$$2KHSO_4 \longrightarrow K_2S_2O_7 + H_2O.$$

В этих случаях водород удаляется в виде воды. При нагревании гидроокиси магния или гидроокиси кальция гидроксил удаляется в виде воды:

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow CaO + H_2O.$$

Гиллебранд (loc. cit.) дает следующую классификацию «стехиометрического» водорода в минералах:

«Стехиометрический водород — водород, атомы которого принимают участие в молекулярной или кристаллической структуре минерала.

1. Находящийся в определенных стехиометрических отношениях:

а) В виде водорода, называемого кислотным по аналогии с его ролью в растворах.

б) В виде гидроксила; этот водород называют основным по той же аналогии.

в) В виде воды, главным образом, кристаллизационной.

2. Не находящийся в стехиометрических отношениях ко всему веществу, но присутствующий в одной из перечисленных выше форм в одном или нескольких компонентах смешанных кристаллов, включая сюда и изоморфные смеси».

При анализе таких веществ, как минералы, содержащие различные виды «стехиометрической» и «нестехиометрической» воды, точное определение каждой из этих форм может быть очень затруднительным. Все же, применяя подходящие аналитические и физико-химические методы, можно получить достаточные указания о количестве той или иной воды в пробе. Более подробные сведения на этот счет учащиеся найдут в упоминавшемся выше руководстве Гиллебранда (стр. 149).

В связи с вышеописанным надо несколько слов сказать о приготовлении проб твердых веществ для анализа. При измельчении порошков минералов поверхность их возрастает и, следовательно, возрастает адсорбция ими влаги из атмосферы. Такие вещества могут удержать заметные количества адсорбирован-

ной влаги вплоть до 1% даже при нагревании их значительно выше 100°. Кроме того надо помнить, что содержание воды в пробе изменяется с изменением влажности воздуха, если проба не содержится в сосуде с хорошо притертой пробкой.

Хотя тонко измельченные вещества больше адсорбируют воды, чем сравнительно грубозернистые порошки, все же надо знать, что при продолжительном измельчении может частично испариться кристаллизационная вода.

### *ЗАДАЧИ*

1. Как можно превратить частично выветрившиеся кристаллы пентагидрата тиосульфата натрия в пентагидрат? Пентагидрат устойчив при относительных упругостях водяного пара, лежащих в пределах от 0,23 до 0,69 при 20°.
2. $Na_2HPO_4$ сохраняется при 25° и следующих относительных упругостях водяного пара: 0,25; 0,40; 0,65 и 0,75. Какой состав будет иметь твердое вещество после достижения равновесия в каждом из этих случаев? Как можно определить в отдельности содержание кристаллизационной воды и конституционной воды?

* При решении этой задачи надо пользоваться данными табл. 15 (рис. 143) *.

ГЛАВА X

# ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА

## Реакции у электродов

В обычном весовом анализе определяемое вещество осаждается из раствора прибавлением избытка химического реактива. В электроанализе определяемый элемент отлагается в свободном виде или в виде окиси на подходящем электроде под действием проходящего через раствор электрического тока; этот процесс называется электролизом.

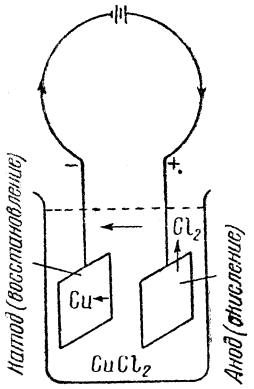



Рис. 15.

Если в водный раствор $CuCl_2$ опустить платиновые пластинки, соединенные проволокой с полюсами гальванической батареи, то на той пластинке, которая связана с отрицательным полюсом батареи, будет отлагаться металлическая медь, а у другой пластинки будет выделяться газообразный хлор. Эти платиновые пластинки носят название электродов; пластинка, связанная с положительным полюсом батареи, называется анодом, а соединенная с отрицательным полюсом — катодом (рис. 15; стрелки указывают направление тока, т. е. направление движения отрицательно заряженных частиц — электронов).

Во время электролиза медь выделяется в виде металла на катоде, а хлор в виде свободного элемента у анода. Это соответствует восстановлению у катода и окислению у анода. Электрохимически окисление и восстановление определяются как переход электронов от одного вещества (иона, нейтрального атома, нейтральной молекулы) к другому.

*Вещество окисляется, когда оно теряет электроны, и восстанавливается, когда оно приобретает электроны.* Это можно представить следующим уравнением:

$$\text{окисл.} + ne \rightleftarrows \text{восст.},$$

где «окисл.» означает вещество в окисленном состоянии, «восст.» — то же вещество в восстановленном состоянии, в которое оно переходит, присоединяя к себе $n$ электронов ($e$).

Восстановление, происходящее при отложении металла электролизом на катоде, выражается следующим общим уравнением:

$$M^{n+} + ne \rightleftarrows M,$$

в котором $n$ — валентность иона (т. е. для Bi $n = 3$, для Ni $n = 2$, для $Ag^{+}$ $n = 1$). Если металл может существовать в растворе в виде ионов различной степени окисления, его часто можно восстановить в соответствующих условиях у катода от высшей степени окисления до низшей степени окисления, не выделяя, однако, его в виде металла:

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+},$$
$$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}.$$

Изменяя условия, можно восстановление повести дальше до металлического состояния:

$$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe.$$
$$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn.$$

У анода происходит окисление:

$$\text{восст.} \rightleftarrows \text{окисл.} + ne.$$

Итак, анод поглощает электроны, катод их выделяет. Только очень небольшое число анионов окисляется у анода до свободного элемента. Например, при электролизе галогенидов, если применяется анод, на который галогены не действуют, последние выделяются в свободном виде:

$$Cl^{-} \rightleftarrows {}^{1}/_{2}\, Cl_2 + e$$
$$J^{-} \rightleftarrows {}^{1}/_{2}\, J_2 + e.$$

**Ионы $OH^{-}$**, теряя у анода свой отрицательный заряд, образуют кислород и воду:

$$2OH^{-} \rightleftarrows {}^{1}/_{2}\, O_2 + H_2O + 2e.$$

Последняя реакция происходит и при электролизе растворов сульфатов, фосфатов и т. д. Если электролиз сульфата происходит в водной среде, то ионы $SO_4^{2-}$ у анода не реагируют по уравнениям

$$SO_4^{2-} \rightleftarrows SO_4 + H_2O + 2e,$$
$$SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + {}^{1}/_{2}\, O_2$$

(* как это часто сообщается в учебниках химии *), потому что ионы $OH^{-}$ легче отдают свои электроны, чем $SO_4^{2-}$, даже тогда, когда концентрация первых очень мала (кислый раствор).

Окисление у анода не всегда приводит к образованию нейтральных атомов или молекул. В зависимости от условий могут

происходить самые различные реакции окисления. Предположим, что мы производим электролиз раствора $CuSO_4$, применяя медный анод. У катода произойдет восстановление:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu.$$

У анода будет итти обратный процесс — переход металлической меди в раствор.

При электролизе галогенида с серебряным анодом у анода идет реакция

$$Ag \rightarrow Ag^{+} + e.$$

Получающиеся ионы $Ag^{-}$ соединяются с галоген-ионами с образованием нерастворимого галогенида серебра. Обе эти реакции, происходящие у анода, можно представить следующим общим уравнением:

$$Cl^{-} + Ag \rightarrow AgCl + e.$$

Этим процессом пользуются для электроаналитического определения ионов $Cl^{-}$, $Br^{-}$ и $J^{-}$ в их солях [1].

Ионы металлов могут окисляться у анодов от их низшей степени окисления до высшей, например:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e.$$

Этим также пользуются для электроаналитического определения некоторых металлов, которые выделяются при таком окислении на аноде в виде окислов, например для определения Pb, Mn, Mo, U:

$$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e.$$

Ионы $Pb^{4+}$ неустойчивы в водном растворе: они реагируют с водой образуя $PbO_2$:

$$Pb^{4+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^{+}.$$

Подобная же реакция происходит и при электроаналитическом определении марганца в виде $MnO_2$.

### Законы электролиза

Исследования английского ученого Михаила Фарадея (1791—1867) привели его к открытию отношений, существующих между количеством проходящего через раствор электричества и количеством вещества, выделяющегося у электродов.

Первый закон Фарадея можно формулировать так:

*Количество вещества, выделяющегося у электрода, прямо пропорционально количеству проходящего через раствор электричества.*

[1] I. Hildebrand, J. Am. Ch. Soc. 29, 447 (1907); T. McCutcheon, J. Am. Ch. Soc. 29, 1445 (1907).

Так, количество металла, выделяющегося на катоде при прохождении через раствор 10 кулонов электрического тока, в пять раз больше, чем то количество металла, которое выделяется при прохождении через раствор 2 кулонов электричества.

Согласно второму закону Фарадея:

*Одно и то же количество электричества выделяет у электродов различные вещества в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам.*

Если одно и то же количество электричества пройдет через растворы $CuCl_2$, $Ag_2SO_4$ и HBr, то оно выделит из этих растворов медь, хлор, серебро, кислород, водород и бром в количествах, пропорциональных их эквивалентам:

$$\frac{63{,}57}{2} : \frac{35{,}437}{1} : \frac{107{,}88}{1} : \frac{16{,}000}{2} : \frac{1{,}0078}{1} : \frac{79{,}916}{1}.$$

В некоторых случаях у одного и того же электрода два вида ионов одновременно отдают свои заряды. Тогда, если через раствор прошло количество электричества, нужное для выделения 1 граммэквивалента, то сумма граммэквивалентов обоих веществ, выделенных на электроде, будет также равна единице.

Отношение между тремя основными величинами, определяющими электрический ток, — силой тока, сопротивлением и электродвижущей силой — выражается законом Ома:

*Сила тока I пропорциональна электродвижущей силе E и обратно пропорциональна сопротивлению R:*

$$I = \frac{E}{R} \quad \text{или} \quad E = IR.$$

## Единицы электричества

Единицу силы тока называют ампером по имени французского физика и химика Ампера (1775—1836). Один ампер выделяет из раствора в одну секунду 1,11800 *мг* серебра [1] (или 0,3296 *мг* меди и т. д.). Сила тока измеряется прибором, называемым амперметром.

Единица количества электричества называется кулоном по имени французского физика Кулона (1736—1806). Кулон определяется как количество электричества, проходящего через проводник в течение секунды, когда сила тока равна 1 амперу. Один кулон, следовательно, выделяет 1,11800 *мг* серебра.

Единицей электрического сопротивления является ом, названный так по имени немецкого физика Ома

[1] Приведенное определение относится к „международному“ амперу. „Абсолютный“ ампер определяется следующим образом: если через сечение проводника каждую секунду проходят $6{,}25 \cdot 10^{18}$ электронов, то такая сила тока называется ампером. Количество электричества, связанное с электроном, равно $4{,}8025 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. электричества. „Международный“ и „абсолютный“ амперы практически одинаковы.

(1787—1854), открывшего отношение между $J$, $E$ и $R$. Один ом равен сопротивлению, которое имеет при 0° столб ртути длиной 106,3 *см* при поперечном сечении 1 *мм*$^2$.

Единицу электродвижущей силы (разности потенциалов) называют вольтом по имени итальянского физика А. Вольта (1745—1827). Один вольт — это электродвижущая сила, необходимая для того, чтобы через проводник, имеющий сопротивление в 1 ом, проходил ток силой в 1 ампер. Э. д. с. измеряется вольтметром.

Количество граммов элемента, выделяющееся при прохождении через раствор 1 кулона электричества (или 1 ампер-секунды), называется электрохимическим эквивалентом этого элемента. Согласно законам Фарадея, электрохимические эквиваленты пропорциональны химическим эквивалентам. Электрохимический эквивалент серебра равен, как мы видели, 0,001118 *г*. Интересно вычислить количество электричества, требуемое для выделения одного граммэквивалента металла. Эта величина по первому закону Фарадея находится делением граммэквивалентного веса этого элемента на его электрохимический эквивалент. Для серебра находим: $\frac{107{,}88}{0{,}001118} = 96\,494 \approx$ $\approx 96\,500$ кулонов. Это количество электричества называют фарадеем ($F$).

Согласно второму закону Фарадея, при прохождении через раствор 1 фарадея электричества на каждом полюсе выделяется 1 граммэквивалент какого-либо вещества.

Законы Фарадея принадлежат к числу наиболее точных законов физики; они справедливы при всех условиях и не зависят от концентрации электролита, температуры и от того, какой был применен растворитель.

## Электродные потенциалы и э. д. с. гальванических элементов

Различные ионы отдают свои заряды у полюсов не одинаково легко. Для того чтобы ионы $Ag^+$, например, превратились в металлическое серебро, требуется, меньшая э. д. с., чем для превращения ионов $Cu^{2+}$ (при той же концентрации в растворе) в металлическую медь, а медь, в свою очередь, выделяется в свободном виде легче, чем цинк. Ионы $J^-$ легче отдают электроны, чем ионы $Cl^-$. Э. д. с., требуемая для отдачи тем или иным ионом своего заряда, тесно связана с так называемым нормальным потенциалом этого иона. К объяснению этого понятия мы сейчас переходим.

Если металл погрузить в раствор, содержащий ионы этого металла (например, опустить серебряную пластинку в раствор $AgNO_3$), то между металлом и раствором возникает некоторая

разность потенциалов $E$, величина которой определяется уравнением Нернста (1889) [1]. Так, при реакции у электрода

$$M \rightleftarrows M^{n+} + ne,$$

$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{ион}}.$$

В этом уравнении $R$ — газовая константа, $T$ — температура, отсчитанная от абсолютного нуля, $F$ — фарадей, $n$ — число электронов, принимающих участие в реакции, ln — натуральный логарифм и $c_{\text{ион}}$ — концентрация ионов этого металла в растворе [2]. Вводя численные значения величин $R$ и $F$ и заменяя натуральные логарифмы десятичными (умножая их на 2,3026), получаем следующую формулу:

$$E = \text{const} + \frac{0{,}0001983\,T}{n} \lg C_{\text{ион}}.$$

При температуре 30° С $T = 303$:

$$E = \text{const} + \frac{0{,}060}{n} \lg C_{\text{ион}}\ (30°),$$

или

$$E = E_0 + \frac{0{,}060}{n} \lg C_{\text{ион}}.$$

Для каждого электрода существует простое отношение между $E$ и концентрацией ионов в растворе $C$. Когда $C$ равно единице, $E$ равно $E_0$. Это частное значение потенциала $E_0$ называют нормальным потенциалом системы.

Измерить непосредственно разность потенциалов между электродом и раствором (потенциал электрода) [3] с достаточной точностью невозможно. Поэтому потенциалы того или иного электрода всегда определяют по отношению к одному определенному электродному потенциалу, взятому в качестве стандарта. Существует международное соглашение относить все цифры электродных потенциалов к так называемому нормальному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю.

В табл. 18 приведены нормальные потенциалы различных металлов по отношению к нормальному водородному электроду.

Рассмотрим значение данных в таблице цифр и для примера возьмем электрод: серебро — ионы серебра. Нормальный потенциал этого электрода равен +0,81 *в*. Это означает, что сере-

[1] Мы опускаем здесь вывод этого уравнения, так как его можно найти в любом элементарном учебнике физической химии.

[2] Строго говоря, вместо концентрации ионов надо было бы поставить их активность (стр. 59).

[3] $E$ означает разность потенциалов между электродом и раствором и называется потенциалом данного электрода. Понятно, что разность потенциалов между раствором и электродом будет равна — $E$. Она называется э. д. с. электрода. Об отношении потенциала к э. д. с. электрода см.: F. Dougall, Physical Chemistry, N. Y. 1936.

Таблица 18. *Нормальные потенциалы металлов и некоторых неметаллов*

| Реакция у электрода | $E_0$ вольты | Реакция у электрода | $E_0$ вольты |
|---|---|---|---|
| $Li \rightleftarrows Li^+ + e$ | −3,02 | $Bi \rightleftarrows Bi^{3+} + 3e$ | +0,2 |
| $K \rightleftarrows K^+ + e$ | −2,92 | $Sb \rightleftarrows Sb^{3+} + 3e$ | +0,2 |
| $Na \rightleftarrows Na^+ + e$ | −2,71 | $As \rightleftarrows As^{3+} + 3e$ | +0,3 |
| $Ba \rightleftarrows Ba^{2+} + 2e$ | −2,8 | $Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e$ | +0,345 |
| $Mg \rightleftarrows Mg^{2+} + 2e$ | −2,34 | $2Hg \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2e$ | +0,80 |
| $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$ | −0,76 | $Ag \rightleftarrows Ag^+ + e$ | +0,81 |
| $Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e$ | −0,44 | $Pd \rightleftarrows Pd^{2+} + 2e$ | +0,82 |
| $Cd \rightleftarrows Cd^{2+} + 2e$ | −0,40 | $Au \rightleftarrows Au^+ + e$ | +1,5 |
| $Ni \rightleftarrows Ni^{2+} + 2e$ | −0,25 | $J^- \rightleftarrows {}^1/_2 J_2 + e$ | +0,53 |
| $Co \rightleftarrows Co^{2+} + 2e$ | −0,277 | $Br^- \rightleftarrows {}^1/_2 Br_2 + e$ | +1,07 |
| $Sn \rightleftarrows Sn^{2+} + 2e$ | −0,14 | $Cl^- \rightleftarrows {}^1/_2 Cl_2 + e$ | +1,36 |
| $Pb \rightleftarrows Pb^{2+} + 2e$ | −0,13 | ${}^1/_2 O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2O$ | +1,23 |
| ${}^1/_2 H_2 \rightleftarrows H^+ + e$ | 0,00 | $S^{2-} = \rightleftarrows S + 2e$ | −0,55 |

бряный электрод, погруженный в раствор ионов $Ag^+$ с концентрацией (активностью), равной единице, имеет потенциал, равный +0,81 *в*, если его измерять по отношению к нормальному водородному электроду. Водородный электрод состоит из пластины благородного металла (обычно платины), покрытой слоем того же благородного металла (платиновой чернью), насыщенным газообразным водородом. Потенциалом нормального водородного электрода, условно принимаемого за нуль, называют разность потенциалов между этим электродом и раствором, содержащим ионы водорода в концентрации (активности), равной единице, и насыщенным водородом под давлением в одну атмосферу.

В соответствии с приведенной выше терминологией нормальный потенциал серебра равен э. д. с. гальванического элемента, состоящего из двух полуэлементов нормального серебряного электрода, обозначаемого $Ag|1\,M\ Ag^+$, и нормального водородного электрода, обозначаемого $Pt|H_2\ 1\ at\ 1\ M\ H^+$. Таким образом, нормальный потенциал серебра равен э. д. с. гальванического элемента:

$$-Pt|H_2\ 1\ at\ 1M\ H^+\|1M\ Ag^+|Ag^+,$$

в котором серебряный электрод является положительным полюсом, а водородный — отрицательным. Знак $\|$ означает, что потенциал соприкосновения жидкостей устранен.

Пользуясь цифрами табл. 18, можно вычислить э. д. с. гальванического элемента, состоящего из двух различных металлов, погруженных в растворы их солей. Э. д. с. элемента равна алгебраической разности между потенциалами обоих электродов.

Рассмотрим, например, элемент Даниэля:

$$+\,\mathrm{Cu}\,|\,M\,\mathrm{CuSO_4}\,\|\,M\,\mathrm{ZnSO_4}\,|\,\mathrm{Zn}\,-$$

Потенциал медного электрода, погруженного в 1 $M$ раствор $CuSO_4$, равен $+0{,}345$ *в*, а потенциал цинкового электрода, погруженного в 1 $M$ раствор соли цинка, равен $-0{,}76$ *в;* следовательно, э. д. с. $= 0{,}345 - (-0{,}76) = 1{,}105$ *в* (рис. 16).

Если концентрацию $CuSO_4$ уменьшить от 1 $M$ до 0,01 $M$, а концентрацию ионов $Zn^{2+}$ в растворе оставить той же, то потенциал медного электрода будет равен (по уравнению Нернста):

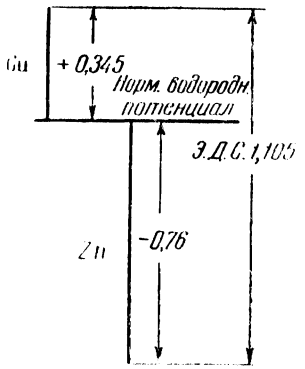



Рис. 16.

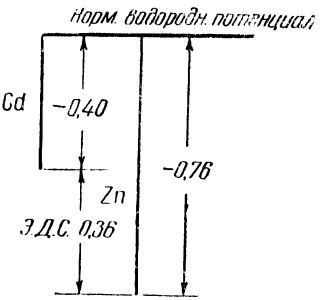



Рис. 17.

$$E = 0{,}345 + \frac{0{,}060}{2}\lg 0{,}01 = 0{,}285$$

и

$$\text{э. д. с.} = 0{,}285 - (-0{,}76) = 1{,}045\ в.$$

Для гальванического элемента

$$+\,\mathrm{Cd}\,|\,M\,\mathrm{CdSO_4}\,\|\,M\,\mathrm{ZnSO_4}\,|\,\mathrm{Zn}\,-$$

имеем

$$\text{э. д. с.} = -0{,}40 - (-0{,}76) = 0{,}36\ в\ \text{(рис. 17)}.$$

Уравнение Нернста можно распространить на любую обратимую реакцию окисления-восстановления, происходящего у электрода:

$$\text{окисл.} + ne \rightleftarrows \text{восст.}$$

Потенциал электрода, у которого происходит эта реакция (образующиеся вещества не должны реагировать с металлом, из которого сделан электрод), называется окислительным потенциалом и выражается следующим образом:

$$E_{\text{окисл.}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]} + \text{const}$$

[окисл.] означает концентрацию окисленной формы, [восст.] — концентрацию восстановленной формы. При 30° получаем:

$$E_{\text{окисл.}} = E_o + \frac{0{,}060}{n} \lg \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]} .$$

Это выражение идентично с тем, которое дано было нами для металлов, погруженных в раствор их солей, так как в последнем случае [восст.] — концентрация восстановленной формы, т. е. самого металла, — величина постоянная.

Потенциал для хлорного электрода (платиновый электрод, окруженный газообразным хлором и погруженный в раствор, содержащий ионы $Cl^-$, находим из уравнений:

$$^1/_2\ Cl_2 + e \rightleftarrows Cl^-,$$

$$E = E_o + 0{,}060 \lg \frac{\sqrt{[Cl_2]}}{[Cl^-]} \ (30°).$$

Подобно этому находим потенциал кислородного электрода:

$$^1/_2\ O_2 + H_2O + 2e \rightleftarrows 2OH^-,$$

$$E = E_0' + \frac{0{,}060}{2} \lg \frac{\sqrt{[O_2]}}{[OH^-]^2} .$$

Но

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]},$$

следовательно

$$E = E_0' + \frac{0{,}060}{2} \lg \frac{\sqrt{[O_2]}}{K_w^2} + \frac{0{,}060}{2} \lg [H^+]^2.$$

Кислород — газ, очень мало растворимый в воде, и потому $[O_2]$ — обычно величина постоянная. Так как $K_w$ также постоянная величина при данной температуре, то и выражение $\frac{0{,}060}{2} \lg \frac{\sqrt{[O_2]}}{K_w^2}$ будет постоянным.

Мы находим, таким образом, что

$$E = E_0 + \frac{0{,}060}{2} \lg [H^+]^2 = E_0 + 0{,}060 \lg [H^+].$$

$E_0$ здесь также константа, но отличающаяся от константы $E_0'$ в предыдущем уравнении.

Кислородный потенциал раствора, 1$N$ в отношении ионов водорода, равен +1,23 *в*. Если при электролизе кислород сво-

бодно выделяется на полированной поверхности платинового электрода, то потенциал его, как правило, будет больше 1,23 (вследствие так называемого перенапряжения, о котором будет сказано в следующем параграфе); приблизительно он будет равен 1,70 *в*.

Если система:

$$-(\mathrm{Pt})\ \mathrm{H_2}\,|\,M\ \mathrm{HClO_4}\,\|\,M\ \mathrm{HClO_4}\,|\,\mathrm{O_2}(\mathrm{Pt})+$$

действует как гальванический элемент (т. е. является источником электрического тока), то э. д. с. элемента будет равна 1,23 *в*, так как потенциал нормального водородного электрода условно принят равным нулю.

Если эта система действует как источник электрического тока, то у электродов происходят следующие реакции:

| | |
|---|---|
| Кислородный электрод | $^1/_2\mathrm{O_2} + 2e + \mathrm{H_2O} \rightarrow 2\mathrm{OH^-}$ |
| Водородный электрод | $\mathrm{H_2} \rightarrow 2\mathrm{H^+} + 2e$ |
| В сумме | $^1/_2\mathrm{O_2} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{H_2O}$ |

В одной половине элемента газообразный водород, входя в раствор, теряет электроны и образует ионы водорода, в другой половине гальванического элемента в раствор входит кислород; последний, соединяясь с водой и электронами, образует гидроксил-ионы.

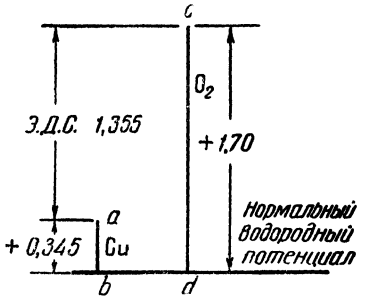



Рис. 18.

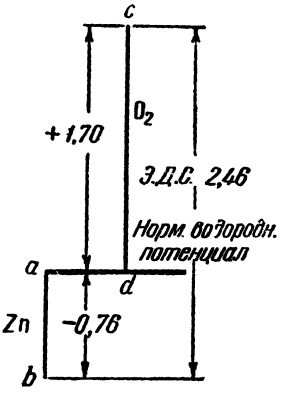



Рис. 19.

Но если мы повернем реакцию, происходящую в таком элементе, в обратную сторону, прилагая к нему внешнюю э. д. с., то найдем, что для выделения водорода на катоде и кислорода на аноде потребуется не 1,23 а 1,70 *в*. Экспериментально было найдено, что дополнительная э. д. с. (1,70—1,23) *в*, требуемая для электролиза, связана, главным образом, с перенапряжением кислорода на аноде, а не с перенапряжением водорода на катоде, так как последнее на гладкой платиновой поверхности очень мало́.

Для системы:

$$-\mathrm{Cu}\,|\,M\,\mathrm{Cu(ClO_4)_2}\,\|\,M\,\mathrm{HClO_4}\,|\,\mathrm{O_2(Pt)}+$$

имеем:

$$\text{э. д. с.} = 1{,}70 - 0{,}345 = 1{,}355\ в\ \text{(рис. 18)},$$

Для системы:

$$-\mathrm{Zn}\,|\,M\,\mathrm{Zn(ClO_4)_2}\,\|\,M\,\mathrm{HClO_4}\,|\,\mathrm{O_2(Pt)}+$$

э. д. с. равна:

$$1{,}70 - (-0{,}76) = 2{,}46\ в\ \text{(рис. 19)}.$$

### Напряжение разложения

Если гладкие (блестящие) платиновые электроды погрузить в молярный раствор $CuSO_4$ в 1 $M$ растворе $H_2SO_4$ и присоединить их проволокой через амперметр к полюсам батареи, имеющей э. д. с., равную 1,35 $в$ (рис. 21), то вначале через эту систему будет итти электрический ток. Однако, сила этого тока будет быстро уменьшаться, и через очень короткое время амперметр покажет, что ток совершенно прекратился. Если теперь выключить из этой цепи батарею, а концы проволок соединить друг с другом (рис. 20), то амперметр снова отклонится от нуля, но в противоположном направлении. Сказанное в предыдущем параграфе дает нам объяснение этого явления. Если в системе

$$-\mathrm{Cu}\,|\,M\,\mathrm{CuSO_4}\,\|\,M\,\mathrm{H_2SO_4}\,|\,\mathrm{O_2(Pt)}+$$

концы проволок соединены друг с другом непосредственно (рис. 20), электрический ток (т. е. поток электронов) идет во внешней цепи в направлении, показанном стрелкой. При электролизе анод (кислородный электрод) соединен с положительным полюсом батареи, а катод с отрицательным полюсом. Следовательно, ток (поток электронов) во внешней цепи идет в направлении от кислородного электрода к медному электроду, как показывают стрелки на рис. 21. Ясно, что э. д. с. этой цепи противодействует э. д. с., приложенной извне; это так называемая обратная э. д. с.

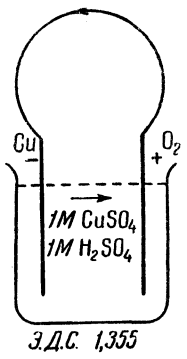



Рис. 20.

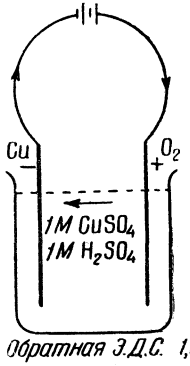



Рис. 21.

Система Cu | $M$CuSO$_4$ || $M$H$_2$SO$_4$ | O$_2$ (Pt) имеет э. д. с., равную 1,355 $в$; следовательно, электролиз не может пойти, если приложенная внешняя э. д. с. не будет больше 1,355 $в$. Точное по-

нимание обратной э. д. с. и напряжения разложения не так просто и может вызвать у учащихся некоторые затруднения. Для облегчения правильного представления об обратной э. д. с. мы можем описать это явление следующим образом. Когда система, показанная на рис. 20, действует как источник тока, электроны движутся от отрицательного медного электрода к положительному кислородному электроду, где они вступают в реакцию с кислородом (и водой), образуя гидроксил-ионы. Следовательно, когда система действует как источник э. д. с., на положительном электроде (кислородном) происходит восстановление:

Кислородный электрод $^1/_2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$

Медный электрод $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

В сумме $^1/_2O_2 + Cu + H_2O \rightarrow 2OH^- + Cu^{2+}$

Э. д. с. такого гальванического элемента равна 1,355 *в*. При электролизе реакции идут в обратном направлении; другими словами, ионы $Cu^{2+}$ восстанавливаются до металлической меди у медного электрода, а ионы $OH^-$ окисляются до кислорода у кислородного электрода:

Кислородный электрод $2OH^- \rightarrow {}^1/_2O_2 + H_2O + 2e$

Медный электрод $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

В сумме $2OH^- + Cu^{2+} \rightarrow {}^1/_2O_2 + Cu + H_2O$

Для того, чтобы эта реакция электролиза имела место, мы, очевидно, должны преодолеть э. д. с. (1,355 *в*), которая создается, когда эта реакция в гальваническом элементе идет в обратном направлении. Другими словами, для того, чтобы происходила реакция электролиза, надо приложить э. д. с., превышающую 1,355 *в*. Наименьшее значение э. д. с., необходимой для того, чтобы вызвать непрерывное выделение металла у катода и неметалла (галогена или кислорода) у анода, при прохождении тока через раствор электролита, называется напряжением разложения этого электролита.

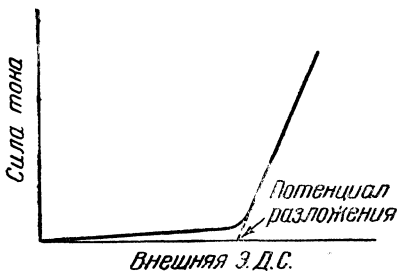



Рис. 22.

Напряжение разложения находят экспериментально, измеряя амперметром силу тока, образующегося при постоянном увеличении э. д. с. во внешней цепи. До достижения величины потенциала разложения ток практически через раствор не проходит, потом, с увеличением э. д. с., он возрастает очень быстро, как это показано на рис. 22.

Ток, идущий в цепи, определяется законом Ома:

$$E_a = E_c + IR,$$

где $Ea$ — приложенная внешняя э. д. с., $Ec$ — обратная э. д. с., равная напряжению разложения, $R$ — сопротивление всей системы. Сила тока $I$ равна:

$$I = \frac{E_a - E_c}{R}.$$

Теоретически напряжение разложения должно быть равным алгебраической разности потенциалов катода и анода, которые, в свою очередь, можно найти, зная нормальные потенциалы электродов и концентрации ионов в растворе. В действительности найденные величины отличаются от теоретических вследствие явления перенапряжения у электродов (см. следующий параграф).

Пользуясь блестящими платиновыми электродами определили[1] напряжение разложения 0,5—1 $M$ растворов различных солей. Соответствующие цифры имеют практическое значение, они приведены в табл. 19.

Таблица 19. *Напряжение разложения различных солей (по Ле-Блану)*

| Электролит | Молярная концентрация $M$ | Напряжение разложения $в$ | Электролит | Молярная концентрация $M$ | Напряжение разложения $в$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $ZnSO_4$ | 0,5 | 2,35 | $CoCl_2$ | 0,5 | 1,78 |
| $ZnBr_2$ | 0,5 | 1,80 | $H_2SO_4$ | 0,5 | 1,67 |
| $CdSO_4$ | 0,5 | 2,03 | $HClO_4$ | 1 | 1,65 |
| $CdCl_2$ | 0,5 | 1,88 | $HNO_3$ | 1 | 1,69 |
| $Cd(NO_3)_2$ | 0,5 | 1,98 | $HCl$ | 1 | 1,31 |
| $NiSO_4$ | 0,5 | 2,09 | $Pb(NO_3)_2$ | 0,5 | 1,52 |
| $NiCl_2$ | 0,5 | 1,85 | $AgNO_3$ | 1 | 0,70 |
| $CoSO_4$ | 0,5 | 1,92 | | | |

## Перенапряжение

Напряжение разложения электролита меняется в зависимости от того, какие электроды применяются при электролизе. Так, если для электролиза $H_2SO_4$ пользуются платиновым анодом и медным катодом, то требуется большее напряжение тока, чем в случае применения двух платиновых электродов. Это добавочное напряжение сверх того, какое мы получаем, определяя разность между напряжениями у электродов, называется перенапряжением. Перенапряжение может быть и у анода и у катода. Таким образом напряжение разложения $E_d$ равно

$$E_d = (e_a + e_{o.a}) - (e_c + e_{o.c}),$$

[1] M. Le Blanc, Z. phys. Ch. **8**, 299 (1891); **12**, 333 (1893).

где $e_a$ и $e_{o.a}$ — потенциал и перенапряжение у анода, а $e_c$ и $e_{o.c}$ — потенциал и перенапряжение у катода.

Перенапряжение для металлов — величина обычно очень малая и ею с практической точки зрения можно пренебречь, но перенапряжение водорода у катода и перенапряжение кислорода у анода могут быть довольно значительными.

Перенапряжение у анода или катода зависит от следующих факторов[1]:

1. От металла, из которого сделан электрод: платина, железо, медь и т. д.

2. От физического состояния вещества, которое образуется, когда ион теряет свой заряд у электрода; если это вещество металл, перенапряжение незначительно, если же выделяется газ — перенапряжение относительно большое.

3. От плотности применяемого тока[2]: увеличение плотности тока вызывает увеличение перенапряжения. При увеличении плотности тока от 0,00005 *а/см*$^2$ до 0,01 *а/см*$^2$ увеличение перенапряжения идет быстро; при дальнейшем увеличении плотности тока, свыше 0,01 *а/см*$^2$, перенапряжение продолжает увеличиваться, хотя и не так быстро.

4. От падения концентрации раствора, которое наблюдается у электродов; чем оно больше, тем больше перенапряжение.

5. От температуры раствора. Увеличение температуры вызывает уменьшение перенапряжения, так как оно уменьшает то падение концентрации раствора у электрода, о котором говорилось в предыдущем пункте, вызывая конвекционные токи в растворе и увеличивая скорость движения ионов. К тому же приводит и перемешивание растворов.

**Перенапряжение водорода.** Фэльз приводит нижеследующие цифры перенапряжения водорода на катодах из различных металлов для тех случаев, когда в качестве электролита берут разбавленную серную кислоту (до 1*М*) и электролиз производят при комнатной температуре (табл. 20).

Таблица 20. *Перенапряжение водорода в кислых растворах*

| Металл, по которому сделан катод | Плотность тока, *а/см*$^2$ | | |
|---|---|---|---|
| | 0,00005 | 0,01 | 0,1 |
| | Перенапряжение, вольты | | |
| Блестящая (гладкая) платина | 0,08 | 0,07 | 0,29 |
| Платинированная платина | 0,00 | 0,03 | 0,04 |
| Золото | 0,02 | 0,39 | 0,59 |
| Ртуть | 0,57 | 1,04 | 1,07 |
| Медь | 0,19 | 0,58 | 0,85 |
| Олово | 0,40 | 1,08 | 1,22 |
| Железо | 0,17 | 0,56 | 0,82 |
| Цинк | 0,48 | 0,75 | 1,06 |

В щелочной среде перенапряжение водорода, как правило, несколько выше (на 0,1—0,3 *в*), чем в кислой среде.

---

[1] H. Fales, Inorganic Quantitative Analysis, 2d ed., p. 472, N. Y.; Фэльз, в свою очередь, ссылается на книгу A. Allmand, H. Ellingham, The Principles of Applied Electrochemistry, 2d ed., p. 73, N. Y 1931.

[2] Плотностью тока (N. D.) называют силу тока, приходящуюся на единицу поверхности электрода. Обычно ее выражают в амперах на 1 *см*$^2$. В электроанализе часто пользуются большей единицей: $N.D._{100}$ равно числу ампер на 1 *дм*$^2$.

Анодное перенапряжение кислорода в кислой среде на гладкой платине приблизительно равно 0,4 *в* (при плотности тока в 0,023 *а*/*см*$^2$). То же перенапряжение в щелочной среде приблизительно на 1 *в* больше, чем в кислой среде.

В электроанализе обычно пользуются платиновыми электродами, так как большинство других металлических электродов растворяется в результате химических реакций, которые происходят у полюсов во время электролиза.

## Электроанализ

На рис. 23 даны кривые, показывающие для различных сульфатов функциональную зависимость напряжений разложения (вычисленных по нормальным потенциалам) от концентраций металлов в растворе. На оси абсцисс нанесены обратные логарифмы концентраций ионов: цифра 0 соответствует 1 *М* концентрации, цифра 6 — концентрации, равной $10^{-6}$ *М*, и т. д.

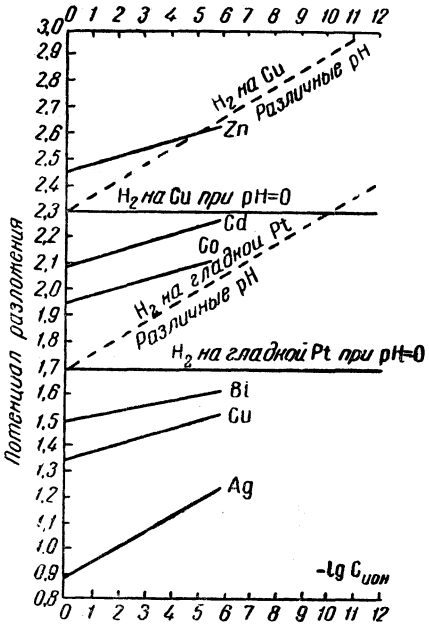



Рис. 23. Потенциал разложения различных сульфатов, растворенных в 1*N* $H_2SO_4$.

Учитывая требования количественного анализа, можно считать электролитическое осаждение полным, если концентрация ионов в растворе уменьшилась до $10^{-6}$ *М*. Изменение напряжения разложения с изменением концентрации вычисляют с помощью формулы Нернста (стр. 157).

Сплошная горизонтальная линия у напряжения в 1,69 *в* представляет напряжение разложения 1*N* $H_2SO_4$ с выделением водорода на гладкой поверхности платины; такая же линия у напряжения в 2,3 *в* дает напряжение разложения такой же кислоты с выделением водорода на медном электроде. Пунктирные линии показывают изменение напряжений разложения $H_2SO_4$ с катодами из гладкой платины и меди при различных значениях pH. Цифры на оси абсцисс выражают для этого случая величины pH. Изучение этой диаграммы дает большое число практически важных для электроанализа сведений.

**Полнота выделения металла.** Во время электролиза следят за э. д. с. между анодом и катодом по показаниям вольтметра (см. рис. 75, стр. 440). Предположим, что мы производим электролиз кислого раствора $CuSO_4$, поддерживая напряжение тока

в пределах 1,9—2,1 *в*. Диаграмма на рис. 23 показывает, что концентрация меди в растворе падает до $10^{-6}M$ при напряжении в 1,53 *в*. Концентрация меди в растворе, отвечающая 2,0 *в*, так мала, что она практического значения иметь не может.

* Вычислим эту концентрацию, пользуясь уравнением Нернста.

Напряжение разложения $E_d = E_a - E_c$ ($E_a$ — потенциал анода, $E_c$ — потенциал катода). Для $1N$ концентрации соли в растворе $E_{d_0} = E_{a_0} - E_{c_0}$; отсюда

$$E_{d_0} - E_d = E_c - E_{c_0}$$

По уравнению Нернста

$$E_c = E_{c_0} + \frac{0{,}060}{2} \lg c_{\text{ион}}.$$

Следовательно

$$E_{d_0} - E_d = \frac{0{,}060}{2} \lg c_{\text{ион}}.^*$$

$1M$ концентрации ионов $Cu^{2+}$ у катода соответствует напряжение разложения, равное 1,35 *в*. Отсюда, согласно уравнению Нернста, получаем для напряжения в 2,0 *в*:

$$1{,}35 - 2{,}0 = -0{,}65 = \frac{0{,}060}{2} \lg [Cu^{2+}],$$

$$-\lg [Cu^{2+}] = 21{,}7,$$

$$[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-22}.$$

Перенапряжение водорода на меди равно приблизительно 0,6 *в* (при плотности тока 0,01 *а/см*$^2$); следовательно, водород не начнет выделяться, пока напряжение тока не достигнет величины $1{,}63 - (-0{,}6) = 2{,}3$ *в*. Итак, электролитическое выделение меди можно производить из кислого раствора при полном отсутствии выделения водорода на катоде.

Когда концентрация меди в растворе становится равной $10^{-22}M$, электролиз автоматически останавливается. Мы знаем, что (стр. 164).

$$E_a = E_c + IR.$$

Когда $E_a$ становится равным $E_c$, величина $I$ становится равной 0.

Итак, электролитическое определение меди можно производить, пользуясь свинцовым аккумулятором, имеющим э. д. с. около 2,1 *в*, оставляя прибор на ночь при комнатной температуре. За это время вся медь выделится и ток остановится.

То, что сказано для меди, будет справедливо и для таких металлов, как серебро, висмут и др.

Если мы будем производить электролиз сульфата цинка в кислой среде, то водород будет выделяться раньше цинка, даже при применении платинового катода, предварительно

покрытого медью (цинк нельзя осаждать непосредственно на платине, так как он образует с платиной сплав, не вполне растворимый в кислоте; платиновый электрод при этом портится).

Для электролитического определения цинка надо ввести одно из следующих изменений.

1. Уменьшить концентрацию водородных ионов. Предположим, что мы будем производить электролиз в присутствии буфера «уксусная кислота — ацетат», понижающего концентрацию водородных ионов до $10^{-6}$. Напряжение разложения кислоты тогда увеличится, согласно уравнению Нернста, на $\frac{0{,}060}{1}\lg 10^6 = 0{,}36$ *в*. Если в качестве катода был взят платиновый электрод, покрытый медью, то напряжение разложения увеличится с 2,3 до 2,7 *в* (см. рис. 23), а эта величина больше, чем напряжение, требуемое для выделения цинка. Можно концентрацию водородных ионов еще сильнее понизить, прибавляя NaOH: выделится гидроокись цинка, которая затем растворится в избытке щелочи с образованием цинката. Если вместо NaOH прилить раствор аммиака, гидроокись цинка растворится в избытке последнего с образованием комплексного аммиаката. В обоих случаях бóльшая часть цинка будет в растворе в виде комплексных ионов, концентрация ионов $Zn^{2+}$ в растворе сильно понизится и соответственно увеличится напряжение разложения. Увеличится также и напряжение разложения кислоты (с выделением ионов водорода), так как концентрация ионов водорода сильно уменьшится и, кроме того, в щелочной среде перенапряжение водорода больше, чем в кислой.

Если известны константа диссоциации образующегося комплекса и величина перенапряжения водорода, можно вычислить, будет ли цинк количественно выделяться на катоде при отсутствии одновременного выделения водорода. Эти вычисления довольно сложны и не очень точны. Однако эмпирически было найдено, что электролитическое определение многих металлов (например, цинка, никеля) из аммиачных или других комплексных ионов (цианидов) вполне возможно.

2. Применение катода, на котором перенапряжение водорода очень велико. Табл. 20 показывает, что ртуть выделяется среди других металлов большой величиной перенапряжения на ней водорода. В результате подробного исследования возможности применения ртутного катода в электроанализе было показано, что с его помощью можно количественно выделить большое число металлов, которых нельзя осадить на платине вследствие выделения водорода[1]. Другое преимущество ртути в том, что она образует амальгамы

[1] W. Böttger, B. **42**, 1824 (1909); T. McGutcheon, J. Am. Ch. Soc. **29**, 1445 (1907); H. Lukens, E. Smith, ibid. 29, 1445 (1907); T. McGutcheon, Smith, ibid. **29**, 1460 (1907). Особенно см.: W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Bd. I, S. 137, Leipzig 1936.

с выделенными металлами. Амальгамы можно рассматривать как разбавленные растворы металлов в ртути. Будучи растворенными в ртути, металлы проявляют меньшую склонность переходить в раствор, чем в чистом виде (ведут себя подобно благородным металлам). Поэтому, пользуясь ртутным катодом, можно выделить электролизом из раствора с низкой концентрацией водородных ионов даже щелочные металлы.

### Электролитические разделения

В предыдущем параграфе мы обсуждали электролитическое разделение металла и водорода. Теория электролитического разделения двух различных металлов основана на тех же расчетах. Возьмем, например, раствор, содержащий медь и серебро. Рис. 23 показывает, что при напряжении тока в 1,3 *в* все серебро выделится, а медь останется в растворе. Даже при более сильном напряжении серебро выделится количественно раньше, чем начнет выделяться медь, но ко времени окончания выделения серебра надо понизить напряжение или прекратить электролиз, чтобы выделенное серебро не начало покрываться медью. Для этого лучше всего определять во время электролиза потенциал у катода (покрытого серебром) путем сравнения его с другим подходящим электродом. По измеренной э. д. с. этой пары можно вычислить концентрацию ионов в растворе и остановить электролиз, когда эта концентрация упадет до очень низкой величины.

Такой способ, однако, требует довольно сложной аппаратуры и очень большого внимания со стороны аналитика; поэтому он не нашел широкого применения.

Рис. 23 и табл. 18 показывают, что ряд металлов может быть отделен друг от друга электролитически очень легко (серебро от меди, медь от цинка и т. д.). Но если нормальные потенциалы двух металлов близки друг к другу, тогда их разделение становится более сложным. Если раствор соли меди содержит также висмут, сурьму или мышьяк, то эти металлы отложатся на катоде вместе с медью. В этих случаях для разделения пользуются образованием комплексов. Напряжение разложения таких комплексных соединений выше, чем у обычных солей. Насколько в каждом отдельном случае повысится напряжение разложения после связывания металла в комплекс, зависит от константы диссоциации образовавшегося комплекса и свойств металла. Может случиться, что тот металл, который в виде простых ионов выделялся при более низком напряжении, чем другой металл, теперь после связывания обоих металлов в комплексы будет уже выделяться после второго металла, т. е. при более высоком напряжении.

В табл. 21 даны потенциалы $e_c$ (катода) некоторых металлов в 0,1 *М* растворах их сульфатов и также в присутствии KCN различной концентрации.

Таблица эта показывает, что из растворов простых солей меди и цинка можно легко выделить количественно медь, прежде чем начнется выделение цинка. Но в 1 *М* растворе KCN напряжения

Таблица 21. *Потенциалы некоторых металлов ($e_c$) в растворе простой соли и в цианидных растворах*

| Металл | Для 0,1 *М* растворов сульфатов этого металла | Концентрация избытка KCN на 0,1 моля цианида металла | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 0,2*М* $e_c$ | 0,4*М* $e_c$ | 1*М* $e_c$ |
| Zn | —0,79 | —1,03 | —1,18 | —1,23 |
| Cd | —0,43 | —0,71 | —0,87 | —0,90 |
| Cu | +0,315 | —0,61 | —0,96 | —1,17 |

разложения комплексных солей цинка и меди очень близки друг к другу и оба металла при электролизе такого раствора одновременно выделяются на катоде в виде сплава (латуни). Следует отметить, что цифры, приведенные в табл. 18 и на рис. 23, только приблизительно верны, так как они зависят несколько от условий опытов. Особенно это справедливо для никеля, кобальта и железа, потенциалы которых сильно зависят от этих условий. Однако этими цифрами основные положения электролиза иллюстрируются достаточно ясно.

**Влияние перемешивания и температуры. Характер осадка.** Прежде было принято оставлять электролит с погруженными в него электродами спокойно стоять до окончания выделения металла на катоде. При этом происходит некоторое движение внутри раствора, вызываемое поднимающимися пузырьками газов, конвекцией и диффузией. В настоящее время обычно предпочитают более быстрый электроанализ, а для этого необходимо применение особых средств, препятствующих истощению раствора ионами осаждаемого металла у поверхности катода. В случае неподвижного электролита этому уменьшению концентрации ионов металла у катода противодействуют только медленный процесс диффузии и слабое перемешивание раствора пузырьками кислорода, выделяющегося у анода. Поэтому при неподвижном электролите концентрация его у самого катода обычно значительно меньше, чем в основной массе раствора, что приводит к увеличению обратной э. д. с. и к уменьшению силы тока. Явление это называется концентрационной поляризацией; оно возрастает с увеличением плотности тока. Для поддержания в этих условиях требуемой силы тока приходится увеличивать приложенную э. д. с. с риском превысить потенциал разложения кислоты и вызвать выделение водорода у катода. Применяя перемешивание электролита, можно понизить концентрационную поляризацию настолько, что дей-

ствие ее становится незаметным. Перемешивание в практике электроанализа осуществляется различными способами; вращают катод или анод, вводят в раствор стеклянную мешалку и т. д.; все эти методы приводят к хорошим результатам.

Увеличение температуры раствора также ослабляет концентрационную поляризацию, так как оно увеличивает диффузию электролита, но в этом отношении перемешивание значительно эффективнее нагревания.

Электролиз при высоких температурах имеет, однако, другие преимущества: сопротивление раствора при нагревании уменьшается; соответственно этому увеличивается сила тока и в конечном результате металл отлагается на электроде более плотным слоем, лучше пристающим к его поверхности. По этим соображениям при быстрых электролитических определениях обычно температуру повышают до 60—90°, одновременно хорошо перемешивая электролит.

Что касается характера и вида отложенного на катоде металла, то абсолютно необходимо, чтобы он плотно приставал к поверхности платины, иначе при последующем промывании катода может произойти потеря металла.

При аналитических определениях отложенный на электроде металл должен быть плотным, гладким и покрывать платину сплошным слоем. Такой осадок имеет тонко кристаллическое строение и металлический блеск. Осадки губчатые, порошковидные, расположенные на электроде отдельными пятнами, — менее плотны и менее чисты. Они слабо держатся на поверхности катода и их следует избегать. Можно считать правилом, что металл отлагается в лучшем виде из растворов, где он находится в виде комплексных ионов, чем из растворов обыкновенных солей. Увеличение плотности тока приводит к уменьшению зерен кристаллов в осадке. При большом увеличении плотности тока может начаться выделение водорода в результате обеднения раствора вблизи катода ионами металла. Если выделение водорода значительно, отложение металла на катоде начинает происходить скачками, с перерывами. В некоторых случаях рекомендуется добавление азотной кислоты к раствору электролита.

Азотная кислота реагирует с образующимся у катода водородом, действуя как деполяризатор:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O.$$

В количественном электроанализе редко применяют плотности тока, превышающие 0,1 *а/см*², обычно же плотность тока равна 0,01 *а/см*² (при перемешивании).

По окончании электролиза никогда не следует прекращать ток, когда электроды еще находятся в растворе, иначе под действием обратной э. д. с. часть отложенного металла снова перейдет в раствор.

### Электролиз без приложения э. д. с. Внутренний электролиз

Электроанализ при помощи э. д. с. гальванического элемента, в котором анализируемый раствор является католитом, называется «внутренним электролизом»[1]. Чтобы уяснить принцип этого метода, рассмотрим гальванический элемент:

$$Pt\,|\,Cu^{2+}\,\|\,Zn^{2+}\,|\,Zn.$$

Хотя потенциал платинового электрода в растворе ионов $Cu^{2+}$ не достаточно известен, но во всяком случае он значительно более положителен, чем потенциал цинкового электрода. Следовательно, если такой гальванический элемент коротко замкнуть, то электроны будут двигаться по внешней цепи от цинкового электрода к платиновому, где они вызовут восстановление ионов $Cu^{2+}$:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu.$$

Платина покрывается медью и ведет себя далее как медный электрод, потенциал которого в растворе ионов $Cu^{2+}$ хорошо известен. Одновременно, с восстановлением ионов $Cu^{2+}$ на платиновом электроде, будет происходить окисление цинка на цинковом электроде. Таким образом, суммарной реакцией гальванического элемента будет:

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn_n^{2+}.$$

Вследствие большой разности потенциалов между цинковым и медным электродами, выделение меди будет количественным. То же будет справедливым, если $Zn + ZnSO_4$ заменить на $Cd + CdSO_4$ и т. п. Преимущества, ограничения и отдельные приложения метода внутреннего электролиза разбираются Кларком, Вутеном и Люком[2] в статье, где авторы описывают применяемый прибор и приводят методику определения меди и висмута в сплавах со свинцовым анодом и платиновой сеткой в качестве катода; об определении малых количеств ртути в присутствии меди и цинка см. в статье Файфа[3].

* В СССР метод внутреннего электролиза с применением простейшего прибора, без диафрагмы и мешалки, разрабатывался Ю. Ю. Лурье и его сотрудниками[4]. Были даны методы опреде-

---

[1] H. Sand, Analyst **55**, 309 (1930); A. Schleicher, Z. anal. Ch. **83**, 127 (1931).

[2] B. Clarke L. Wooten, C. Luke, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **8**, 411 (1936); см. также: J. Lurie, L. Ginsburg. ibid. **10**, 201 (1938).

[3] J. Fife, Analist **63**, 650 (1938).

[4]* Ю. Лурье, М. Троицкая Зав. Лаб. **5**, 1425 (1936); Ю. Лурье, Зав. Лаб. **6**, 1040 (1937); Ю. Лурье, М. Троицкая, **7**, 675 (1938); Ю. Лурье, М. Троицкая, **6**, 33 (1937); Ю. Лурье, Л. Гинзбург, Зав. Лаб. **7**, 11 (1938); Ю. Лурье, М. Троицкая. Зав. Лаб. **7**, 675 (1938); Ю. Лурье, Л. Гинзбург, Зав. Лаб. **7**, 11 (1938); Ю. Лурье, Л. Гинзбург, Зав. Лаб. **7**, 535 (1938); Ю. Лурье, М. Троицкая, Труды Гинцветмета, 1938; Ю. Лурье, Э. Таль, Л. Флигельман, Зав. Лаб. **8** (1939).*

ления Cd, Cu, Bi, Ni, Co, Pb, Sb в различных сплавах, рудах, концентратах и хвостах. С прибором, имеющим диафрагму, работал Ю. А. Чернихов с сотрудниками[1], который дал метод определения индия, молибдена и других редких элементов. Ниже (стр. 447) мы даем характерный пример определения этим методом. *.

### *ЗАДАЧИ*

1. Внешняя э. д. с., как показывает вольтметр, равна 3 *в*, обратная э. д. с. равна 1,5 *в* и сопротивление цепи равно 10 *ом*. Чему равна плотность тока у катода, если его поверхность равна 20 *см*$^2$? Чему будет равна сила тока, если внешнюю приложенную э. д. с. понизить до 1,5 *в*?
*Отв.*: 0,15 *а*; 0,0075 *а*/*см*$^2$; нулю.

2. Ток силой 1 *а* проходил последовательно в течение 100 мин. через растворы следующих электролитов: $CuSO_4$, $AgNO_3$, $BiBr_3$, $H_2SO_4$. Найдите веса Cu, Ag, Bi, $Br_2$, $H_2$ и $O_2$, выделенных на электродах. Определите объем выделившихся $H_2$ и $O_2$ (при нормальных условиях) (фарадей = 96 500 кулонам).
*Отв.*: 1,977 *г* Cu; 6,709 *г* Ag; 4,332 *г* Bi; 4,969 *г* $Br_2$; 0,0627 *г*, 696 *мл* $H_2$; 0,497 *г*, 348 *мл* $O_2$.

3. Вычислите потенциал разложения 0,01*N* раствора $Ag_2SO_4$ в 1*N* $H_2SO_4$. Потенциал серебряного анода, погруженного в 0,01*N* раствора $Ag_2SO_4$, равен +0,69 *в*, потенциал кислородного электрода равен +1,3 *в*. Перенапряжение кислорода равно 0,4 *в*. Ионы $Ag^+$ в этом растворе были связаны в комплексные ионы, так что концентрация $Ag^+$ понизилась до $10^{-10}N$. Чему теперь будет равен потенциал разложения? Предположим, что концентрация водородных ионов осталась равной 1*N* и что перенапряжение водорода на серебре равно 0,5 *в* (следовательно, потенциал катода, покрытого водородом, равен —0,5 *в*; можно ли тогда опасаться выделения водорода перед полным осаждением серебра?
*Отв.*: 1,01 *в*; 1,49 *в*. Нет, так как для выделения $H_2$ требуется напряжение, равное 2,20 *в*.

4. Какое время (теоретически) требуется для выделения всего серебра из 100 *мл* 0,1 *N* раствора $AgNO_3$ током силой 0,1 *а*?
*Отв.*: 2,68 часа.

5. Как можно увеличить силу тока во время электролиза, если разность между приложенной э. д. с. и обратной э. д. с. остается все время постоянной (не меняется и температура)?

6. При электролизе 0,1*N* раствора $AgNO_3$ обратная э. д. с. вначале была равна 0,76 *в*. Чему она будет равна, когда концентрация ионов $Ag^+$ в растворе понизится до 0,001*N*?
*Отв.*: 0,88 *в*.

7. Потенциал амальгамы магния (разбавленного раствора магния в ртути) в 0,1*M* растворе $MgSO_4$, имеющем pH = 10, равен —1,46 *в*. Перенапряжение водорода на ртути равно 1 *в*; потенциал кислородного анода равен 1,5 *в*. При какой концентрации ионов $Mg^{2+}$ в растворе начнется выделение водорода?
*Отв.*: $2{,}14 \cdot 10^{-8}M$.

---

1* Ю. А. Чернихов и Е. В. Штуцер, Зав. Лаб. **8**, 801 (1939); **9**, 531 (1940); 9, 793 (1940); В. Ф. Ескович, Зав. Лаб., **10**, 210 (1941). В последнее время Ю. А. Черниховым предложен новый вариант внутреннего электролиза, в котором вместо диафрагмы анод покрывают коллодийной пленкой. Перемешивание производят током воздуха, см. Ю. А. Чернихов и Г. Л. Большакова, Зав. Лаб. **14**, 3 (1948). Этот вариант, является, таким образом, промежуточным между первыми двумя. *

8. Электролиз раствора бромида производится с серебряным анодом. Какая реакция происходит у анода? Сколько граммов продукта этой реакции образуется при действии тока силой 0,1 *а* в течение 1 мин.?
*Отв.:* 0,01168 *г.*

9. Потенциал CuO, 1 *M* $Cu^{2+}$ равен +0,315 *в*, потенциал Cd | 0,1 *M* $Cd^{2+}$ равен —0,43 *в*. Потенциал Cu в растворе, имеющем концентрацию 0,1 *M* по содержанию меди и 0,4 *M* по содержанию цианида, равен —0,97 *в*; потенциал Cd в растворе, имеющем концентрацию 0,1 *M* по содержанию кадмия и 0,4 *M* по содержанию цианида, равен —0,87 *в*. а) Можно ли без добавления цианидов количественно выделить медь в присутствии кадмия? б) Какой из этих двух металлов первым выделяется из 0,4 *M* цианидного раствора? в) Вычислите, в какой концентрации останется кадмий в 0,4 *M* раствора цианида, когда катодный потенциал станет равным —0,96 *в* (предполагается, что кадмий присутствует в виде $Cd(CN)_4^{2-}$ и что концентрация цианида во время электролиза остается неизменной).
*Отв.:* в) $10^{-4}$ *M*.

10. Раствор, имеющий концентрацию 0,1 *M* по содержанию $Fe_2(SO)_3$ и 0,1 *M* по содержанию $FeSO_4$, подвергается электролизу. Оба электрода платиновые; раствор во время электролиза сильно перемешивается. а) Чему равно напряжение разложения? б) Какие реакции происходят у катода и анода? в) Как изменяется состав раствора во время электролиза?

11. Перенапряжение водорода на ртути принимается равным 1 *в*. Нормальный потенциал цинка равен —0,76 *в*. Раствор $ZnClO_4$ в 1 *M* $HClO_4$ подвергается электролизу с ртутным катодом, потенциал которого поддерживается равным —0,97 *в*. а) Какова будет конечная концентрация $Zn^{2+}$ в растворе? б) Мешает ли выделение водорода электролитическому осаждению $Zn^{2+}$?
*Отв.:* а) $10^{-7}$ *M*; б) нет.

12. Перенапряжение свинца на платине равно 0; анодное перенапряжение кислорода равно 0,47 *в*. Потенциал равновесия (не включающий перенапряжения) Pt $O_2$, 1 *M* $HClO_4$ равен —0,13 *в*. 1 *M* раствор перхлората свинца в 1 *M* $HClO_4$ подвергается электролизу между двумя платиновыми электродами. Вычислите: а) напряжение разложения; б) напряжение разложения 1 *M* раствора перхлората свинца в буферном растворе, имеющем pH = 4.
*Отв.:* а) 1,83 *в*; б) 1,59 *в*.

# ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

## ГЛАВА XI

## РЕАКТИВЫ

### Твердые реактивы

В количественном анализе должны применяться, как правило, реактивы только высшей чистоты; недостаточно чистые реактивы могут совершенно исказить результаты анализа.

* В СССР реактивы высшей чистоты называются «химически чистыми» (х. ч.), затем идут «чистые для анализа» (ч. д. а.) реактивы, «чистые»(ч.), «очищенные» и наконец «технические». В других странах порядок несколько иной; так, в США на первом месте по чистоте идут реактивы с маркой «для анализа» или «для анализа с гарантией» и только второе место занимают «химически чистые» реактивы. *

Первые реактивы имеют на банках этикетки, на которых указывается процентное содержание в них примесей.

Для количественного анализа, в общем, должны применяться только реактивы «химически чистые» и «чистые для анализа»[1]. Химические реактивы должны по своему составу удовлетворять специальным техническим условиям, выработанным для каждой марки [* у нас в Союзе — Общесоюзным стандартом (ОСТ) *].

Наклеенным на банках с реактивами этикеткам, указывающим их марку, а иногда и содержание в них примесей, не следует вполне доверяться по следующим соображениям:

1. Анализ, сделанный заводом, производящим реактивы, может иногда оказаться неверным вследствие применения не вполне пригодных для этой цели или недостаточно точных методов анализа или по каким-либо другим причинам.

---

[1] Это утверждение не следует понимать так, что во всех без исключения случаях надо пользоваться реактивами самой высокой марки. Понятно, что при некоторых аналитических определениях отдельные примеси в реактиве могут оказаться совершенно безвредными. То или иное загрязнение реактива в одних условиях может испортить анализ, в других нет. Так, раствор аммиака, содержащий $(NH_4)_2CO_3$, может применяться для осаждения $Fe(OH)_3$ при весовом определении железа в растворах чистых солей, но в присутствии в растворе щелочноземельных металлов такой реактив не применим, так как он вызвал бы осаждение карбонатов щелочных земель. Реактивы, стоящие на полках в лабораториях количественного анализа, в общем должны быть возможно более чистыми, так как ими пользуются для самых различных целей, и примеси, безвредные в одних случаях анализа, могут оказаться очень опасными в других случаях. Чистота реактивов имеет особенно большое значение в тех случаях, когда производятся разделения элементов.

2. Анализ на некоторые примеси мог заводской лабораторией вообще не производиться.

3. При упаковке реактивов в них могли попасть посторонние вещества: пыль, пробка, бумага.

4. В реактив могли попасть загрязнения после получения его от производителя, если банка с реактивом открывалась; могли быть перепутаны пробки, высыпанный реактив мог быть обратно помещен в другую банку, на банку могли наклеить неверную этикетку и т. д.

Если имеются сомнения в чистоте реактивов, их надо проверить стандартными методами на те примеси, которые могут помешать в данном определении [1].

Следует помнить, что совершенно чистые реактивы, вообще, не существуют, хотя количество примесей в них может быть настолько малым, что оно не отражается на аналитических определениях.

Если самый чистый реактив, какой можно получить, все же недостаточно чист для той или иной цели, его надо очистить соответствующими методами или одновременно с аналитическим определением провести «глухой опыт» (стр. 303) и в результат определения внести найденную из глухого опыта поправку.

### Очистка твердых реактивов

Мы опишем здесь кратко некоторые методы очистки растворимых реактивов.

**1. Перекристаллизация из растворов.** Самый простой и наиболее обычный метод очистки твердых веществ состоит в перекристаллизации их из подходящего растворителя, чаще всего из воды. Если вещество А, содержащее в качестве загрязнения наибольшее количество вещества В, растворить в таком объеме горячей воды, чтобы получился насыщенный раствор, и дать этому раствору остыть, то выпадающие кристаллы вещества А будут (в большинстве случаев) содержать меньше примеси В, чем они имели ее в начале, так как охлажденный раствор, насыщенный в отношении вещества А, не будет в то же время насыщенным в отношении вещества В, и последнее останется в растворе. Перекристаллизованная соль, даже после самой тщательной промывки, не будет все же совершенно свободной от примеси, потому что выделяющиеся из раствора кристаллы всегда содержат в себе маточный раствор в виде вакуол (пустот, наполненных жидкостью) (стр. 148), причем количество захваченной жидкости часто доходит до нескольких десятых процента.

При второй перекристаллизации можно в большинстве случаев получить вещество А практически освобожденным от примеси В.

Для очистки какого-нибудь твердого вещества перекристаллизацией отвешивают некоторое количество его на технических весах и растворяют в таком объеме воды, чтобы при температуре, близкой к кипению, получился насыщенный раствор.

Этот раствор фильтруют в горячем виде для отделения нерастворимых веществ, которые всегда присутствуют в нем.

Для фильтрования пользуются воронкой с обрезанной трубкой (чтобы не происходило выделения кристаллов в трубке воронки во время фильтрования); еще лучше для этой цели воронки Бюхнера с фильтрующими пластинками из спресованного и сплавленного толченого стекла (стр. 201). Если объем жид-

---

[1]* Ю. Карякин, Чистые химические реактивы, М. 1947.

В. Палаузов, Химические реактивы; их свойства, получение и методы испытаний, М. 1935.

Л. Зильберберг, Е. Пржевальский, М. Рождественский, Химические реактивы, М. 1935.

Сборники работ ИРЕА*

Государственная фармакопея, Изд. 7-е, М. 1942; см. также соответствующие ГОСТ*.

кости небольшой, можно пользоваться стеклянными пористыми тиглями (сорт «легко фильтрующий», с крупнозернистой фильтрующей пластинкой). Профильтрованный раствор затем быстро охлаждают при перемешивании так, чтобы получились мелкие кристаллы, которые содержат в себе меньше маточного раствора, чем крупные кристаллы. При перекристаллизации очень растворимых веществ приходится иногда охлаждать раствор в смеси льда и воды. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера с фильтрующей стеклянной пластинкой; фильтровальной бумагой лучше не пользоваться, так как она загрязняет кристаллы волокнами целлюлозы. При фильтровании пользуются уменьшенным давлением в колбе и стараются возможно полнее отделить от кристаллов маточный раствор [1], прижимая их ко дну воронки плоской стороной стеклянной пробки. Затем промывают кристаллы несколько раз небольшими порциями холодной воды, отсасывая последнюю каждый раз возможно полнее.

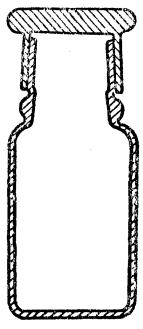


Рис. 24.

Перекристаллизованную соль, если она получилась достаточно чистой после одной перекристаллизации, высушивают при комнатной или при более высокой температуре, в зависимости от ее свойств. Если температура высушивания не очень высока, высушенное вещество будет всегда содержать в себе включения воды (в вакуолях). Эту воду можно удалить, истирая кристаллы в агатовой ступке до очень тонкого порошка и повторяя высушивание. Полное удаление воды требуется только тогда, когда перекристаллизованное вещество служит для установки титра растворов (стр. 457).

Полученное таким способом чистое и сухое вещество следует хранить в банке с притертой пробкой для защиты его от пыли, паров кислот, $NH_3$ и т. д. Очень хороши для этой цели банки с притертой внешней, а не внутренней поверхностью горлышка (рис. 24); такие банки особенно удобны для хранения гидратов, которые теряют влагу при соприкосновении с сухим воздухом.

Смазывая слегка притертую поверхность вазелином, получают герметический затвор; в то же время возможность попадания вазелина внутрь банки совершенно исключена. Не может попасть в банку при таком ее устройстве и стеклянная пыль, обычно получающаяся при взаимном трении пришлифованных поверхностей.

Для удаления вакуольной воды из гидратированных солей поступают следующим образом. Сначала помещают кристаллы в атмосферу с очень малой влажностью (например, в эксикатор, содержащий $H_2SO_4$). Кристаллы рассыпаются в этих условиях, превращаясь в тонкий порошок, и теряют при этом как внешнюю (вакуольную), так и гидратную (кристаллизационную) воду. Затем этот порошок снова превращают в гидрат, помещая в атмосферу с подходящей влажностью (стр. 142).

Чтобы показать, как прочно иногда удерживается солями влага, мы приводим в табл. 22 данные о содержании воды в перекристаллизованном хлориде натрия после высушивания его при различных температурах.

Если очищаемое вещество растворяется в горячей воде немногим больше, чем в холодной, тогда обычный метод перекристаллизации не применим. В этом случае пользуются изотермической кристаллизацией, т. е. выпариванием растворителя из насыщенного раствора при постоянной температуре.

Можно, например, кипятить насыщенный раствор; тогда по мере удаления растворителя в виде пара будет выделяться из раствора твердое вещество. Обычно, однако, не рекомендуют выпаривание растворителя при высокой температуре, так как вода, при этом будет сильно разъедать стеклянную или фарфоровую посуду и перекристаллизованная соль получится загрязненной веществами, извлеченными из посуды. Изотермическую кристаллизацию лучше

[1] Для этой цели можно пользоваться центрифугой. См. T. Richards J. Am. Ch. Soc. **27**, 104 (1905); N. Hall, ibid, **39**, 1148 (1917).

всего производить при комнатной температуре, выпаривая раствор под уменьшенным давлением в вакуумэксикаторе.

Таблица 22. *Содержание влаги в хлориде натрия после высушивания его при разных температурах*[1]

| Температура в °С | Время высушивания в часах | Содержание воды в % |
|---|---|---|
| 180—250 | 4 | 0,19 |
| 180—250 | 12 | 0,14 |
| 295—300 | 12 | 0,09 |
| 295—300 | 12 | 0,07 |
| 380 | 12 | 0,00 |

Перекристаллизация не всегда приводит к цели: получению чистого, не содержащего примесей вещества. Об этом надо постоянно помнить. Если вещество А содержит примесь вещества В, то отделить В от А нельзя в том случае, когда оба эти вещества образуют смешанные кристаллы (стр. 119). При выделении кристаллы А будут содержать тогда в себе вещество В в количестве, зависящем от процентного содержания его в первоначальном веществе, от скорости кристаллизации, от времени соприкосновения кристаллов с маточным раствором перед фильтрованием и от коэфициента распределения вещества В между веществом А и раствором. Может даже случиться так, что вещество В при перекристаллизации будет концентрироваться в кристаллах А.

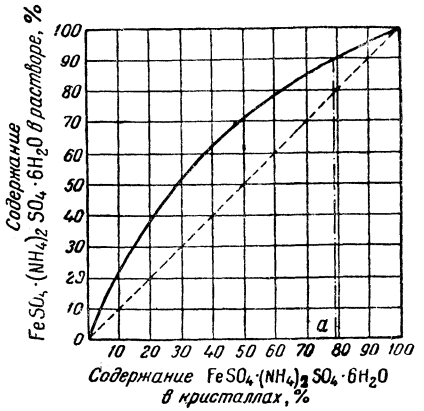



Рис. 25. Система $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ — $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. (T. Barker, The Study of Crystals, стр. 124.)

Кривая на рис. 25 показывает состав кристаллов, выделяющихся из раствора смеси двух изоморфных солей: $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. На оси ординат нанесен состав раствора, начиная от 100% $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ —0% $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и кончая 100% $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ — —0% $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Ось абсцисс показывает состав выделяющихся из раствора кристаллов. Предположим, что мы растворили в горячей воде смешанные кристаллы обеих солей, отвечающие 90% соли железа, и дали затем этому раствору охладиться; какой состав будут иметь выделяющиеся кристаллы? Для ответа на этот вопрос проводим горизонтальную линию от точки на оси ординат, отвечающей 90%-ному содержанию соли железа в растворе, до пересечения с кривой (представляющей равновесие системы «изоморфные соли в растворе — изоморфные кристаллы») и затем опускаем перпендикуляр на ось абсцисс; он пересекает последнюю в точке *а*. Точка *а* показывает нам состав первых кристаллов, выпадающих из раствора, а именно: 79% $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ — 21% $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Итак, после перекристаллизации мы получили вещество с большим содержа-

[1] S. Sörensen, Z. anal. Ch. **44**, 149 (1905).

нием цинка, чем вначале, и так будет всегда, независимо от отношения железа к цинку в первоначальной смеси солей. Следовательно, очистить перекристаллизацией соль $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ от изоморфной ей соли цинка невозможно; наоборот, с каждой перекристаллизацией мы будем получать соль, все более загрязненную цинком. Соль $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (соль Мора) имеет большое значение в объемном анализе, так как она служит исходным веществом для установки титров растворов в оксидиметрии (стр. 614). Очевидно, ее нельзя очистить перекристаллизацией, если она содержит цинк и другие металлы, ведущие себя подобно цинку, а эти примеси обычно в соли Мора содержатся.

Кривая на рис. 25 показывает нам, что сульфат цинка и аммония $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ может быть очищен от изоморфной ему соли железа достаточным числом перекристаллизаций. Если бы соли цинка и железа не были изоморфны, одной перекристаллизации соли $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, содержащей небольшое количество железа, было бы достаточно для почти полного удаления железа. Но так как соли эти изоморфны, одна перекристаллизация приводит только к частичному отделению железа, и степень освобождения соли цинка от железа зависит от того, насколько кривая, представляющая условия равновесия, отклоняется от диагонали (пунктирная линия на рис. 25), показывающей выделение кристаллов, имеющих тот же состав, что и раствор, из которого они выделяются. Если кривая равновесия мало отклоняется от прямой, то разделить оба компонента трудно: требуется

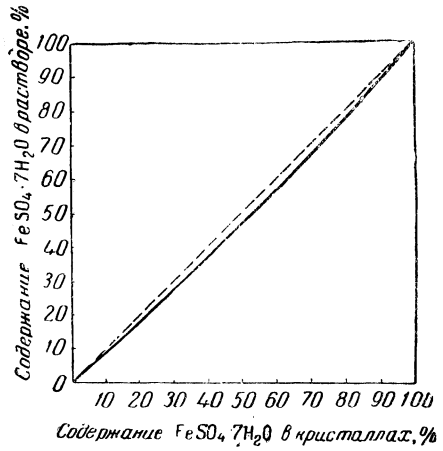



Рис. 26. Система $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — $CoSO_4 \cdot 7H_2O$.

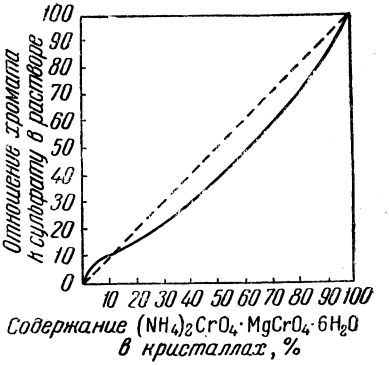



Рис. 27. Система $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ — $(NH_4)_2CrO_4 \cdot MgCrO_4 \cdot 6H_2O$

очень большое число перекристаллизаций и метод работы, который здесь приходится применять (фракционная кристаллизация), чрезвычайно сложен.

На рис. 26 показана диаграмма системы «$FeSO_4 \cdot 7H_2O$—$CoSO_4 \cdot 7H_2O$». При перекристаллизации $FeSO_4$, содержащего небольшое количество сульфата кобальта, можно получить кристаллы чистого $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, повторяя процесс достаточное число раз. Но очистить $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ от небольших количеств сульфата железа невозможно, так как при каждой перекристаллизации сульфат кобальта будет обогащаться железом. Для получения кристаллов $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ с меньшим содержанием железа надо было бы выпаривать маточную жидкость и повторять этот процесс очень большое число раз, — метод, который никогда не применяется при очистке обычных реактивов. В случаях, подобных этому, надо применить другой метод очистки не перекристаллизацию (см. ниже стр. 180).

Третий вид кривой равновесия изоморфной смеси двух солей дан на рис. 27, представляющем систему

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O — (NH_4)_2CrO_4 \cdot MgCrO_4 \cdot 6H_2O.$$

Итак, на основании всего изложенного мы приходим к выводу, что если вещество содержит в себе какую-либо примесь, образующую с ним смешанные кристаллы, то очистка такого вещества перекристаллизацией очень трудна или совсем невозможна. Поэтому, прежде чем приступить к перекристаллизации какого-либо нечистого реактива, следует выяснить, пользуясь соответствующими справочниками, образуют ли имеющиеся в этом реактиве примеси изоморфные смеси с основным веществом реактива или нет.

Даже в тех случаях, когда примесь B не изоморфна с веществом A, иногда эта примесь концентрируется в кристаллах A при перекристаллизации. Явление это известно под именем *аномального образования смешанных кристаллов*; причина его до сих пор точно не известна. Примером такого аномального образования смешанных кристаллов может служить смесь $KCl$ — $PbCl_2$. При перекристаллизации $KCl$, содержащего небольшое количество $PbCl_2$, кристаллы $KCl$ с каждой перекристаллизацией становятся все более загрязненными[1] хлоридом свинца. Другой пример — смесь $NH_4Cl$—$FeCl_3$. Несмотря на то, что эти соли не изоморфны друг с другом, при каждой перекристаллизации $NH_4Cl$, содержащего примесь $FeCl_3$, мы будем получать кристаллы, загрязненные железом.

Таких примеров аномального образования смешанных кристаллов можно привести довольно много.

Мы можем, следовательно, сказать, что хотя перекристаллизация и является лучшим методом очистки легко растворимых солей, на нее все же нельзя всегда полагаться. Даже если перекристаллизация производилась много раз, ни в коем случае нельзя быть уверенным в том, что получилась чистая соль. Очищенные вещества всегда надо испытывать чувствительными качественными реактивами на содержание в них примесей.

**2. Осаждение заменой одного растворителя другим.** Иногда обычный метод перекристаллизации приготовлением насыщенного раствора соли в воде при высокой температуре и последующим охлаждением полученного раствора не применим: вещество может разлагаться при нагревании или менять свой состав; растворимость вещества может мало повышаться с увеличением температуры или, наконец, вещество может быть настолько хорошо растворимым в воде, что кристаллизация его становится чрезвычайно затруднительной. В этих случаях вещество часто можно выделить из концентрированного раствора его в воде добавлением смешивающейся с водой жидкости, в которой это вещество растворимо значительно меньше, чем в воде. Чаще всего для этой цели применяют этиловый спирт, в котором большинство неорганических веществ очень плохо растворяется.

Бикарбонат калия, например, нельзя перекристаллизовывать обычным методом, так как он частично превращается в карбонат при нагревании его выше комнатной температуры; но, добавляя спирт к насыщенному раствору, бикарбонат можно выделить в чистом виде. При применении этого способа очистки не следует добавлять слишком большого количества спирта или другого применяемого растворителя, так как тогда могут выпасть в осадок и примеси. Хлорид натрия, который растворяется в горячей воде почти в таком же количестве, как и в холодной воде, можно выделить из насыщенного раствора добавлением соляной кислоты или пропусканием через раствор сухого $HCl$ (действие общего иона).

При применении этого метода очистки реактивов надо всегда иметь в виду возможность включения растворителя в кристаллы выделенной чистой соли в виде отдельных пузырьков (вакуол).

**3. Непосредственное удаление примесей физическими и химическими методами.** Примером физического метода удаления примесей может служить высушивание вещества нагреванием его при соответствующей температуре, не слишком высокой, чтобы не произошло разложения вещества.

Помимо воды, можно таким способом, нагреванием при подходящей температуре, удалить летучие кислоты, аммонийные соли, летучие органические соединения.

---

[1] R. Mumbrauer, Z. physik. Ch. **A 156**, 113 (1931); H. Käding, ibid. **162**, 174 (1932).

Иногда примесь, загрязняющую реактив, можно удалить, экстрагируя ее подходящим растворителем. $NH_4Cl$, например, содержит часто в качестве примеси $FeCl_3$. Последний можно легко извлечь из солянокислого раствора такого загрязненного хлорида аммония, взбалтывая раствор с эфиром. Иногда поступают в обратном порядке: извлекают подходящим растворителем основное вещество, оставляя примеси нерастворенными. Красители, например, содержат часто $Na_2SO_4$ или NaCl. Для удаления этих примесей краситель экстрагируют спиртом; краситель переходит в раствор, примеси NaCl или $Na_2SO_4$ не растворяются.

В некоторых случаях, когда надо удалить только одну-две примеси, можно пользоваться химическими методами.

Например KCl, загрязненный хлоридом свинца, можно освободить от этой примеси, обрабатывая раствор его сероводородом. Свинец выпадает в виде PbS в осадок, который можно отфильтровать. После удаления $H_2S$ кипячением фильтрат выпаривают и выкристаллизовывают KCl. Полученную таким образом соль надо еще очистить перекристаллизацией от сульфатов, которые могли образоваться в растворе во время осаждения свинца вследствие окисления $H_2S$. Медный купорос, содержащий соль двухвалентного железа [1], можно освободить от последнего, растворяя в воде, обрабатывая полученный раствор перекисью водорода для окисления железа до трехвалентного и осаждая $Fe(OH)_3$ добавлением небольшого количества NaOH.

**4. Сублимация или возгонка.** Для очистки некоторых неорганических препаратов можно применить сублимацию, т. е. кристаллизацию из парообразного состояния. Так можно очистить $NH_4Cl$, $As_2O_3$, иод.

Нередко чистый реактив приходится приготовлять, синтезируя его непосредственно в аналитической лаборатории. Так, например $CaCO_3$, пригодный для использования его при определении щелочей по методу Лоренс-Смита, получают осаждением чистым $(NH_4)_2CO_3$ чистого хлорида калия.

## Жидкие реактивы

Реактивы, которые часто применяются в лаборатории, удобно хранить в виде растворов; но так как последние скоро загрязняются или изменяют свой состав, следует приготовлять растворы только тех реактивов, которые быстро используются.

Есть несколько причин, по которым следует избегать пользования жидкими реактивами, долго стоявшими после их приготовления.

1. Стеклянные склянки, в которых хранятся растворы, разъедаются ими в большей или меньшей степени, в зависимости от состава раствора. Особенно сильно разъедают стекло щелочные растворы, в результате чего натрий, кальций, коллоидная кремнекислота и некоторые силикаты переходят из стекла в раствор, а часть кремнекислоты выделяется в виде хлопьевидного осадка. Растворы едкого натра и аммиака никогда не следует держать в стеклянных склянках; их сохраняют в склянках, покрытых изнутри парафином или церезином, а лучше всего в сосудах из церезина. Если приходится пользоваться раствором аммиака, который хранился в стеклянной посуде, надо, прежде всего, удалить из него хлопья кремнекислоты, профильтровав раствор через бумажный фильтр. Полученный прозрачный раствор будет все же содержать в себе растворенную кремнекислоту и другие примеси, извлеченные им из стекла; при некоторых аналитических определениях такой раствор может привести к серьезным ошибкам. Из обычных реактивов разъедают стекло еще растворы $Na_2C_2O_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$.

Плавиковую кислоту, конечно, никогда не хранят в стекле, а в специальных церезиновых склянках.

2. Растворы, не защищенные специальными приспособлениями от воздуха, могут претерпевать различные изменения вследствие поглощения ими двуокиси

[1] $CuSO_4$ и $FeSO_4$ трудно разделить перекристаллизацией, так как они образуют изоморфные смеси.

углерода, кислорода, аммиака, паров различных кислот и т. д. Раствор аммиака, например, может поглотить из воздуха $CO_2$ с образованием $(NH_4)_2CO_3$, — примеси, совершенно недопустимой во многих случаях анализа. Нейтральные или кислые растворы иодидов при стоянии начинают выделять иод вследствие окисления; процесс этот ускоряется при действии света. Окисляются также растворы солей двухвалентного железа и т. д.

3. Растворы могут при стоянии разлагаться или сами по себе (персульфат аммония, персульфат калия), или при действии света (оксалат аммония, оксалат натрия, образующие при этом соответствующие карбонаты), или в результате деятельности некоторых бактерий (тиосульфат натрия) и роста плесени.

Эти изменения можно иногда предупредить или замедлить применением специальных мер предосторожности. Склянки из обычного стекла можно заменить склянками из стекла пайрекс. Это стекло значительно устойчивее обыкновенного стекла в отношении разъедания его различными растворами. Для хранения растворов, чувствительных к свету, пользуются склянками из оранжевого или коричневого стекла.

Само собой разумеется, что все растворы, как и твердые вещества, надо охранять от внешних загрязнений. Не следует класть пробки прямо на стол; отлитый из склянки неиспользованный реактив никогда не надо возвращать обратно в склянку; горлышки склянок надо очищать от пыли и осадка аммонийных солей, вытирая их чистой влажной тряпкой. Реактивные склянки для твердых и жидких реактивов должны иметь пробки с плоской верхней поверхностью, выходящей за границы горлышка склянки и этим в значительной мере защищающей склянку от пыли.

Узкогорлые склянки для жидких реактивов лучше всего снабжать специальными колпачками (рис. 28) для защиты от пыли и паров. Корковые и резиновые пробки не следует применять в склянках с жидкими реактивами.

Концентрацию жидкого реактива удобнее всего выражать в молях, т. е. числом граммолекул вещества, содержащихся в одном литре раствора. Так, раствор хлорида натрия, содержащий 29,25 *г* NaCl в одном литре, 0,50-молярен: $\frac{29{,}25}{58{,}5} = 0{,}50$. Молярную концентрацию выражают знаком *М*. Таким образом, на склянке с указанным раствором должна быть надпись 0,50 *М*.

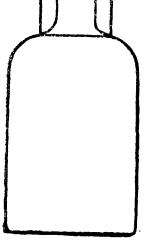


Рис. 28. Склянка для жидких реактивов с защитным колпачком.

Можно выражать концентрацию и в отношениях к нормальному раствору, если при этом не могут возникнуть недоразумения (стр. 454). Концентрацию разбавленных кислот и разбавленного раствора аммиака удобно выражать, указывая объем воды, который был добавлен к концентрированному раствору при его разбавлении. Так, $H_2SO_4$ (1 : 5) означает раствор, полученный смешением 1 объема концентрированной $H_2SO_4$ (плотностью около 1,84) с 5 объемами воды. Такой разбавленный раствор будет приблизительно 6*N* (см. Приложение 2).

Обычные кислоты: соляная, азотная, серная, фосфорная и уксусная продаются в настолько чистом виде, что нет необходимости в очистке их для обыкновенной аналитической работы. Если очистку приходится делать, ее производят перегонкой (за исключением фосфорной кислоты).

Перегонка или дестилляция — это чаще всего применяемый метод очистки жидкостей. Нелетучие примеси можно полностью удалить дестилляцией, если имеются приспособления, предупреждающие переплескивание кипящей жидкости или попадание брызг ее в дестиллат. Летучие примеси можно иногда превратить в нелетучие и таким образом удалить. Если это невозможно, и оба вещества (основное вещество и примесь) кипятят при разных температурах, применяют фракционную перегонку.

Чистый раствор аммиака легче всего приготовляется пропусканием газа из цилиндра, где он хранился под давлением, в воду, находящуюся в черезиновой бутыли, охлаждаемой снаружи проточной водой. Можно также получить

газообразный аммиак нагреванием концентрированного раствора его, содержащего немного гидроокиси кальция для удержания карбоната в виде $CaCO_3$.

### Дестиллированная вода

На качество дестиллированной воды, применяемой для аналитических целей, следует обращать особенно большое внимание. Так как при каждом аналитическом определении расходуется большое количество воды, даже следы примесей в ней могут привести к серьезным ошибкам. Иногда случается, что вследствие неверной конструкции перегонного аппарата дестиллированная вода получается в нем грязнее, чем вода до перегонки. Дестиллированная вода может содержать следующие примеси:

*1. Твердые вещества, присутствовавшие в воде до ее перегонки и попавшие в дестиллат вследствие разбрызгивания или выбрасывания воды из перегонного сосуда.* Природные воды содержат значительные количества натрия, калия, кальция, магния, железа, ионов $Cl^-$, ионов $CO_3^{2-}$, ионов $SO_4^{2-}$. Испытывая дестиллированную воду соответствующими реактивами, можно обнаружить присутствие в ней заметных количеств этих веществ. На ионы $Cl^-$ воду испытывают непосредственно нитратом серебра, подкисляя ее сначала $HNO_3$; на ионы $SO_4^{2-}$ испытывают воду добавлением $BaCl_2$ и уксусной кислоты; реактивом на кальций служит оксалат аммония в аммиачном растворе; испытание на магний производят добавлением титанжелтого[1]. Если все эти реакции дадут отрицательные результаты (при всех испытаниях, производимых добавлением осаждающего реактива, надо оставлять раствор на ночь), можно считать воду пригодной для анализа, если она не содержит суспендированных веществ.

*2. Растворенные газы.* Из этих газов наиболее опасна $CO_2$. Дестиллированная вода содержит $CO_2$ часто больше чем природная вода, $CO_2$ можно удалить из воды, пропуская через нее очищенный воздух[2] в течение нескольких часов. Такая вода будет находиться в равновесии с воздухом в отношении $CO_2$ и содержание последнего в воде будет около $1{,}5 \cdot 10^{-5} M$. Эту воду можно применять для получения растворов щелочей (0,1*N* и более концентрированных), практически свободных от карбонатов (стр. 569). Воду можно совершенно освободить от $CO_2$ и других газов кратковременным кипячением Такая прокипяченная вода быстро поглощает $CO_2$ из воздуха; поэтому при желании получить воду, совершенно свободную от $CO_2$, надо охлаждать ее после кипячения и затем хранить так, чтобы воздух мог соприкасаться с ней, только пройдя через трубку с натронной известью. Для многих целей, когда указано применение «воды, свободной от $CO_2$», можно пользоваться указанной выше водой, находящейся в равновесии с воздухом и содержащей $1{,}5 \cdot 10^{-5} M$ $CO_2$.

Дестиллированная вода всегда содержит следы аммиака.

*3. Вещества, извлеченные водой при перегонке из труб и приемников.* Количество и состав загрязнений этого типа зависят от того аппарата, каким пользовались для получения дестиллированной воды. Лучшие материалы для холодильников и приемников — олово и кварц, но вследствие их дороговизны эти материалы редко применяются в обычных больших перегонных аппаратах, снабжающих дестиллированной водой аналитические лаборатории.

В дестиллированной воде часто открывают малые количества меди, иногда других металлов, в зависимости от того, с какими металлами соприкасалась

---

[1] К 10—20 *мл* воды прибавляют 1 каплю 0,1%-ного раствора титанового желтого в воде и несколько капель 6 *N* раствора NaOH. В присутствии магния появится красное окрашивание, при отсутствии его раствор будет оранжевым.

[2] Воздух пропускают через разбавленную $H_2SO_4$ для удаления следов аммиака, затем через воду для удаления мелких капель кислоты, которые он мог с собой увлечь, и, наконец, через пористую стеклянную пластинку для удаления пыли.

вода, полученная конденсацией пара[1]. Присутствие Cu даже в очень малых количествах, часто совершенно недопустимо вследствие каталитических свойств этого металла. Так, растворы $Na_2S_2O_3$, приготовленные на воде, содержащей медь, очень быстро разлагаются (стр. 609). Дестиллированная вода, которая долго стояла в стеклянной посуде (даже из самого устойчивого стекла), будет содержать в себе заметные количества извлеченных из стекла веществ. Поэтому в аналитической работе надо пользоваться по возможности свежеприготовленной водой.

*4. Суспендированные вещества. Пыль.* В дестиллированной воде иногда содержатся суспендированные вещества в количестве, достаточном для того, чтобы внести ошибку в результаты весовых определений. Органические вещества (часто присутствующие в воде именно в виде суспензии) мешают анализу тем, что они реагируют со многими реактивами ($AgNO_3$, $KMnO_4$ и т. д.).

Для приготовления хорошей дестиллированной воды сначала ведут дестилляцию из щелочного раствора, содержащего перманганат, прибавленный для окисления органических веществ. Первые порции дестиллата отбрасывают и собирают средние фракции. Полученная таким способом вода будет практически свободной от аммиака, так как он весь перегоняется с первыми порциями дестиллата.

Вторая перегонка воды, предварительно слегка подкисленной серной кислотой, удаляет последние следы аммиака.

## Газы

Кислород, водород, азот, хлор, двуокись углерода, аммиак, сернистый газ и сероводород удобнее всего получать из баллонов, где они находятся в сжатом или сжиженном состоянии.

При применении каждого из этих газов надо пропускать их предварительно через соответствующие растворы для очистки[2]. $H_2S$, газообразный реактив, которым пользуются в аналитических лабораториях чаще, чем всеми другими газами, можно получить действием разбавленной кислоты на сульфид железа в аппарате Киппа. Этот газ можно очистить, пропуская последовательно через раствор бикарбоната натрия и через воду. Полученный в аппарате Киппа сероводород содержит в себе значительное количество водорода, так как в сульфиде железа обычно находится примесь металлического железа. Водород этот не мешает анализу.

---

[1] Следы тяжелых металлов (Cu, Pb и Zn) в дестиллированной воде можно открывать при помощи дитизона (стр. 697). Для открытия меди наливают 10—15 *мл* испытуемой воды в плоскодонную пробирку, имеющую размеры 1,8 × 150 *мм* и снабженную притертой стеклянной пробкой. Прилив 1 каплю HCl (1 : 1) и 1—2 *мл* 0,001%-ного раствора дитизона в чистом четыреххлористом углероде, взбалтывают в течение полуминуты. В присутствии меди первоначальный зеленый цвет слоя четыреххлористого углерода изменяется в сине-зеленый, голубоватый или фиолетовый в зависимости от количества меди в воде.

Для открытия свинца к 10 *мл* испытуемой воды прибавляют несколько капель 10%-ного раствора цитрата натрия, 1—2 *мл* 10%-ного раствора KCN, 1—2 *мл* раствора дитизона и взбалтывают несколько секунд. Если слой четыреххлористого углерода окрасится в розовый цвет, вода содержит свинец.

Цинк может быть открыт приведением pH испытуемой воды к 5 при помощи ацетатного буферного раствора, добавлением 0,5 *мл* 10%-ного раствора $Na_2S_2O_3$ для предупреждения реакции с медью или свинцом, если эти металлы имеются в испытуемой воде, и взбалтыванием в течение одной минуты с 1 *мл* раствора дитизона. Переход окраски в голубоватый, фиолетовый или красный цвет указывает на присутствие цинка. Этими пробами можно обнаружить в воде менее 1 микрограмма (γ) каждого из перечисленных металлов.

[2] Об очистке газов см.: L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart 1920.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ОЧИСТКЕ РЕАКТИВОВ


* Борнеман Георг, Неорганические препараты, Л. 1933.

Карякин Ю., Чистые химические реактивы, М. 1947.

Кольтгоф И., Объемный анализ, т. II — Практика объемного анализа, перевод под ред. В. Хлопина, Л. 1932.

Лепинь Л., Неорганический синтез. Введение в препаративную неорганическую химию, М. — Л. 1932.

В. Палаузов. Химические реактивы, их свойства, получение и методы испытания, М. 1935. *

Archibald E., The Preparation of Pure Inorganic Substances, N. Y. 1932.

Kolthoff, J. Stenger V., Volumetric Analisis, v. II, N. Y. 1943.

Vanino L., Handbuch der prëparativen Chemie Bd. I., Anorganischer Teil, Stuttgart 1921.


### *ЗАДАЧИ*

**1.** а) Принимая, что при образовании смешанных кристаллов $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, описанных на стр. 178, соблюдается отношение

$$\frac{[Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]\ \text{крист.}}{[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]\ \text{крист.}} = K \frac{[Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]\ \text{раств.}}{[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]\ \text{раств.}},$$

вычислите значение $K$, когда отношение соли железа к соли цинка в растворе равно 30 : 70, 50 : 50, 70 : 30 и 90 : 10. Данные для расчета надо взять из диаграммы на рис. 25.

б) Принимая, что данная в п. а формула остается справедливой в течение всего процесса кристаллизации ($K = 2{,}5$), вычислите процентное содержание $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в кристаллах $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, выделившихся из раствора, в котором отношение соли железа к соли цинка было равно 1000 : 1, если половина всей бывшей в растворе соли железа перешла в кристаллы.

*Отв.*: а) $K = 2{,}6$; 2,6; 2,4; 2,5; б) 0,164%.

ГЛАВА XII

# ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ПРЕДМЕТЫ ЛАБОРАТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Эта глава содержит в себе некоторые необходимые для правильной аналитической работы сведения о материалах, из которых изготовляют химическую посуду и различные приборы, применяемые в количественном анализе, и об устройстве последних.

## Материалы, служащие для изготовления лабораторной посуды

### Стекло

При выполнении количественных определений следует всегда остерегаться попадания в исследуемые растворы посторонних веществ, которые прямо или косвенно могут привести к серьезным ошибкам. Поэтому особое внимание должно быть обращено на качество лабораторной стеклянной посуды, в которой хранятся растворы. Химические стаканы и колбы должны быть сделаны из специального устойчивого в отношении химических реактивов стекла. В продаже имеется посуда, изготовленная из различных сортов химически стойкого стекла. В США в химических лабораториях пользуются главным образом стеклом пайрекс, обладающим рядом очень ценных свойств (табл. 23).

Таблица 23. *Состав стекол пайрекс и викор (в %)* [1]

| Составные части | Пайрекс | Викор |
|---|---|---|
| $SiO_2$ | 81,0 | 96,3 |
| $B_2O_3$ | 13,0 | 2,9 |
| $R_2O_3$ (главным образом $Al_2O_3$) | 2,2 | 0,4 |
| ZnO | Не обнаружено | Не обнаружено |
| CaO | Следы | Следы |
| BaO | Не обнаружено | Не обнаружено |
| MgO | Не обнаружено | Не обнаружено |
| $Na_2O$ | 3,6 | $<0,02$ |
| $K_2O$ | 0,2 | $<0,02$ |
| $As_2O_3$ | 0,002 | 0,005 |
| $Sb_2O_3$ | Не обнаружено | Не обнаружено |
| Не определено | — | 0,3 |

* Стекло пайрекс изготовляется в настоящее время и у нас в СССР *. Термический коэфициент расширения у стекла пайрекс значительно меньше,

[1] E. Wichers, A. Finn, W. Clabaugh, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed., **13** 419 (1941).

чем у обычного стекла,[1] и поэтому из стекла пайрекс можно приготовить относительно толстую стеклянную посуду, лучше сопротивляющуюся удару, которая в то же время не лопается от резких перемен температуры. Стекло пайрекс имеет температуру размягчения более высокую, чем обычное стекло[2].

При нагревании всех стеклянных изделий следует избегать резкого изменения температуры и неодинакового нагрева в разных местах. Никогда не надо стеклянную посуду ставить прямо на голое пламя. Стаканы и колбы помещают всегда на сетку.

Следует помнить, что хотя стекло пайрекс и все другие устойчивые сорта стекол лучше сопротивляются растворяющему действию различных растворов, чем обычное стекло, но все же и они разъедаются. Вода и растворы, особенно когда они горячие, действуют на любое стекло.

Таблица 24. *Химическая стойкость стекол пайрекс и викор*[3]

200 *мл* того или иного раствора кипятились в покрытой стеклом конической колбе емкостью 250 *мл* в течение 6 час.; испарившаяся при кипячении вода заменялась свежей дистиллированной водой

| Жидкость в колбе | Средняя потеря в весе 250 *мл* колбы, *мг* | |
|---|---|---|
| | пайрекс | викор |
| Вода | 2 | 1 |
| 1*N* $H_2SO_4$ | 4 | 1 |
| 6*N* HCl | 22 | 4,5 |
| 5%-ный NaCl | 7 | — |
| 5%-ный NaCl в 0,001*N* HCl | Ничтожно малая | — |
| 0,05*N* NaOH | 90 | 40 |
| 0,5*N* NaOH | 285 | — |
| 100 *мл* $NH_4OH$ и 100 *г* $NH_4Cl$ в 1000 *мл* водного раствора | 1,4 | — |
| Концентрированный раствор аммиака в течение 8 и 28 дней при комнатной температуре | 1,9 | — |

Количество веществ, переходящих из стекла в раствор, зависит от состава стекла, состава раствора, времени соприкосновения и т. д. Табл. 24 показывает, в какой мере разъедаются стекла пайрекс и викор при действии на них некоторых обычных растворов при нагревании. Особенно сильно разъедают все сорта стекла щелочные растворы. Кислые растворы (за исключением растворов HF) мало разъедают стекло, даже меньше, чем чистая вода.

**Викор.** Недавно (в 1940 г.) появилось в продаже новое кремнекислое стекло под названием «викор». Его получают выщелачиванием стекла специального состава. Остаток после выщелачивания, состоящий главным образом из $SiO_2$, прокаливается при высокой температуре. Получается прозрачное

[1] Линейный коэфициент расширения стекла пайрекс равен приблизительно $3{,}2 \cdot 10^{-6}$, а обыкновенного химического стекла — приблизительно $9 \cdot 10^{-6}$.

[2] Другое хорошо известное, устойчивое в отношении химических реактивов стекло — иенское. Это цинковое боросиликатное стекло.

*Анализ иенского стекла: $Al_2O_3$ — 4,2%; $Fe_2O_3$ — 0,25%; ZnO — 10,9%; MnO — 0,01%; CaO — 0,63%; MgO — 0,21%; $Na_2O$ — 7,5%; $K_2O$ — 0,37%; $SiO_2$ — 64,79%; $B_2O_3$ — 10,9%; $As_2O_5$ — 0,14½; всего — 99,90%.*

[3] E. Wichers, A. Finn, W. Clabaugh, Ind. End. Ch., Anal. Ed., 13, 419 (1941); см. также: P. Walker, F. Smither, J. Ind. Eng. Ch. 9, 1090 (1917).

стекловидное вещество. Это стекло содержит около 96% $SiO_2$, остальное составляет главным образом борный ангидрид со следами Al, Na, Fe и As. Благодаря высокому содержанию кремнекислоты это новое стекло обладает очень большой прочностью к разъедающему действию воды и кислот и может применяться при высоких температурах, вплоть до 900°. При более высокой температуре оно начинает расстекловываться. Линейный коэфициент расширения стекла викор равен $8 \cdot 10^{-7}$ на 1°. Из этого стекла изготовляют химические стаканы, тигли, выпарительные чашки, колбы и т. д.

* В дополнение к составу американских стекол приводим данные по составу и свойствам стекол, вырабатываемых в СССР, взятые нами из справочника, выпущенного „Союзлаборреактивом" (табл. 25).

Таблица 25. *Процентный состав стекол*

| № стекла | $SiO_2$ | $B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | $As_2O_3$ | ZnO | $Na_2O$ | $K_2O$ | CaO, MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $16^{III}$ | 67,50 | 2,00 | 2,50 | — | 7,00 | — | 7,0 | 14,0 | — | — |
| 23 | 69,47 | 2,75 | 4,88 | — | 8,15 | — | — | 8,76 | 5,63 | — |
| 845 | 74,00 | 5,50 | 3,00 | — | — | — | — | 7,50 | — | 10,00 |
| 846 | 74,00 | 3,00 | 3,00 | — | — | — | — | 10,00 | — | 10,00 |
| $59^{III}$ | 72,00 | 12,00 | 5,00 | — | — | — | — | 11,00 | — | — |
| Пайрекс | 80,89 | 11,89 | 2,05 | 2,03 | 0,13 | 0,52 | — | 4,51 | 0,67 | — |

Из этих сортов стекло № 23 идет на производство стаканов, колб и т. п. Из стекла $16^{III}$ вырабатывают ареометры, термометры и мерную посуду. Стекло $59^{III}$ служит только для производства термометров, показывающих температуру выше 360°.

Все эти сорта стекла были испытаны на действие на них различных реактивов. Испытания производились следующим образом. Навеску в 10 *г* растертого в порошок стекла кипятили в течение 1 часа с 450 *мл* соответствующего раствора, применяя обратный холодильник. Затем отфильтровывали стекло, промывали его спиртом, высушивали при 110—120° и взвешивали. Потеря в весе стекла (в *г*) при такой обработке различными реактивами показана ниже:

| № стекла | Вода | HCl (20,24%) | 2*N* раствор NaOH | 2*N* раствор $Na_2CO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $16^{III}$ | 0,032 | 0,032 | 0,85 | 0,69 |
| 23 | 0,037 | 0,030 | 1,31 | 0,65 |
| 845 | 0,010 | 0,027 | 1,37 | 0,54 |
| 846 | 0,010 | 0,020 | 1,36 | 0,56 |
| Пайрекс | 0,012 | 0,018 | 2,67 | 0,68 |

Предельная разность температур, выдерживаемая стеклом 23, равна 135°, стеклом 845 — 175°, стеклом 846 — 160° и стеклом пайрекс — 250°. *

### Плавленый кварц (кварцевое стекло)

Плавленый кварц производится в двух видах: прозрачный и непрозрачный (полупрозрачный) [1]. Первый сорт лучше, но в большинстве случаев можно пользоваться и непрозрачным кварцевым стеклом, которое стоит дешевле. Кварцевое стекло имеет много очень ценных свойств. Оно

[1] Непрозрачность этого сорта происходит из-за присутствия в нем пузырьков газа. Непрозрачный сорт получают плавлением чистого кварцевого песка, прозрачный сорт — плавлением горного хрусталя.

размягчается только при очень высокой температуре (выше 1700°). При температурах ниже 1700° не наблюдается заметного улетучивания стекла. Однако при 1100—1200° кварцевое стекло начинает расстекловываться. В отношении резких температурных изменений кварцевое стекло чрезвычайно устойчиво, так как его коэфициент расширения очень мал ($5 \cdot 10^{-7}$ для прозрачного кварцевого стекла) — в пятнадцать раз меньше коэфициента расширения обыкновенного стекла. Кислоты на кварцевое стекло не действуют, за исключением плавиковой кислоты и при высоких температурах — фосфорной кислоты (образующей фосфат кремния). Щелочные растворы разъедают плавленый кварц, особенно при высокой температуре (см .табл. 26); с расплавленными щелочами

Таблица 26. *Действие различных реактивов на кварцевое стекло*[1]

Во всех опытах пользовались колбой из кварцевого стекла емкостью в 76 *мл* с поверхностью воздействия реактивами, равной 89 *см*². Все испытания были проделаны с одной колбой, в которую растворы наливались в том порядке, в каком они перечислены в таблице.

| Реактив | Температура °С | Время действия дни | Потеря в весе колбы *мг* |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ . . . . . | 18—100 | Много | 0,0 |
| $NH_4OH$, 10% . . . | 18 | 2 | 0,8 |
| NaOH, 10% . . . . | 18 | 2 | 0,4 |
| NaOH, 30% . . . . | 18 | 2 | 0,0 |
| KOH, 30% . . . . | 18 | 4 | 1,2 |
| NaOH, 2*N* . . . . . | 100 | 3 | 48 |
| $Na_2CO_3$, 2*N* . . . . | 100 | 3 | 12 |
| KOH, 2*N* . . . . . | 100 | 3 | 31 |
| NaOH, 2*N* . . . . . | 100 | 3 | 33 |

и карбонатами щелочных металлов он быстро сплавляется. Вообще плавленый кварц реагирует при высоких температурах с окисями металлов с образованием силикатов[2]. В кварцевых тиглях можно производить сплавления с пиросульфатами щелочных металлов, если извлечение сплавом из тигля небольших количеств $SiO_2$ не мешает анализу. Чашки и стаканы из плавленого кварца особенно ценны при выпаривании растворов, которые надо охранять от попадания в них солей щелочных металлов. Кварцевые тигли легко электризуются; кроме того, они слегка гигроскопичны[3]. Они требуют значительно большего времени для нагревания и охлаждения, чем платиновые тигли, и их очень трудно нагреть на горелке до таких высоких температур, до которых легко нагреваются платиновые тигли. При 1000° плавленый кварц начинает пропускать через себя водород. Кварцевое стекло значительно более хрупкое по сравнению с обыкновенным стеклом и его надо постоянно охранять от ударов.

### Фарфор

Фарфор, в общем, лучше сопротивляется действию различных растворов чем стекло; разница особенно заметна в случае щелочных растворов. При выпаривании растворов и вообще во всех операциях, когда раствор долго остается в посуде при высокой температуре, фарфоровую посуду следует предпочесть стеклянной. Следует помнить, однако, что при некоторых условиях и из фарфоровой посуды переходят в раствор заметные количества различных веществ, поэтому при точной работе надо пользоваться платиновой посудой.

---

[1] Mylius, Meusser, Z. Instrumentk. 44, 221 (1905).

[2] Вследствие своего кислого характера кремнекислота при высоких температурах действует на нитраты, сульфаты и даже хлориды.

[3] Гиллебранд и Лендель, loc. cit., стр. 41.

При механических воздействиях фарфор прочнее стекла; термический коэфициент расширений фарфора невысок — $3 \cdot 10^{-6}$. Все изделия из фарфора, предназначенные для хранения жидкостей, покрывают изнутри глазурью для предупреждения абсорбции ими жидкости. Сопротивление фарфоровой посуды действию химических реактивов при высокой температуре зависит, прежде всего, от качества глазури.

**Кастрюли.** Так называют фарфоровые чашки с носиком, имеющие фарфоровые ручки. Применяют их главным образом для выпаривания в них различных жидкостей особенно в тех случаях, когда выпаривание ведут досуха и нагревают сухой остаток при температурах значительно выше 100°. Так как стенки фарфоровых кастрюлей и чашек сравнительно толсты, нагревать их надо равномерно во всех местах и не подвергать резким колебаниям температуры, иначе они могут лопнуть.

**Тигли.** Фарфоровые тигли можно нагревать до очень высокой температуры (1200°). Ими постоянно пользуются для прокаливания в них осадков, так как они дешевы. При сильном прокаливании фарфоровые тигли не теряют в весе. Однако во многих обычных операциях количественного анализа пользоваться ими нельзя. В них невозможно, например, сплавлять с $Na_2CO_3$ и другими щелочными веществами. Работы с HF нельзя, конечно, производить ни в какой фарфоровой посуде. Сплавления с пиросульфатами также не следует производить в фарфоровых тиглях, хотя разъедание их в этом случае не очень велико. Для некоторых прокаливаний, требующих высоких температур, фарфоровые тигли менее удобны, чем платиновые, так как последние можно нагреть тем же пламенем до более высокой температуры, чем фарфоровые тигли. Так, на газовой горелке нельзя хорошо прокалить в фарфоровом тигле $CaC_2O_4$ до CaO, а в платиновом тигле это можно сделать легко. (При применении муфельных печей этот недостаток фарфоровых тиглей отпадает.)

### Силиманит

Замещая кварц и часть каолина в фарфоре силиманитом ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) получают фарфор более высокого качества[1]. Термический коэфициент расширения у такого силиманит-фарфора меньше, чем у обыкновенного фарфора; поэтому изделия из него меньше трескаются при резких изменениях температуры. Силиманит прочнее фарфора и лучше проводит тепло. Силиманитовые тигли во всех отношениях лучше фарфоровых.

### Платина

Платина — незаменимый материал для аналитика. Без нее многие методы анализа были бы совершенно не выполнимы. Платина имеет очень высокую температуру плавления — 1770°. Она химически не изменяется при нагревании на воздухе до самых высоких температур и большинство химических реагентов на нее не действует (исключения — см. ниже). Особенно большое значение имеет способность платины противостоять действию расплавленных карбонатов щелочных металлов и действию HF. Платина прекрасно проводит тепло и хорошо излучает его. Она не адсорбирует в заметной степени водяных паров. По всем этим свойствам она является лучшим материалом для изготовления тиглей, служащих для прокаливания в них осадков.

Чистая платина слишком мягка для непосредственного ее использования. Ее делают поэтому более твердой и прочной, сплавляя с небольшими коли-

---

[1] Некоторые нежелательные явления, происходящие с фарфором при высоких температурах, обязаны присутствию в нем свободных зерен кварца. Кварц при высоких температурах превращается в другие кристаллические видоизменения; при этом изменяется объем. Изменение же объема зерен кварца приводит к натяжению в отдельных местах фарфора, деформации его и иногда к трещинам. Силиманит не проявляет свойств, подобных свойствам кварца; поэтому его и употребляют вместо кварца при изготовлении фарфора высшего качества.

чествами иридия или родия. Чаще всего для этой цели пользуются иридием [1]. Такой сплав, как и чистая платина, несколько улетучивается при очень высоких температурах — факт, который надо постоянно иметь в виду при взвешивании различных веществ в платиновых тиглях после очень сильного их прокаливания. Ниже показано, каких размеров достигают потери (*мг/100 см²·час*) от улетучивания при прокаливании чистой платины и сплавов ее с иридием и родием [2]:

| Температура, °С | 0,0% Ir | 1% Ir | 2,5% Ir | 8% Rh |
|---|---|---|---|---|
| 900 и меньше | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 000 | 0,08 | 0,30 | 0,57 | 0,07 |
| 1 200 | 0,81 | 1,2 | 2,5 | 0,54 |

При температурах ниже 900° нет потери, при 1000° потеря заметная, при более высоких температурах она быстро возрастает. Сплавы платины с иридием теряют в весе больше, чем чистая платина (вследствие летучести иридия). Можно ввести поправку на летучесть, проводя глухой опыт с пустым тиглем.

Хорошие изделия из платины не должны содержать в себе других металлов, помимо платины и иридия или родия. Часто в платине обнаруживают примесь небольших количеств железа; иногда это железо находится на поверхности платины вследствие применения железных инструментов при выделке платиновой посуды, но нередко примесь железа входит в состав самой платины.

Присутствие железа может быть открыто по темному цвету, который приобретает платиновое изделие после прокаливания его докрасна (образование окиси железа). Железо — вредная примесь, во-первых, потому, что тигель из платины, содержащей железо, увеличивается в весе при прокаливании и, во-вторых, потому, что вещества, прокаливаемые или обрабатываемые кислотами в посуде из такой платины, могут загрязниться железом. Железо, находящееся на поверхности платины, может быть удалено обработкой горячей концентрированной кислотой или расплавленным пиросульфатом калия. При продолжительном прокаливании железо, находящееся внутри платины, будет медленно диффундировать наружу с образованием на поверхности платины окиси железа: удалить его, следовательно, не так легко. Иногда в платине находят и другие металлы, помимо железа [3].

При высоких температурах платина становится проницаемой для различных газов, особенно для водорода. Об этом надо помнить при прокаливании в платиновых тиглях восстанавливающихся веществ; восстановление может произойти под действием водорода и других газов, проникающих в тигель из пламени.

Платина раньше стоила значительно дороже других благородных металлов и поэтому взамен ее были предложены различные сплавы благородных металлов. Некоторые из этих сплавов и теперь имеют довольно большое распространение, но ни один из них не может вполне заменить платину. «Палау» (Palau) — это сплав золота с паладием, содержащий около 80% золота (темп. пл. 1370°). Тигли из сплава палау могут применяться для сплавления в них различных веществ с содой [4], но не с пиросульфатами. На этот сплав очень

---

[1] Платиново-иридиевые сплавы, идущие для изготовления химической лабораторной посуды, обычно содержат от 0,3 до 0,5% иридия.

[2] G. Burgess, R. Waltenberg, Bur. of Standards, Sci. Paper, № 280, 372 (1916).

[3] О качестве платиновых изделий, испытании их и потере их в весе при прокаливании см.: G. Burgess, P. Sale, J. Ind. Eng. Ch. **6**, 452 (1914), 7, 561 (1915); Bur. of Standards, Sci. Papers. № 254 (1915); G. Burgess, R. Waltenberg, Bur. of Standards. Sci. Papers, № 280 (1916); W. Hillebrand, P. Walker, E. Allen, J. Ind. Eng. Ch. 3, 686 (1911); R. Hall. J. Am. Ch. Soc. **22**, 494 (1900); G. Hullet, H. Berger, ibid. **26**, 1512 (1904).

[4] H. Washington, J. Wash. Acad. Sci. **11**, 9 (1921).

сильно действует растворяющим обрзом $HNO_3$. «Ротаний» (Rhotanium) — другой сплав золота с палладием, свойства которого близки к свойствам палау[1]. Сплавы платины с золотом продаются под названиями «аураний» (Auranium) и «платино» (Platino).

**Правила пользования платиновой посудой.** 1. Платина — мягкий металл даже тогда, когда она содержит в себе небольшое количество иридия. Поэтому со всеми изделиями из платины надо обращаться с большой осторожностью, чтобы избежать их деформации, появления на них выемок, зазубрин и т. д. При извлечении твердых веществ, приставших к стенкам платиновой посуды, никогда не следует пользоваться стеклянной палочкой, так как ею можно поцарапать металл. Очень горячие платиновые предметы не следует резко охлаждать, например погружать раскаленный докрасна тигель в воду.

2. Не следует нагревать платину, находящуюся в соприкосновении с другими металлами, так как при этом могут образоваться сплавы. Поэтому платиновые тигли можно вставлять только в треугольники из платины, глины, силиманита или плавленого кварца; платиновые чашки надо ставить на асбест, а не прямо на медную сетку. Щипцы для тиглей должны иметь платиновые наконечники. Но если платиновую посуду охладили до температуры ниже красного каления, ее можно тогда брать и никелевыми щипцами. В этом случае можно применять только щипцы из чистого никеля или нержавеющей стали, но ни в коем случае не обыкновенные железные или никелированные щипцы.

3. Вещества, действующие растворяющим образом на платину непосредственно или в смеси с другими веществами, должны быть исключены. К ним относятся:

а) Углерод коптящего пламени. Платиновую посуду можно нагревать только несветящимся пламенем и, кроме того, она не должна соприкасаться с внутренним конусом этого пламени, состоящим из восстанавливающих газов. Если эти предосторожности не соблюдены, может образоваться карбид платины — соединение, которое делает платину очень хрупкой, легко дающей трещины. Фильтровальную бумагу можно сжигать в платиновой посуде безопасно, если нагревание ведут так постепенно, что бумага не воспламеняется, а обугливается; углю надо дать выгореть при низкой температуре и достаточном доступе воздуха.

б) Легко восстанавливающиеся до свободного металла или неметалла соединения. В эту группу входят соли серебра, ртути, висмута, сурьмы, олова и т. п., сульфиды, соединения мышьяка и фосфора[2]. Все эти соединения могут восстановиться углеродом из фильтровальной бумаги или восстанавливающими газами пламени, проникшими внутрь тигля.

в) Твердые окиси и гидроокиси щелочных металлов; окись бария, нитраты, нитриты и цианиды щелочных металлов. Все эти вещества сильно действуют на платиновую посуду, когда их нагревают в ней или плавят. Карбонаты натрия и калия (но не лития) можно безопасно плавить в платиновой посуде.

г) Растворы галогенов и вещества, образующие их, например царская водка, HCl вместе с окислителями (перманганатом, хроматом, двуокисью марганца и т. п.). $FeCl_3$ в солянокислом растворе также заметно действует на платину.

4. Нельзя нагревать или обрабатывать реактивами в платиновой посуде вещества неизвестного состава.

5. Все платиновые изделия должны быть чистыми и блестящими как изнутри, так и снаружи. При продолжительном нагревании платина становится серой вследствие ее перекристаллизации. Если этой перекристаллизации, которая начинается с поверхности, дать продолжаться, то через некоторое время в платине могут появиться трещины. Процесс можно приостановить, очищая поверхность металла мокрым песком, состоящим из обкатанных зерен

---

[1] L. Gurewich, E. Wichers, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 570 (1919); F. Fahrenwald, J. Ind. Eng. Ch. **9**, 590 (1917).

[2] Соединения бора и кремния могут быть иногда опасными в условиях высокой температуры и неокисляющего окружения.

(морской песок). Обработку тиглей песком надо производить после каждых пяти или шести прокаливаний.

Если платиновая посуда стала грязной, ее сначала нужно обработать одной HCl или одной $HNO_3$ (не смесью их). Если такая обработка не дала положительных результатов, следует в этой посуде расплавить пиросульфат калия и держать его в расплавленном состоянии при возможно более низкой температуре в течение пяти или десяти минут. Расплавленную массу надо затем вылить, прежде чем она затвердеет, на сухой камень или металлическую пластинку. Платиновую посуду после этого надо снова обработать HCl и весь процесс, если нужно, повторить. Если сплавление с пиросульфатом не помогло, следует перейти к сплавлению с $Na_2CO_3$.

Следует помнить, что очень многие вещества при прокаливании их или плавлении в платиновой посуде действуют на нее, хотя и в слабой степени. Действие это может быть настолько незначительным, что платиновый тигель или чашка от него нисколько не страдают, однако то небольшое количество платины, которое при этом переходит в раствор, может внести заметные ошибки в последующие определения. Поэтому перешедшую в раствор из посуды платину обычно удаляют перед определениями многих компонентов смеси. Расплавленные пиросульфаты щелочных металлов разъедают платину так, что при обычных сплавлениях в раствор переходит около одного миллиграмма или несколько больше. Расплавленная сода действует на платиновую посуду слабее пиросульфата — в раствор переходят только десятые доли миллиграмма платины.

Платину применяют для производства из нее тиглей, чашек (для выпаривания в них кислых и щелочных жидкостей) и электродов (стр. 440). Об обращении с платиновыми электродами см. стр. 441.

### Золото

Золото — металл, химически индиферентный, который нашел бы себе без сомнения широкое применение в химических лабораториях, если б не его низкая температура плавления (около 1050°). На золото в заметной степени не действуют расплавленные едкие щелочи, и поэтому золотые чашки применяют для сплавления с едкими щелочами взамен платиновых. Для выпаривания кислых и щелочных растворов золотые чашки очень хороши, они для этих целей не хуже, а иногда даже и лучше платиновых чашек.

### Серебро

Серебро плавится при 960°; серебряную посуду поэтому нельзя нагревать голым пламенем горелки. Окись серебра, нестойкая при высоких температурах, обладает при низких температурах (около 200°) некоторой стабильностью. Серебряные изделия при нагревании могут покрыться пленкой окиси серебра и поэтому они не пригодны для взвешивания в них осадков. Практически единственным применением серебряных тиглей и чашек в аналитических лабораториях является сплавление в них различных веществ с NaOH и KOH. Серебро при этом несколько разъедается расплавленной щелочью в местах соприкосновения его с поверхностью сплава (одновременное действие щелочи и кислорода воздуха) [1]. К разъедающему действию расплавленных щелочей серебро менее устойчиво, чем золото. Очень хороши серебряные чашки для выпаривания щелочных растворов.

### Никель

Никель окисляется на воздухе, поэтому тигли из никеля не могут служить для прокаливания в них осадков, которые надо затем взвешивать. Очень удобны тигли из никеля для сплавления в них различных веществ с $Na_2O_2$;

[1] W. Dittmar, D. Prentice, J. Soc. Ch. Ind. **12**, 243 (1893); авторы нашли, что серебряный тигель, в котором в течение 10 мин. находилось в расплавленном состоянии 8,5 *г* KOH, потерял в весе 10,8 *мг*.

пригодны они и для сплавлений с едкими щелочами. Нет металла, на который бы не действовала расплавленная $Na_2O_2$, но никель разъедается ею сравнительно не сильно, и один и тот же тигель может выдержать большое число сплавлений с $Na_2O_2$, прежде чем в нем появятся дыры.

Никель, который при этих сплавлениях переходит в расплавленную массу, обычно не мешает дальнейшим аналитическим определениям, если только металл не содержал в себе примеси определяемых элементов.

Сплавы никеля и хрома (нихром, хромель) очень мало окисляются при нагревании на воздухе, так как на поверхности их появляется тонкая пленка окиси, защищающая металл от дальнейшего окисления. Такие предметы лабораторного оборудования, как треугольники, проволочные сетки и т. п., которые должны противостоять высокой температуре в окисляющей атмосфере, лучше делать из этих сплавов, а не из железа, которое быстро разрушается.

### Железо

Вместо тиглей из никеля можно для сплавления с $Na_2O_2$ пользоваться тиглями из железа, хотя они и менее прочны. Недолговечность этих тиглей вполне окупается их дешевой ценой.

Из железа или никеля[1] изготовляют также специальные тигли узкой формы (пальцы) для определения щелочных металлов по Лоуренс-Смиту.

### Плавленая окись алюминия

В последние годы[2] появились изделия из плавленой при высокой температуре чистой окиси алюминия (корунда). Большая огнеупорность этого металла (температура плавления 2050°) и исключительная твердость его делают изделия из искусственного корунда очень ценными для некоторых специальных целей.

### Алунд

Алунд — вещество, состоящее, главным образом, из окиси алюминия, частицы которой связаны особым вяжущим материалом; вещество это пористое.

Из алунда изготовляют фильтрующие тигли, но они мало пригодны для собирания в них осадков, подлежащих взвешиванию, так как алундовые тигли фильтруют всей своей поверхностью и их трудно поэтому полностью отмыть от растворимых веществ.

### Пластические массы

Многие пластические массы хорошо известны по устойчивости к плавиковой кислоте. Из них изготовляют мерную посуду, воронки, палочки для перемешивания жидкостей и т. п. предметы лабораторного оборудования, работа с которыми производится при комнатной температуре.

## Нагревательные приборы для получения средних и высоких температур

### Горелки

**1. Горелка Тирриля.** Горелка Тирриля (рис. 29) является усовершенствованным видом горелки Бунзена; в ней можно регулировать и количество подающегося газа и доступ воздуха. В закрытом платиновом тигле можно на этой горелке получить температуру до 1000° и больше; максимальная температура, которую можно получить в фарфоровом тигле, значительно ниже

[1] A. Epperson, R. Rudy, J. Ind. Eng. Ch. **17**, 35 (1925).

[2] H. Gardien, Z. Electroch. **39**, 13 (1933); H. Kohl, Keram. Rundschau **41**, 30 (1933).

1000°. Этими горелками пользуются обычно в тех случаях, когда очень высокая температура не нужна; с их помощью может быть выполнено большое число количественных определений, заканчивающихся прокаливанием.

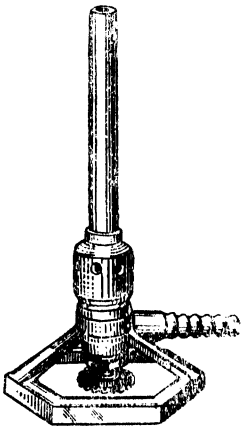
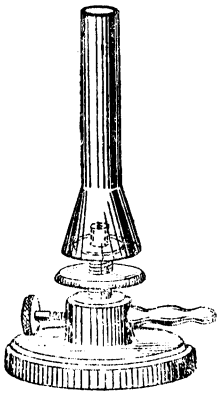


Рис. 29. Горелка Тирриля.



* Рис. 30. Горелка Теклю. *

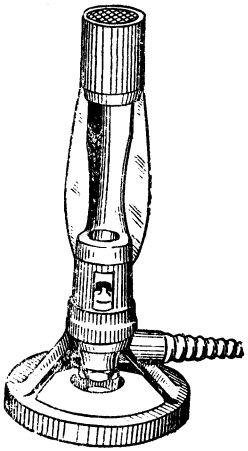


Рис. 31. Горелка Мекера.

* В СССР распространены горелки Теклю (рис. 30), в которых также можно регулировать подачу газа и воздуха. Они не хуже горелок Тирриля, и все сказанное о последних можно применить и к ним. *

**2. Горелка Мекера.** Горелка Мекера (рис. 31) устроена так, что газ в ней смешивается с таким количеством воздуха, какое нужно для полного его сгорания, и в то же время пламя не «проскакивает». Эта горелка дает окисляющее пламя очень высокой температуры, в котором платиновый тигель можно накалить приблизительно до 1200°. Горелкой Мекера пользуются для прокаливания осадков, которые требуют высокой температуры для превращения в весовую форму, а также для некоторых сплавлений.

**3. Паяльная лампа.** Для работы паяльных ламп (рис. 32) необходим сжатый воздух. Они дают температуру, не многим превышающую температуру, получаемую в пламени горелок Мекера. При наличии последних можно вполне обойтись без паяльных ламп.

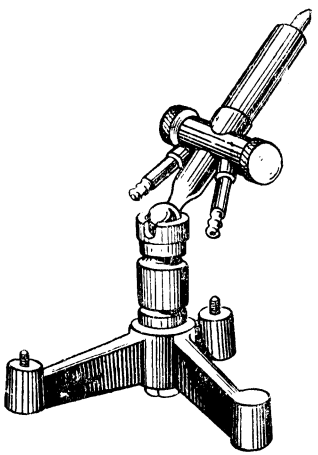


Рис. 32. Паяльная лампа.

### Электрические печи

В каждой аналитической лаборатории должна быть электрическая муфельная печь, нагреваемая до 1200°. Очень желательно, чтобы такая печь была снабжена термопарой и гальванометром; это дает возможность прокаливать осадки, требующие нагревания в узких пределах температуры.

Для определения углерода в стали, сжигания органических веществ и т. д. нужна трубчатая печь.

## Нагревательные приборы для получения относительно низких температур

### Электрический сушильный шкаф с автоматической регулировкой температуры

Электрический сушильный шкаф, имеющий специальное приспособление для установки и поддержания в нем различных температур, начиная от комнатной и кончая 180° или еще лучше 250°, — предмет, в аналитической лаборатории незаменимый. Он служит для высушивания осадков или вообще твердых веществ при определенных заданных температурах. Жидкости нельзя нагревать в этих шкафах.

### Плитки

В аналитических лабораториях всегда следует иметь несколько электрических плиток, дающих температуры от 100 до 200°. Электрические плитки можно заменить газовыми.

### Паровые бани

Для медленного выпаривания жидкостей, «дигерирования» (настаивания в жидкости) осадков и т. п. следует иметь источник тепла, который давал бы температуру не выше 100°. Лучшее приспособление для этой цели — паровая баня, соединенная трубами с источником пара и работающая непрерывно день и ночь.

При отсутствии паровой бани можно пользоваться водяными банями различных типов.

### Цилиндр Штока и Штелера [1]

Этот прибор представляет собой алюминиевый цилиндр, полый внутри, нагреваемый горелкой (рис. 33). Помещая внутри цилиндра тигли, чашки и т. п. и регулируя высоту пламени горелки, можно поддерживать в них температуру до 400° с колебаниями, не превышающими ±5°. Такой цилиндр заменяет сушильный шкаф и печь для прокаливания при относительно низких температурах.

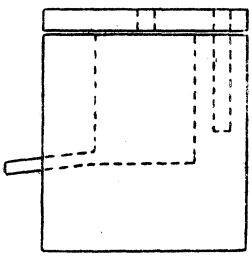


Рис. 33. Цилиндр Штока и Штелера.

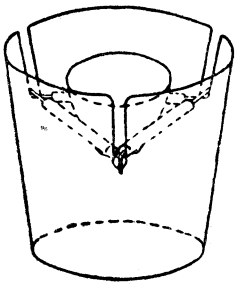


Рис. 34. Радиатор.

### Радиатор

Это очень полезное приспособление (рис. 34) является в сущности простой воздушной баней, в которой можно быстро выпаривать жидкости, не опасаясь потерь от разбрызгивания. Радиатор состоит из большого железного или лучше никелевого тигля, в который вставляется треугольник из фарфора, глины или плавленого кварца. Помещая в этот треугольник тигель с жидкостью и нагревая горелкой внешний большой тигель, можно быстро выпарить жидкость из внутреннего тигля, не давая ей в то же время кипеть. Особенно удобен радиатор для выпаривания серной кислоты.

[1] A. Stock, A. Stähler, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, S. 18, Berlin 1920.

## Приспособления для фильтрования [1]

### Воронки

Воронки для фильтрования надо очень тщательно отбирать. Угол конуса воронки должен быть равен 60°. Трубка воронки не должна быть слишком широкой (иначе будет трудно поддерживать ее постоянно наполненной жидкостью) и должна постепенно суживаться книзу (см. рис. 63, стр. 272).

### Фильтровальная бумага

Фильтровальная бумага, применяемая в количественном анализе, должна быть практически беззольной. Для удаления минеральных веществ из обыкновенной фильтровальной бумаги ее обрабатывают соляной и плавиковой кислотами и затем промывают чистой водой. Один 11-сантиметровый фильтр для количественного анализа (беззольный) дает после сжигания и прокаливания приблизительно 0,0001 *г* золы. Обыкновенные фильтры (для качественного анализа) оставляют после сжигания большое количество золы и потому их нельзя применять для отделения фильтрованием осадков, которые потом сжигают вместе с фильтром, прокаливают и взвешивают.

Фильтры для количественного анализа производятся различных сортов, отличающихся друг от друга по плотности (размерами пор). Выбор сорта фильтра в каждом отдельном случае зависит от свойств осадка, отделяемого фильтрованием. Так, гидроокись железа и другие гидроокиси, состоящие из больших слизистых агломератов, отфильтровывают через мягкую фильтровальную бумагу неплотного строения с относительно большими порами. Фильтрование через такую бумагу идет быстро и в то же время осадок указанного типа сквозь нее не проходит. Осадки, имеющие зерно средних размеров, например оксалат кальция, осажденный добавлением аммиака к слабокислому раствору, можно отфильтровывать через фильтры средней плотности; а такие осадки, как сульфат бария, состоящий обычно из очень мелких кристаллов, не собранных в агломераты, требуют плотной бумаги с очень малыми порами. Чем плотнее фильтр, тем медленнее идет фильтрование, и потому очень плотными фильтрами следует пользоваться только тогда, когда это действительно необходимо.

* Примером различных марок фильтровальной бумаги могут служить сорта, выпускаемые в СССР Институтом им. Менделеева. Фильтры каждого сорта имеют диаметр 55, 70, 94, 110 и 125 *мм*[2]. Фильтры разделяются на несколько марок, отличающихся друг от друга плотностью. Наименее плотные фильтры обернуты лентой красного цвета. Это мягкие, очень неплотные фильтры, предназначенные для отделения студенистых осадков, например гидроокисей металлов. Фильтры средней плотности обернуты лентой белого цвета; они пригодны для большинства осадков. Наиболее плотные фильтры имеют голубую ленту; они фильтруют очень медленно и их надо применять только для отделения наиболее мелкозернистых осадков. *

Так называемую «уплотненную» фильтровальную бумагу получают обработкой $HNO_3$ обычной беззольной фильтровальной бумаги. Эта бумага имеет гладкую поверхность, в мокром виде она очень прочна и хорошо выдерживает действие сильных кислот и щелочей. Ее применяют для фильтрования под вакуумом, для фильтрования жидкостей, которые разрушили бы обыкновенные фильтры, и, наконец, в бюхнеровских воронках для отделения от маточного раствора перекристаллизованных солей, если надо получить кристаллы, не загрязненные волокнами фильтра.

Бумажную массу («мацерированную» фильтровальную бумагу) применяют для ускорения фильтрования студенистых осадков, обычно забивающих поры

---

[1] Подробное описание всех приспособлений для фильтрования, применяющихся в лабораториях, можно найти в статье: P. Plausnitz, Koll.-Z. **50**, 77 (1930). О приборах для фильтрования через мембрану см. в книге: H. Biltz, W. Biltz, Ausführung quantativer Analysen, S. 20. 1930.

[2] * За границей качество бумаги фильтра указывается номером. *

фильтра. Для приготовления бумажной массы обрабатывают беззольную фильтровальную бумагу концентрированной HCl в течение 2—3 мин. (не более), затем разбавляют водой, перемешивают, разделяя бумагу на отдельные волокна, фильтруют и хорошо промывают полученную бумажную массу до удаления всей кислоты. Сохраняют в виде суспензии в воде. Бумажная масса продается и в готовом виде в форме таблеток, легко распадающихся на волокна при взбалтывании с водой.

Фильтровальную бумагу надо конечно сохранять так, чтобы на нее не могла попасть пыль.

### Тигли для фильтрования

Для количественного отделения осадков, которые нужно затем высушивать или прокаливать и взвешивать, были предложены различные типы тиглей с пористым дном. При фильтровании через них применяют всегда отсасывание.

**1. Тигли Гуча.** Первые фильтрующие тигли, пригодные для аналитических целей, были предложены Гучем [1]. Тигель Гуча — это высокой формы фарфоровый (редко платиновый) тигель, дно которого просверлено многочисленными маленькими дырочками. Фильтрующим материалом служит слой асбестовых волокон, который получают, пропуская сквозь тигель суспензию этих волокон в воде. Волокна при отсасывании собираются на дне тигля плотным слоем, удерживающим даже самые мелкокристаллические осадки.

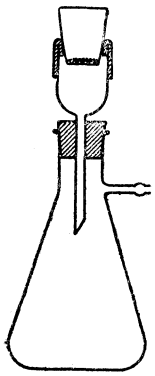


Рис. 35. Приспособление для фильтрования с отсасыванием через тигель Гуча и другие фильтрующие тигли.

Подготовка тигля Гуча. Асбест, применяемый в тиглях Гуча, должен быть длинноволокнистым, амфиболовой разновидности. Взяв относительно большое количество лучшего сорта [2] асбеста, нарезают его так, чтобы получились волокна длиной в 0,5 *см*, растирают с водой в ступке и затем обрабатывают 12—18 час. (оставляют на ночь) концентрированной HCl на паровой бане. Полученную суспензию фильтруют через воронку Бюхнера или стеклянную воронку с фильтрующей пористой пластинкой и тщательно промывают волокна асбеста горячей дестиллированной водой. Затем взбалтывают промытый асбест в стакане с большим количеством воды и дают более крупным волокнам осесть на дно стакана. Мутную жидкость, содержащую мелкие волокна асбеста, сливают с осадка в другой стакан и сохраняют, а осадок крупных волокон снова взмучивают достаточным количеством воды. Полученная суспензия не должна содержать кусочков не распавшегося на волокна асбеста [3].

Чистый тигель Гуча помещают в специальную воронку (рис. 35), вставленную в колбу для отсасывания, и наполняют его приготовленной суспензией волокон асбеста, фильтруют, применяя слабое отсасывание, и снова приливают суспензию асбеста, пока на дне тигля не получится слой толщиной в 1—2 *мм*. Чтобы определить, достиг ли слой требуемой толщины, надо посмотреть сквозь тигель на свет: места, где находятся дыры, должны быть едва видимы. Для фильтрования очень тонкого мелкозернистого осадка надо полу-

---

[1] F. Gooch, Proc. Am. Acad. 13, 342 (1878).

[2] Продажный асбест встречается самого различного качества: для тиглей Гуча применяют только самый лучший сорт.

[3] В зависимости от предполагаемого применения асбеста иногда надо его дополнительно обработать. Если, например, через асбест будут фильтровать раствор марганцовой кислоты (при висмутатном методе определения марганца), то предварительно асбест надо хорошо обработать азотнокислым раствором перманганата калия, чтобы окислить все содержащиеся в нем вещества, которые могли бы во время фильтрования восстановить марганцовую кислоту.

ченный слой асбеста покрыть тонким слоем из очень мелких волокон асбеста, пропуская сквозь тигель слитую с главных волокон и сохраненную суспензию (см. выше). Затем покрывают асбест фарфоровой дырчатой пластинкой (пластинкой Витта) и снова пропускают сквозь тигель эмульсию асбестовых волокон, чтобы покрыть фарфоровую пластинку тонким слоем асбеста и этим удержать ее на месте. Пластинку Витта применяют для защиты асбестового слоя от смывания струей жидкости, вливаемой в тигель во время фильтрования. Для удаления из тигля мелких волокон через него пропускают несколько раз чистую воду, усиливая при этом отсасывание, после чего должен получиться совершенно прозрачный фильтрат, в котором при разглядывании на свет нельзя обнаружить волокон асбеста. Обычно на промывание требуется не меньше одного литра воды. Затем высушивают тигель до постоянного веса, при температуре определения.

Асбест амфиболовой разновидности очень устойчив к разбавленным кислотам, если произвести предварительную обработку его, которая описана выше. Если надо пропустить через асбест разбавленный раствор щелочи, то и предварительную обработку асбеста также надо производить горячим разбавленным раствором NaOH.

Очень трудно получить асбестовый слой, который совершенно не отделял бы от себя мелких волокон асбеста во время фильтрования. Поэтому при очень точной работе надо жидкость, прошедшую сквозь тигель Гуча, профильтровать еще через обыкновенный беззольный бумажный фильтр, затем промыть этот бумажный фильтр водой, сжечь и взвесить полученный остаток, представляющий собою асбест, потерянный во время первого фильтрования.

Асбест — вещество сильно адсорбирующее; об этом надо помнить при работе с тиглями Гуча. Тигли Гуча можно прокаливать при высокой температуре, но если прокаливание производят на горелке, надо поместить тигель Гуча в фарфоровый капсюль или обыкновенный тигель, чтобы в него не могли попасть сквозь асбест газы из пламени.

**2. Тигли Мунро.** Тигель Мунро — это дырчатый платиновый тигель, в котором фильтрующим материалом служит пористая металлическая платина [1]. Для приготовления фильтрующего слоя наносят на дно тигля слой смоченного спиртом хлороплатината аммония толщиной в 2,5—5 *мм* и осторожно прокаливают тигель при температуре темнокрасного каления. Хлороплатинат аммония при нагревании разлагается с образованием слоя губчатой металлической платины, который превращают в плотную массу, придавливая и растирая стеклянной палочкой. Приготовленный таким образом фильтрующий слой удерживает самый тонкий осадок [2]. Фильтрование идет быстро. Главное преимущество этих тиглей в том, что они выдерживают действие большинства жидких химических реактивов и что их можно нагревать до очень высокой температуры. Для растворения прокаленного остатка в тигле Мунро надо применять соответствующие растворители, так как приготовленный фильтрующий слой не следует разрушать: он может служить много раз.

**3. Фарфоровые пористые тигли для фильтрования** [3]. В последние годы стали выпускать фарфоровые тигли, имеющие пористое дно из фарфоровой массы [4]. Этими тиглями можно пользоваться так же, как и тиглями Гуча,

---

[1] C. Munroe, J. Anal. App. Ch. **2**, 241 (1888); Ch. News, **58**, 101 (1888). Этот вид тиглей для фильтрования иногда называют тиглями Нейбауэра [Neubauer, Z. anal. Ch. **39**, 501 (1900)]. Фарфоровый фильтрующий тигель с слоем пористой платины в качестве фильтрующего материала был предложен Брунком [O. Brunck, Ch.-Ztg. **33**, 619 (1909)].

[2] W. Snelling, J. Am. Ch. Soc. **31**, 456 (1909).

[3] Подробное описание фарфоровых, стеклянных и других фильтрующих тиглей и обсуждение применимости их в разных условиях можно найти в книге: P. Prausnitz, Glas-und Keramische Filter, Leipzig 1933.

[4] Результаты испытаний этих тиглей, важные для аналитика, даны в статьях: G. Hüttig, K. Schmitz, Z. anal. Ch. **64**, 224 (1924), L. Moser, W. Maxymowicz, Ch.-Ztg. **50**, 326 (1926).

но они значительно удобнее последних, так как не требуют никакой подготовительной работы и не меняют вес во время фильтрования (тигли Гуча, как было сказано, часто теряют при фильтровании небольшое количество асбеста). Их можно нагревать до очень высокой температуры [1] в печи или (поместив в обыкновенный фарфоровый тигель или капсюль) на газовой горелке. Нагревание тигля и охлаждение его надо производить постепенно, иначе он может лопнуть.

Таблица 27. *Изменения в весе разных тиглей при обработке их растворами едкого натра различной концентрации* [2]

В каждом опыте раствор щелочи был в соприкосновении с тиглем в течение 2 час. Фарфоровый тигель весил 15 *г*, стеклянный 30 *г*

| Разбавление 1*N* NaOH | Температура °С | Потеря в весе, *мг* | |
|---|---|---|---|
| | | фарфорового пористого тигля | стеклянного тигля |
| 1:2 | 20 | 0,5 | 0,1 |
| 1:8 | 20 | 0,4 | 0,0 |
| 1:2 | 100 | 46,2 | 9,4 |
| 1:8 | 100 | 11,6 | 3,2 |
| 1:64 | 100 | 0,7 | 0,0 |

При пропускании через фарфоровый фильтрующий тигель воды, разбавленных кислот и аммиака (даже горячих) вес тигля почти не меняется (потеря составляет 0,1—0,2 *мг* от первоначального веса). Растворы щелочей заметно разъедают эти тигли (табл. 27).

Фарфоровые тигли для фильтрования слегка гигроскопичны. Тигель весивший 15 *г*, высушенный при 200° и оставленный на полчаса на воздухе, увеличился в весе на 1,0 *мг* (при дальнейшем стоянии вес его не изменится) [3]. Температура, при которой высушивают тигель, также заметно отражается на его весе. Так, 15-граммовый тигель, сильно прокаленный, весил на 0,7—0,9 *мг* меньше, чем высушенный до постоянного веса при 110° [4]. При обычной аналитической работе фарфоровые фильтрующие тигли следует предпочесть стеклянным, так как их можно нагревать до значительно более высоких температур и, следовательно, пользоваться ими при таких аналитических определениях, для которых стеклянные тигли неприменимы.

**4. Пористые стеклянные тигли для фильтрования.** Эти сравнительно недавно появившиеся тигли (рис. 36) сделаны из иенского стекла. Дно такого тигля образует вплавленная в него пористая стеклянная пластинка, изготовленная прессованием и спеканием толченого стекла при высокой температуре. Тигли этого типа имеются различной пористости [5].

---

[1] Вес тигля при нагревании до высокой температуры не меняется. Так, Айгенбергер (E. Eigenberger, Z. anal. Ch. **68**, 220 (1926), прокаливая фарфоровый фильтрующий тигель на паяльной лампе и проверяя вес его через каждые 7 мин., получил следующие цифры: 21,9714 *г*, 21,9712 *г*, 21,9711 *г*, 21,9711 *г*.

[2] Часть данных, приведенных в статье: L. Moser, W. Maxymowicz, Ch.-Ztg. **50**. 326 (1926).

[3] G. Huttig, K. Schmitz, Z. Anal. Ch. **64**, 224 (1924). Влажность воздуха при этом опыте в статье не указана.

[4] L. Moser, W. Maxymowicz, loc. cit.

[5] Сорт иенских (шоттовских) пористых стеклянных тиглей обозначается определенными цифрами и буквами. Например, знак 1G4 имеет следующее значение: 1 — выражает размеры и форму тигля, G — сорт стекла; 4 — раз-

Стеклянные пористые тигли применяют для собирания в них осадков, которые можно высушивать при низкой температуре. Самая высокая температура,

Таблица 28. *Гигроскопичность различных тиглей для фильтрования*

(Все тигли нагревались в течение часа при 200°, охлаждались в эксикаторе, выставлялись на воздух и взвешивались через указанные промежутки времени. Все каждого тигля около 15 *г*

| Время с момента удаления тигля из эксикатора | Увеличение в весе тигля, *мг* | | |
|---|---|---|---|
| | Стеклянный пористый тигель (G 5-6) | Тигель Брунка[2] | Тигель Гуча |
| 2 мин. . . . . | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 3 „ . . . . . | 0,1 | 0,1 | 0,2 |
| 5 „ . . . . . | 0,2 | 0,2 | 0,6 |
| 10 „ . . . . . | 0,3 | 0,5 | 1,2 |
| 30 „ . . . . . | 0,3 | 0,6 | 2,4 |
| 1 час. . . . . | 0,3 | 0,6 | 3,4 |
| 2 часа . . . . . | 0,3 | 0,6 | 4,2 |
| 6 час. . . . . | 0,3 | 0,6 | 4,9 |
| 24 часа . . . . . | 0,3 | 0,6 | 5,2 |

которую выдерживают эти тигли, 600° и то при очень постепенном нагревании и охлаждении тигля. К действию горячей воды и разбавленных кислот тигли эти очень устойчивы, не меньше (а может быть и больше), чем фарфоровые фильтрующие тигли. Растворы щелочей их разъедают, хотя и несколько меньше, чем фарфоровые тигли (см. табл. 27). Концентрированные растворы аммиака не действуют на них. Гигроскопичность стеклянных тиглей очень мала (табл. 28) [1].

Кроме пористых фильтрующих тиглей из иенского стекла существуют такие же тигли из кварцевого стекла. Их можно нагревать до очень высокой температуры.

После нагревания (или прокаливания) и взвешивания стеклянные пористые тигли надо тщательно очищать. Для этого сначала вытряхивают из тигля его содержимое, а затем обрабатывают тигель соответствующим растворителем.

Для отделения кристаллов перекристаллизованной соли от маточного раствора очень удобны воронки Бюхнера с такой же пластинкой из пористой стеклянной спекшейся массы (рис. 37), как и в стеклянных фильтрующих тиглях.

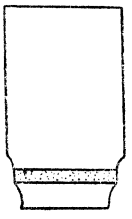


Рис. 36. Фильтрующий тигель с пластинкой из пористого стекла.

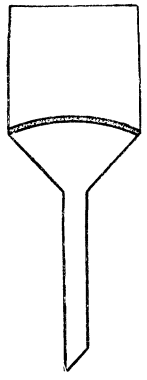


Рис. 37. Воронка Бюхнера с пластинкой из пористого стекла.

меры зерен стекла в пластинке. Какой величины в среднем поры в тиглях разного номера, видно из следующих данных:

| Номер тигля . . | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Размер пор, μ . | 100—200 | 40—50 | 20—30 | 5—10 |

№ 3 — пригоден для осадков со средней величиной кристаллов. № 4 — для самых мелкозернистых осадков, например, для сульфата бария.

Такие же тигли из стекла пайрекс изготовляются трех номеров, различающихся по пористости.

[1] G. Hüttig. Z. angew. Ch. **37**, 48 (1924).

[2] * Тигель Брунка — это тигель Гуча с фильтрующим слоем из губчатой платины, а не из асбеста (см. стр. 198). *

## Другие предметы лабораторного оборудования

### Эксикаторы

Эксикатор — большой стеклянный сосуд с хорошо притертой к нему крышкой в нижнюю часть которого помещают высушивающее вещество (рис. 38). Следовательно, воздух внутри закрытого эксикатора не должен содержать в себе водяных паров. Эксикатор служит главным образом для сохранения в нем тиглей (пустых или с осадками) в атмосфере, свободной от влаги. Тигли помещаются в эксикаторе на фарфоровой пластинке, в которой сделаны отверстия соответственно размерам тиглей. Притертые стеклянные поверхности эксикатора и его крышки смазывают слегка вазелином или специальным жиром [1], чтобы сосуд был совершенно непроницаем для воздуха. Когда надо высушивать вещество в вакууме, применяют эксикаторы с кранами. Эксикаторами пользуются также в качестве гигростатов (стр. 142), наполняя их нижнюю часть раствором или смесью твердого вещества и раствора, дающими определенное постоянное давление водяного пара.

**Высушивающие вещества.** В нижнюю часть эксикатора помещают вещества, сильно поглощающие водяные пары; эти же вещества служат для высушивания различных газов и для поглощения влаги при определении последней (стр. 316).

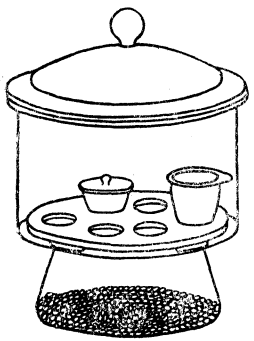


Рис. 38. Эксикатор.

Чаще всего эксикаторы наполняют гранулированным или плавленым $CaCl_2$. Это не очень хорошее высушивающее вещество (см. таблицу в конце этого параграфа), но во многих случаях оно действует достаточно удовлетворительно.

Концентрированная $H_2SO_4$ лучше поглощает влагу, чем $CaCl_2$. При ее применении в эксикаторе надо нижнюю часть последнего заполнить пемзой, битым стеклом, стеклянными бусами и т. п., чтобы увеличить таким образом поверхность соприкосновения кислоты с воздухом и устранить разбрызгивание кислоты при переносе эксикатора с места на место. При продолжительном употреблении $H_2SO_4$ становится темной вследствие попадания в нее органических веществ (пыли); при этом выделяется $SO_2$. Такую кислоту надо заменять свежей. Очень гигроскопичные прокаленные осадки, например окись кальция, окись алюминия, надо охлаждать в эксикаторе, в котором находится сильное высушивающее вещество, например $Mg(ClO_4)_2$.

Безводный перхлорат магния [3] («ангидрон») и перхлорат магния, содержащий 3 молекулы кристаллизационной воды («дегидрит»), имеют целый ряд преимуществ перед другими высушивающими веществами. Безводная соль по своей высушивающей способности не уступает фосфорному ангидриду (возможно, что это самое сильное высушивающее вещество, какое мы знаем), но она значительно удобнее фосфорного ангидрида [4] и может поглотить влагу

---

[1] Сведения о действии различных растворов на стеклянные пористые тигли можно найти в следующих статьях: L. Moser, W. Maxymowicz, Ch.-Ztg. 48, 693 (1924); A. Simon, W. Neth, Ch. Fabrik 1, 41 (1928).

[2] Очень хороша смесь равных частей вазелина и пчелиного воска и различные готовые смеси. Все они служат также для смазывания кранов бюреток.

[3] H. Willard, G. Smith, J. Am. Ch. Soc. **44**, 2255 (1922); G. Smith Dehydration Studies Using Anhydrous Magnesium Perchlorate, Ohio.

[4]* Фосфорный ангидрид, поглощая воду, образует вязкую жидкость, которая или закупоривает трубку (если высушивается в трубках газ) или образует каналы, через которые воздух может пройти, не освободившись от всех содержащихся в нем водяных паров. *

в количестве, равном 50% от ее веса. Бывшую в употреблении соль легко можно регенерировать. Тригидрат перхлората магния применяют в эксикаторах, когда нужно высушивающее вещество, превосходящее хлорид кальция. Применение других высушивающих веществ описано в литературе [1, 2, 3]. Упомянем также CaO и силикагель.

В табл. 29 показана высушивающая способность различных веществ [4].

Таблица 29. *Высушивающая способность различных веществ*

| Вещество | Количество водяных паров, остающееся в 1 *л* воздуха при 30,5° *мг* |
|---|---|
| $CaCl_2$ гранулированный (средний состав: $CaCl_2 \cdot H_2O$) . . . | 1,5 |
| $CaCl_2$ безводный технический (средний состав: $CaCl_2 \cdot {}^1/_4 H_2O$) | 1,25 |
| $Ba(ClO_4)_2$ безводный . . . . . | 0,82 |
| NaOH в палочках . . . . . | 0,80 |
| $CaCl_2$ безводный . . . . . | 0,36 |
| $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ . . . . . | 0,03 |
| Силикагель . . . . . | 0,03 |
| KOH в палочках . . . . . | 0,014 |
| $Al_2O_3$ . . . . . | 0,005 |
| $CaSO_4$ безводный . . . . . | 0,005 |
| CaO . . . . . | 0,003 |
| $Mg(ClO_4)_2$ безводный . . . . . | 0,002 |
| BaO . . . . . | 0,0007 |

## Промывалки

Промывалка — плоскодонная круглая колба, оборудованная так, что из нее можно получить тонкую струю жидкости, с помощью которой переносят осадки на фильтр и промывают их. Устройство обыкновенной промывалки показано на рис. 39. Обратим внимание на следующие детали. резиновая пробка должна точно соответствовать горлышку колбы, но чтобы она вынималась из колбы с некоторым усилием. Трубка [5], в которую вдувают воздух, должна быть согнута под углом в 135°, трубку, из которой вытекает жидкость, сгибают под углом в 45°. Последняя должна доходить почти до дна колбы; ее несколько сгибают внутри, чтобы в наклонном положении, в каком обычно находится промывалка во время работы, из нее можно было выдуть всю жидкость, почти до последней капли. Размеры и изгиб обеих трубок должны быть таковы, чтобы части их над пробкой составляли друг с другом прямую линию; обе трубки должны быть в одной плоскости. Трубка, из которой выливается жидкость, может подыматься в месте перегиба над

[1] W. Hammond, J. Withrow, Ind. Eng. Ch. **25**, 653, 1112 (1933).
[2] H. Booth, L. Mcintyre, Ind. Eng. Ch., Anal. Fd. **2**, 12 (1930).
[3] E. Johnson, J. Am. Ch. Soc. **34**, 911 (1912); J. Barnett, R. Derr, E. Scripture, Ir., Ind. Ch., Anal. Ed. **2**. 355 (1930).
[4] J. Bower, Bur. Standards J. of Research **12**, 241 (1934).
[5] Концы всех стеклянных трубок должны быть оплавлены.

пробкой на 20—30 *мм*; ее отогнутая часть не должна быть слишком длинной, не больше 50—60 *мм*; к этой трубке присоединяют при помощи кусочка серой резиновой трубки оттянутый наконечник длиной около 50 *мм*. Место выхода жидкости из промывалки должно иметь диаметр около 0,5 *мм*, чтобы жидкость текла тонкой струей. Для промывалки с горячей водой удобна колба емкостью в 1000 *мл*. Кроме нее надо иметь еще 1—2 промывалки емкостью 250—500 *мл* для различных промывных жидкостей.

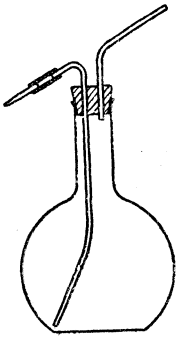


Рис. 39. Промывалка.

Для изготовления промывалок надо брать только колбы из химически устойчивого стекла пайрекс или другого, сходного с ним сорта. Горлышко промывалки с горячей водой обертывают обычно для защиты руки каким-нибудь изоляционным материалом. Очень хороши для этой цели пластинки из пробки, связанные медной проволокой или веревкой; можно просто обернуть горлышко несколькими витками толстой веревки. Асбест не следует применять, так как при употреблении колбы от него отлетают кусочки. Имеются специальные колбы, горлышко которых покрыто снаружи ивовыми прутьями.

Промывалку с горячей водой часто делают с пробкой, имеющей 3 отверстия; в третье отверстие вставляют кусочек стеклянной трубки. Во время выдувания горячей воды из колбы эту трубку прикрывают пальцем. Отнимая палец от трубки при окончании дутья, предупреждают попадание в рот горячего пара. Как только резиновая пробка начнет портиться, ее надо сейчас заменить новой, иначе кусочки резины попадут в колбу. Имеются в продаже промывалки, сделанные сплошь из стекла.

### Ступки

В аналитических лабораториях обычно применяют ступки двух сортов: 1) агатовые (рис. 40) и 2) ступки Платтнера («алмазные» ступки) (рис. 41) [* у нас их называют ступками Абиха *]. Агатовые ступки применяются для превращения грубоизмельченного материала в тонкий порошок, в виде которого он поступает для анализа. Очень часто вещество может быть сплавлено или растворено только тогда, когда оно находится в форме такого тонкого порошка. Измельчение вещества не должно конечно приводить к его загрязнению, поэтому ступки и пестики изготовляют из агата — материала очень твердого, почти не стирающегося во время измельчения в нем различных веществ. Но если растирают в агатовой ступке очень твердое вещество, оно может получиться заметно загрязненным кремнекислотой из агата [1].

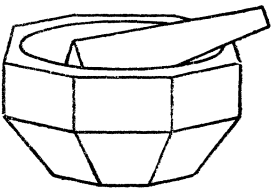


Рис. 40. Агатовая ступка с пестиком.

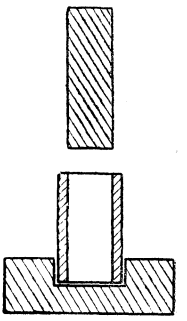


Рис. 41. Ступка Платтнера.

В агатовой ступке нельзя вещество толочь, так как от удара ступка может расколоться. Жидкости не должны в ней оставаться, потому что агат, будучи пористым, поглощает их. Ни в коем случае нельзя нагревать агатовые ступки: они могут лопнуть. Вместо агата для изготовления аналитических ступок и пестиков применяют также муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Его твердость близка к твердости агата.

---

[1] Это наблюдается главным образом при исследовании силикатов, если в анализ поступают очень твердые вещества. К счастью, вещества эти

Фарфоровые ступки и пестики в лабораториях количественного анализа не применяются. Для измельчения проб пользование ими совершенно недопустимо, так как испытуемое вещество может быть очень твердым; не следует их применять и для измельчения реактивов, так как в последние может попасть во время измельчения фарфоровая пыль.

Для превращения пробы из относительно крупных кусочков в грубый порошок (в виде которого она пойдет затем в агатовую ступку) пользуются специальными ступками, сделанными из закаленной стали (о применении ступок Платтнера см. на стр. 767).

Агатовые ступки могут быть с успехом заменены ступками из плавленой окиси алюминия (твердость кварца по шкале Мооса равна 7, а твердость плавленой окиси алюминия равна 9).

### Весы и разновески

Весы — самый главный прибор в лаборатории количественного анализа. Устройству весов и работе с ними посвящена отдельная глава (гл. XV).

## Прочее оборудование

### Мерная посуда для объемного анализа

См. гл. XXXIII

### Колориметр

См. гл. XLI

### Приборы для электролиза

См. гл. XXVII

### Различные мелкие предметы оборудования

**Палочки для перемешивания жидкостей.** Для изготовления их стеклянные палочки диаметром в 3—4 *мм* (не толще) нарезают на кусочки подходящей длины и оба конца каждого отрезка оплавляют на горелке для того, чтобы палочки не царапали посуду и руки. Лучше всего эти палочки делать из стекла пайрекс. В наборе таких палочек должна быть одна, снабженная на конце кусочком резиновой трубки; она служит для удаления частичек осадка, плотно приставших к стенкам чашек или стаканов (рис. 62, стр. 269).

Надетая на стеклянную палочку резиновая трубка должна держаться на ней очень крепко.

**Часовые стекла.** Желательно, чтобы все они были из стекла пайрекс.

**Проволочные сетки.** При нагревании на пламени стаканы, колбы и т. п. ставят на квадраты, сделанные из проволочной сетки, часто покрытой асбестом. Обычно такие сетки изготовляют из стальной проволоки, но им следует предпочесть сетки из нихрома или хромеля, так как последние не ржавеют и служат значительно дольше.

Для нагревания платиновых чашек пользуются квадратами из проволочной сетки, покрытыми в центре асбестом.

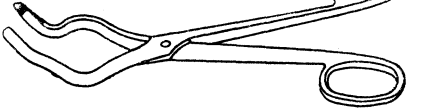


Рис. 42. Тигельные щипцы.

**Треугольники.** В треугольники вставляют тигли при прокаливании их на горелках. Самые дешевые треугольники — из фарфоровых или глиняных трубок, надетых на стальную проволоку. Значительно лучше их треуголь-

---

обычно сами содержат большое количество кремнекислоты, так что те 0,05% $SiO_2$ (примерно), которые вводятся в пробу при ее измельчении, не дают серьезной ошибки.

ники из нихрома или хромеля, покрытые силиманитом или плавленым кварцем. Существуют треугольники, состоящие исключительно из одного плавленого кварца, но они не имеют преимуществ перед кварцевыми треугольниками с проволокой внутри.

**Щипцы.** Щипцы для тиглей (рис. 42) должны быть сделаны из чистого никеля или нержавеющей стали. Для работы с платиновой посудой желательно, чтобы на концах их были платиновые наконечники, хотя это и не абсолютно необходимо. Если платиновой посуде дать остыть до температуры ниже красного каления, то ее можно брать щипцами из чистого никеля или лучше никелевыми щипцами с концами из хромеля.

### Дополнительное оборудование аналитической лаборатории

**Центрифуга.** Центрифуга очень ценное дополнение для каждой аналитической лаборатории. Ее применяют для освобождения перекристаллизованных веществ от маточного раствора, для отделения труднофильтруемых осадков от жидкостей и для приблизительных количественных определений по объему, занимаемому осадком после центрифугирования (стр. 663).

**Микроскоп.** Этот прибор находит применение в анализе гетерогенных смесей при предварительном исследовании подлежащих анализу проб, определении размеров зерна различных осадков и т. д. Для исследования проб и многих других целей очень полезны бывают лупы ($10\times$ или $20\times$).

**Нефелометр.** См. гл. XLII.

**Приборы для потенциометрических и кондуктометрических измерений.** См. гл. XXXII.

**Рефрактометр** (Аббе).

**Приборы для измерения плотностей различных жидкостей** (гидрометры, весы Вестфаля, пикнометры).

## *ЗАДАЧИ*

Какие тигли — платиновые, золотые, серебряные, железные, кварцевые или фарфоровые — можно применять для сплавления со следующими веществами: карбонатом натрия, гидроокисью натрия, гидроокисью калия, перекисью натрия, пиросульфатом калия, нитратом натрия, смесью карбоната натрия с нитратом натрия и смесью карбоната кальция с хлоридом аммония?

ГЛАВА XIII

# ВЕСЫ, РАЗНОВЕСЫ, ВЗВЕШИВАНИЕ, ОШИБКИ ВЗВЕШИВАНИЯ

Результаты химического анализа обычно выражают в весовых процентах. Поэтому надо определять вес (или точнее массу, см. ниже) как взятой для анализа пробы, так и найденной составной части. Каждый анализ требует, таким образом (прямо или косвенно) по крайней мере двух взвешиваний. Отсюда ясно, что процесс взвешивания имеет особенно большое значение в количественном анализе.

## Весы

### Принцип взвешивания на равноплечих весах

Прежде чем подробно описать конструкцию аналитических весов, остановимся на принципе, на котором основано взвешивание на равноплечих весах. Аналитические весы — это равноплечие весы в их наиболее совершенной форме.

Равноплечие весы являются в основном рычагом первого рода[1], в котором расстояния от точек приложения сил до точки опоры равны друг другу (рис. 43). Предположим, что на левую чашку весов мы поместим тело, имеющее массу[2], равную $M_1$. Чтобы найти «вес» тела $M_1$, мы должны теперь накладывать на правую чашку весов разновесы (тела с известной массой) до тех пор, пока стрелка $P$ не вернется в свое первоначальное положение[3]. Тогда установится равновесие и согласно правилу моментов сил

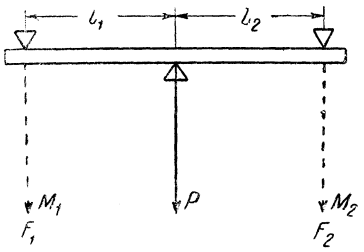



**Рис. 43.** Схематическое изображение равноплечных весов.

$$F_1 l_1 = F_2 l_2,$$

[1] Рычаг, в котором точка опоры лежит между точками приложения сил.

[2] Масса означает количество материи. Численно она выражается формулой $f = ma$ (второй закон Ньютона). См. любой учебник физики.

[3] Чтобы не вводить ненужных осложнений, связанных с весом воздуха, мы принимаем, что операция эта производится в пустоте.

где $F_1$ и $F_2$ — силы, действующие на левую и правую части коромысла (рычага) в точках, на которых опираются чашки весов, $l_1$ и $l_2$ — расстояния от этих точек до точки опоры. Так как весы равноплечи, то $l_1 = l_2$ и, следовательно, при достижении равновесия $F_1 = F_2$. Происхождение сил $F_1$ и $F_2$ лежит, конечно, в притяжении землей тел, находящихся на чашках весов (их тяжести). $F_1$ определяет, следовательно, притяжение к земле тела $M_1$, т. е. его вес.

Численное значение величины $F_1$ выражается формулой

$$F_1 = M_1 g,$$

где $g$ — ускорение силы тяжести[1]. В количественном анализе нас интересует количество вещества в теле, т. е. его масса, а не сила, с которой это тело притягивается к земле (его вес). В данном случае нам надо определить $M_1$. Если $M_2$ — масса разновесок на правой чашке весов, то, очевидно, $M_1 = M_2$, так как

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{M_1 g}{M_2 g} = \frac{M_1}{M_2}$$

и

$$F_1 = F_2.$$

Хотя это все и может показаться очень простым, надо все же обратить внимание на следующие факты. *Равноплечие аналитические весы — это прибор для определения массы, а не веса.* Значение величины $g$, ускорения силы тяжести, изменяется в различных местах земли в зависимости от высоты над уровнем моря и географической широты места и соответственно этому изменяется и вес различных тел в этих местах. Масса тела, однако, не зависит от его местонахождения на земле. Так как во всяком месте веса тел пропорциональны их массам и $g$ — величина постоянная, стало обычаем говорить о массе тела как о его весе, и операцию сравнения масс, выполняемую на равноплечих весах, называть взвешиванием.

Это можно делать, но следует всегда помнить, что слово вес употребляется здесь как синоним слова масса, а не в его подлинном смысле.

### Устройство аналитических весов

Аналитические весы — это равноплечие весы, на которых можно взвешивать с точностью до 0,1 *мг* различные тела, весящие до 200 *г*. Весы эти состоят в основном из равноплечего рычага, поддерживаемого в центре точкой опоры и свободно качающегося в вертикальной плоскости, и висящих на концах этого рычага двух чашек, на которых помещают взвешиваемые тела и разновесы.

Аналитические весы, выпускаемые различными фирмами, отличаются друг от друга в деталях, но основные части у всех весов одинаковы.

[1] Частный случай формулы $f = ma$, выражающей второй закон Ньютона.

Нижеследующее описание относится к весам с рейтером — наиболее распространенному в аналитических лабораториях типу весов.

Металлическое коромысло *1* (рис. 44), сделанное так, чтобы оно было возможно более жестким, негнущимся и в то же время имело возможно меньший вес, опирается через агатовую призму *2*, находящуюся в его центре, на агатовую пластинку *3*, находящуюся на вершине колонки *4*. На концах коромысла, на равных расстояниях от средней призмы, находятся еще две призмы *5* и *6*, ребра которых обращены кверху. Эти призмы поддерживают две сережки 7 и 8. В верхние части сережек вделаны агатовые пластинки, так называемые подушки, которыми они касаются боковых призм. На сережках подвешены две чашки *9* и *10*. К центру коромысла прикреплена длинная стрелка — указа-

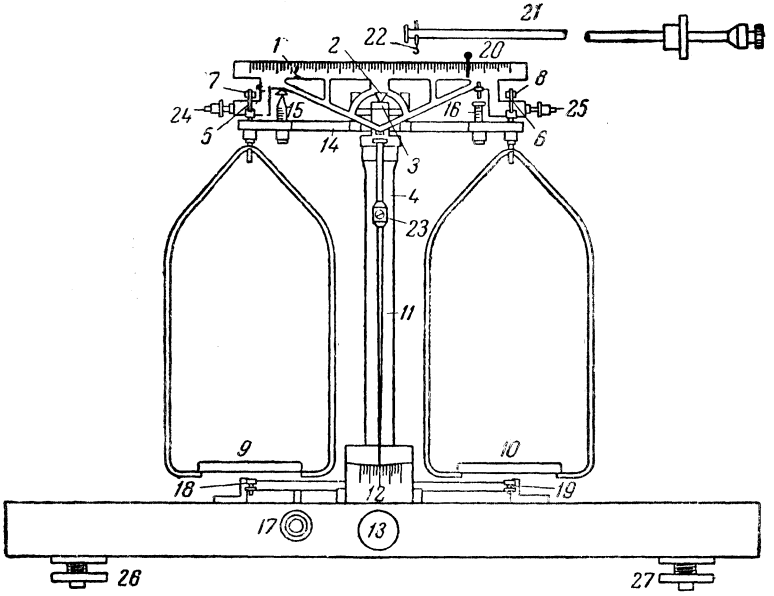



Рис. 44. Основные детали аналитических весов.

тель *11*, показывающая отклонения коромысла от горизонтального положения. При горизонтальном положении коромысла стрелка находится на нуле шкалы *12*, помещенной внизу колонки.

Для защиты ребер призм от повреждений, которые они могут получить во время накладывания на чашки весов разновесок или взвешиваемых тел, и для предохранения их от быстрого изнашивания весы устроены так, что все движущиеся части их могут быть приподняты и ребра призм отделены от пластинок, с которыми они соприкасаются. Приспособление, служащее для поднятия коромысла и сережек, носит название а р р е т и р а. При вращении ручки *13*, находящейся в нижней части весов, поднимается горизонтальный металлический стержень *14*, шпильки или штифтики *15* и *16* входят в соответствующие им гнезда в нижней части коромысла (иногда расположение обратное: штифтики находятся вверху в коромысле, а гнезда внизу) и коромысло несколько приподымается, так что ребро средней призмы отделяется от подушки очень небольшим промежутком. Одновременно с коромыслом поднимаются и сережки, в результате чего ребра боковых призм также отделяются от противолежащих им пластинок.

Когда весами не пользуются и когда накладывают на чашки весов взвешиваемые предметы и разновески — весы должны быть арретированы, иначе ребра призм быстро притупятся и на пластинках могут появиться царапины.

Кроме арретира для коромысла весов есть еще второй арретир для чашек, препятствующий качанию чашек во время опускания коромысла. Этот арретир приводится в движение кнопкой *17*, находящейся также в нижней части весов слева от центра; при надавливании кнопки *17* стойки *18* и *19*, поддерживающие чашки, опускаются вниз и чашки могут свободно двигаться. Когда отпускают кнопку *17*, стойки подымаются, мягко касаются чашек и останавливают их качания.

* Специальный арретир для чашек существует только в весах, выпускаемых американскими фирмами. Весы советского производства и распространенные у нас весы фирм Бунге и Сарториуса такого арретира не имеют. *

На коромысле весов (иногда только на его правой части) нанесены деления так, что увеличение веса на маленькую величину (меньше 10 *мг*, иногда 5 *мг*) можно производить не добавлением разновесок, а передвижением по коромыслу изогнутого отрезка легкой проволоки. Этот отрезок проволоки называется р е й т е р о м *20*, его изгибают так, чтобы он хорошо сидел на коромысле. Передвигают рейтер с помощью особого стержня *21*, находящегося над коромыслом. Стержень передвигают вдоль коромысла, держа за конец его, вы-

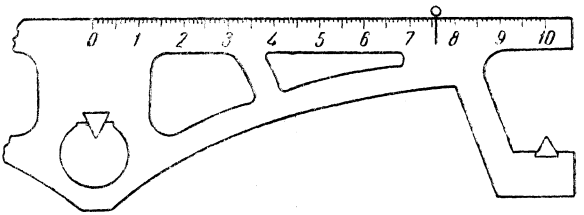



Рис. 45. Плечо весов с рейтером. Рейтер показывает 7,6 *мг*.

ступающий из шкафчика весов с правой стороны. На левом конце стержня находится крючок *22*, которым подхватывают рейтер и переносят на требуемое деление шкалы. Когда рейтер находится на конце шкалы непосредственно над боковой призмой, это равносильно помещению его на чашку весов. Поэтому если над призмой находится деление 10, то и рейтер должен весить 10 *мг*[1], если это деление обозначено цифрой 12, то рейтер должен весить 12 *мг*. Правое плечо коромысла разделено на 5, 10 или 12 больших делений. *Число делений от центра до боковой призмы должно быть равно числу, выражающему вес рейтера в миллиграммах.* Большие деления шкалы обычно еще подразделяются на 10 малых делений, каждое из которых показывает 0,1 *мг*. Таким образом, взвешивание на весах можно производить с точностью до 0,1 *мг* (рис. 45).

По стрелке весов может передвигаться грузик *23*, с помощью которого изменяют чувствительность весов. Передвигая грузик кверху, мы поднимаем центр тяжести движущейся части весов и этим повышаем их чувствительность (как будет объяснено ниже). На концах коромысла находятся гаечки *24* и *25*. Вращая эти гаечки в ту или иную сторону, можно изменять вес левой или правой половины весов и привести, таким образом, весы к равновесию при пустых чашках, если они почему-либо вышли из него.

Каждые весы имеют особое приспособление, указывающее отклонение их от горизонтального положения. Это может быть свинцовый грузик, висящий на нитке вдоль колонки весов, или 2 маленьких ватерпаса на доске. Для приведения весов в горизонтальное положение служат винты *26* и *27*.

---

[1] Предполагается, что весы находятся в равновесии, когда рейтер стоит над центральной призмой. Но некоторые весы (* системы Бунге *) имеют 0 на рейтере над левой боковой призмой и 10 над правой боковой призмой. Эти весы будут в равновесии, когда рейтер будет находиться на 0, и вес рейтера должен быть тогда равным 5 *мг*.

Аналитические весы находятся всегда внутри стеклянного шкафчика с поднимающейся спереди дверцей. Шкафчик защищает их от пыли и от воздушных течений, при которых точное взвешивание было бы невозможным.

**Цепочные весы** [1]. Цепочные весы отличаются от обычных весов с рейтером тем, что увеличение веса правой половины весов на 0,1—50 *мг* или 0,1—100 *мг* производится посредством опускания золотой цепочки, подвешенной одним концом к правому плечу коромысла. Второй конец цепочки прикреплен к подвижной шкале, передвигающейся вдоль колонки весов, имеющей также деления сверху донизу [2].

**Апериодические весы** (весы с воздушным или магнитным торможением). Весы с воздушным торможением (с демпферами) имеют на коромысле широ-

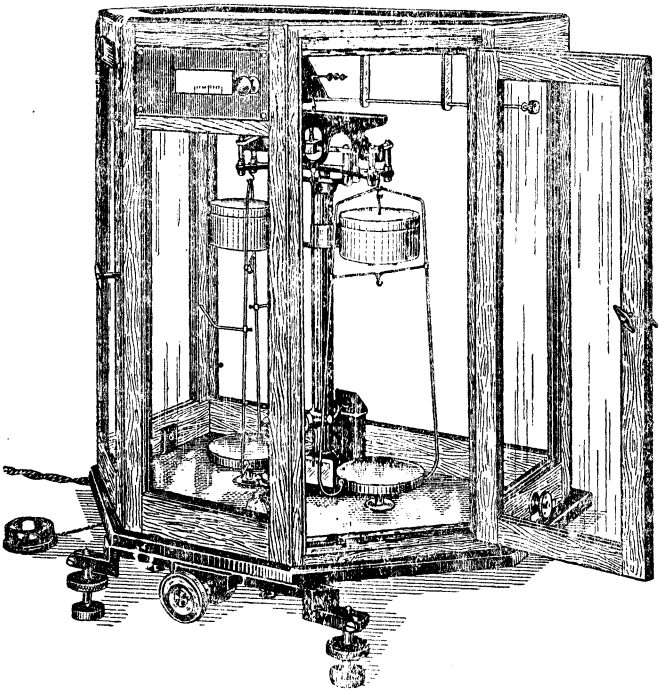


Рис. 46. Апериодические весы.

кие цилиндры, свободно двигающиеся внутри неподвижных цилиндров, прикрепленных к колонке весов (рис. 46). Благодаря этому приспособлению колебания коромысла быстро затухают, и если одна из чашек весов весит больше, чем другая, то стрелка весов отклоняется в сторону от нуля и застывает в этом положении. Величина отклонения показывает избыточный вес, который просто прочитывается на шкале, рассматриваемой в особую лупу [3]. Весы этого типа обычно требуют при взвешивании помещения на чашку только разновесок до 0,1 *г*; дальше разницу между весом тела и весом разновесок находят по откло-

[1] *Эти весы распространены главным образом в Англии, отчасти в Америке.*

[2] Существуют весы, внутри которых на особых рычажках висят мелкие разновесы до 1 *г*, последние опускаются на чашку весов и снимаются с них при нажимании кнопок, находящихся снаружи шкафчика весов.

[3] В некоторых конструкциях этих весов, в том числе и изображенных на рис. 46, отсчет производится не через лупу, а с помощью специальной шкалы, находящейся в верхней части весов.

нению стрелки, рассматривая шкалу через указанную лупу. Во многих весах этого типа демпферы находятся под чашками.

Торможение весов можно получить также, подвешивая к одной из сережек алюминиевую пластинку так, чтобы она при движении весов качалась между полюсами подковообразного магнита, прикрепленного к колонке весов. Ток Фуко, возникающий в алюминиевой пластинке при движении ее в магнитном поле, затормаживает колебания. По утверждению конструкторов этих весов железные предметы могут вполне на них взвешиваться несмотря на присутствие магнита.

Торможение весов любым из перечисленных способов ни в какой мере не уменьшает их чувствительность.

**Весы для специальных аналитических работ.** Для нахождения веса маленьких корольков благородных металлов, получаемых в пробирном анализе, применяют особые, так называемые пробирные весы. Они меньше и легче обычных аналитических весов, максимальная нагрузка на них очень мала, но зато они чувствительны до 0,005 или 0,01 *мг*.

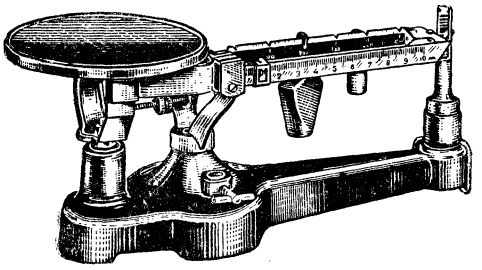


Рис. 47. Десятичные весы.

В микрохимическом анализе (стр. 17) пользуются микрохимическими весами с максимальной нагрузкой в 25 *г* и чувствительностью до 0,001 *мг*. Микрохимические весы обычного типа не отличаются по форме от аналитических весов с рейтером, но по размерам своим они меньше последних и отдельные части их значительно легче.

**Другие весы, применяющиеся в аналитических лабораториях.** Для калибрования мерных колб (стр. 551) и для других работ, требующих взвешивания относительно больших грузов с средней точностью, пользуются большими равноплечими весами с максимальной нагрузкой в 2000 *г* и чувствительностью при полной нагрузке не меньшей 0,01 *г*.

Для грубого отвешивания твердых и жидких веществ (например, при приготовлении растворов реактивов) служат десятичные весы (рис. 47) с максимальной нагрузкой в 2 *кг* и чувствительностью около 0,1 *г*.

Для взятия навесок в 5 *г* и больше и для работы с весовыми бюретками (стр. 561) очень удобны весы с максимальной нагрузкой в 100—200 *г* и чувствительностью в 1 *мг*.

## Условия, которым должны отвечать аналитические весы [1]

**1. Весы должны быть правильными.** Условие это удовлетворяется, если коромысло весов остается горизонтальным (т. е. сохраняет первоначальное положение равновесия) при равных массах, помещенных на чашки весов, и если показания весов для одной и той же массы всегда остаются одинаковыми. Для того чтобы весы были правильными, оба плеча коромысла должны быть одинаковой длины [2], т. е. расстояние от ребра средней призмы до ребра правой призмы должно быть равно рас-

[1] Методы проверки аналитических весов см.: A. Craig, Inn. Eng. Chem., Anol. Ed. 11, 581 (1939); L. Kreider, ibid 13, 117 (1941).

[2] Получить оба плеча абсолютно равной длины невозможно. Совершенство весов в отношении их равноплечести зависит от того, насколько они приближаются к этому идеалу.

стоянию от ребра средней призмы до ребра левой призмы. Кроме того, вес правого плеча вместе с правой чашкой должен быть равен весу левого плеча с левой чашкой (разница в весе может быть устранена передвижением гаек, находящихся на концах коромысла).

Получение всегда одинаковых результатов при ряде взвешиваний одного и того же предмета зависит, главным образом, от безукоризненного состояния ребер призм и подушек, на которые они опираются.

**2. Весы должны быть устойчивыми.** Когда коромысло отклоняется от горизонтального положения, оно должно возвращаться к первоначальному состоянию равновесия, а не оставаться в любом положении, в каком его поставят (нейтральное равновесие), и не опрокидываться (неустойчивое равновесие). Для удовлетворения этого условия центр тяжести движущихся частей весов должен быть ниже точки опоры (ребра средней призмы).

**3. Весы должны быть чувствительными.** Чувствительность весов выражается степенью отклонения стрелки весов или коромысла при накладывании на одну из чашек весов груза, превышающего по своему весу на очень незначительную величину вес груза, находящегося на второй чашке. Если принять, что колебания коромысла происходят без трения, то чувствительность весов выражается формулой

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{wl}{Wh},$$

где $\alpha$ — угол отклонения коромысла, выраженный в радианах, $w$ — избыточный вес на одной из чашек, вызвавший отклонение коромысла, $l$ — длина плеча коромысла (половина длины всего коромысла), $h$ — расстояние от центра тяжести до точки опоры, $W$ — вес коромысла.

Так как угол $\alpha$ очень мал, то можно принять, что $\operatorname{tg}\alpha = \alpha$; тогда получим:

$$\alpha = \frac{wl}{Wh}.$$

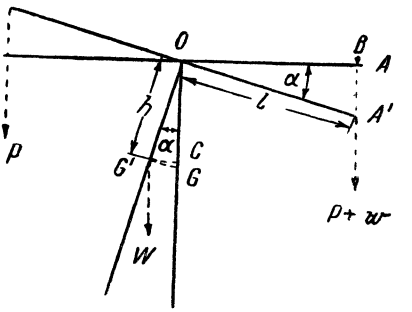


Рис. 48

Эту формулу можно вывести следующим образом. Пусть $AO$ (рис. 48) — первоначальное положение равновесия коромысла, а $A'O$ — положение равновесия при избыточном грузе $w$ на правой чашке. В новом положении равновесия две силы уравновешивают друг друга: с левой стороны — $P + W$, где $P$ — вес чашки, $W$ — вес коромысла в данном его положении, а с правой стороны — $P + w$. Вес коромысла приложен к его центру тяжести, который в новом положении коромысла занимает место в точке $G'$.

Составим уравнение моментов вокруг точки $O$, принимая, что оба плеча весов равны друг другу и что ребро средней призмы и ребра обеих боковых призм лежат в одной плоскости.

Имеем:

$$(P + w)\, OB = (P \times OB) + (W \times CG'),$$

$$w \times OB = W \times CG',$$

$$\angle AOA' = \angle COG' = \alpha.$$

Но

$$OB = A'O \cos\alpha = l \cos\alpha \text{ и } CG' = OG' \sin\alpha = h \sin\alpha.$$

Следовательно

$$w \times l \cos\alpha = W \times h \sin\alpha.$$

или

$$\frac{\sin\alpha}{\cos\alpha} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{wl}{Wh}.$$

Чувствительность весов изменяется в большей или меньшей степени с увеличением нагрузки на чашках. Это изменение чувствительности при изменении нагрузки в значительной мере зависит от положения трех призм в отношении друг друга. В общем, можно сказать, что опорное ребро средней призмы и опорные ребра боковых призм должны быть параллельны друг другу и находиться в одной плоскости. Рис. 49,*а* показывает идеальное расположение призм. В этом случае увеличение нагрузок на чашках, очевидно, не изменяет положения центра тяжести, если коромысло обладает абсолютной жесткостью (т. е. не меняет своей формы, не выгибается под действием груза), а следовательно, не изменяется величина $h$ и чувствительность весов остается той же, какой она была при меньшем грузе на чашках.

В случае *б* (рис. 49) плоскость ребра, на которое опирается средняя призма, лежит выше плоскости опорных ребер боковых призм. При увеличении нагрузок на чашках центр тяжести опускается, а так как он находится ниже

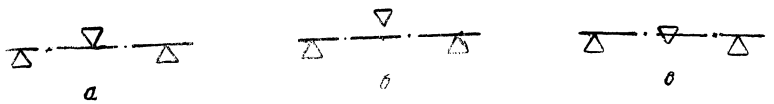



Рис. 49.

*а* — ребра всех призм ***в одной плоскости***; *б* — плоскость, в которой лежат ребра боковых призм ***ниже плоскости***, в которой лежит ребро средней призмы; *в* — плоскость, в которой лежат ребра боковых призм ***выше плоскости***, в которой лежит ребро средней призмы

точки опоры, то расстояние между ним и точкой опоры (величина $h$) возрастает, и чувствительность весов, согласно выведенной нами формуле, должна уменьшиться. При расположении призм в случае *в* (рис. 49) мы имеем обратное: плоскость, в которой лежат опорные ребра боковых призм, выше плоскости опорного ребра центральной призмы. При увеличении нагрузок на чашках чувствительность теперь увеличивается, так как центр тяжести поднимается и величина $h$ уменьшается. Увеличивая нагрузку на чашках весов, можно было бы привести весы к нейтральному равновесию и даже к неустойчивому равновесию, если бы коромысло имело достаточную для этого жесткость. Но в действительности коромысло не обладает совершенной жесткостью: при нагрузке на чашках оно несколько выгибается средней частью кверху. Поэтому, если вначале при ненагруженных весах призмы были расположены, как на рис. 49 *а*, то при нагрузке на чашках положение их будет выражаться как на рис. 49,*б*, и такие весы с увеличением нагрузки будут показывать уменьшение чувствительности. Если на оси абсцисс нанести нагрузку, а на оси ординат чувствительность весов, то получится кривая вроде той, которая показана на рис. 50 (стр. 220).

Изменение чувствительности весов с увеличением навески — явление нежелательное; поэтому у большинства хороших весов призмы при пустых чаш-

ках расположены, как на рис. 49, *в*. Расстояние между опорным ребром средней призмы и плоскостью ребер боковых призм делают очень малым, чтобы весы всегда были устойчивы. Чувствительность таких весов может сначала увеличиваться с увеличением груза на чашках, а потом уменьшаться, или же все время оставаться практически постоянной. Легко понять, почему это происходит. Увеличение груза на чашках приводит к поднятию центра тяжести и уменьшению величины $h$. С другой стороны, при увеличении нагрузки коромысло весов изгибается в середине кверху, расстояние между опорным ребром центральной призмы и плоскостью ребер боковых призм увеличивается и, следовательно, увеличивается величина $h$. Если размеры этих двух противоположных результатов действия увеличенной нагрузки равны друг другу, то и чувствительность весов остается примерно одинаковой. Если коромысло изгибается не так сильно, чтобы это противостояло поднятию центра тяжести, то чувствительность будет вначале с увеличением нагрузки слегка увеличиваться, но при больших нагрузках изгибание коромысла становится обычно заметным, и чувствительность снова падает.

К некоторому понижению чувствительности при больших нагрузках приводит во всех весах и увеличение трения в точках опоры.

Чувствительность весов не должна быть слишком большой — не больше, чем это действительно нужно для каждой данной работы. Если весы дают отклонение в 3—5 делений шкалы при перегрузке в 1 *мг*, они достаточно чувствительны для аналитических работ.

Увеличение чувствительности вызывает удлинение периода колебаний весов (а следовательно и времени, затрачиваемого на взвешивание); ее не следует очень увеличивать потому, что при большом увеличении она сильно изменяется с переменой нагрузки, и максимальная перегрузка, какую можно определить методом качаний (см. ниже), становится очень малой. Чувствительность весов нельзя увеличивать до любых размеров, так как при превышении ею некоторой определенной для каждых весов величины в работе весов появляются неправильности, причины которых мы здесь рассматривать не будем. Существует предел точности, с которым можно производить взвешивания на каждых весах, и предел этот не зависит от чувствительности весов. Поэтому если пределом точности весов является 0,02 *мг*, бесполезно увеличивать их чувствительность так, чтобы можно было на них отмечать изменения в весе, меньшие 0,02 *мг*. Цифры, полученные при нескольких взвешиваниях одного и того же предмета на обычных аналитических весах, не должны отличаться друг от друга более чем на 0,05 *мг*.

**4. Период колебания весов должен быть коротким.** Это — практическое требование. Период колебания коромысла весов увеличивается с увеличением длины коромысла и с уменьшением расстояния между центром тяжести и осью вращения коромысла [1]. Если период колебания слишком велик, взвешивание становится очень утомительным, скучным и отнимает много времени. Период колебания обыкновенных аналитических весов не должен превышать 10 сек. Коротконлечие весы, обычно применяющиеся в аналитической практике, работают быстро, период их колебания 5—10 сек.

### Проверка воспроизводимости показаний весов

Хотя аналитические весы и обладают почти всегда достаточно хорошей воспроизводимостью показаний для обычной аналитической работы, все же рекомендуется производить их проверку. Для этой цели производят какое-

---

[1] Период колебания $t$ выражается формулой

$$t = \pi \sqrt{\frac{Wk^2 + 2Pl^2}{Whg}},$$

где $k$ — радиус вращения коромысла и стрелки, $P$ — вес чашки с грузом, $g$ — ускорение силы тяжести (981 $г/см \cdot сек^2$).

Остальные символы имеют те же значения что и в предыдущей формуле.

нибудь взвешивание пять или десять раз и вычисляют величину среднего отклонения (стр. 289) одного взвешивания, которое и является мерой воспроизводимости показаний весов. Для того чтобы правильно отразить нормальные условия взвешивания, надо после каждого взвешивания снимать все разновески с чашки весов и подымать рейтер, а затем вновь ставить разновески на чашку и опускать рейтер. Таким путем надо определить воспроизводимость показаний весов сначала ненагруженных, а затем с нагрузкой 10 или 20 *г* и 50 *г*. Желательно также определить, как отразится на воспроизводимости, если взвешиваемый предмет или разновески отодвинуть от центра чашки весов. Хорошие аналитические весы могут показывать очень малое среднее отклонение, вплоть до 0,005 *мг*.

## Разновески

Для определения массы какого-либо тела при помощи равноплечих весов требуется набор так называемых разновесок, т. е. грузиков, масса которых точно известна.

Система мер и весов, которыми пользуются в научной работе, основана на международной метрической системе[1]. Единицей массы в этой системе является грамм, который определяется как одна тысячная часть массы эталона килограмма и хранится в Международном бюро мер и весов вблизи Парижа.

Существуют следующие меры веса, производимые от грамма:

$$1\ кг = 1\,000\ г$$
$$1\ дг = 0{,}1\ г$$
$$1\ цг = 0{,}01\ г$$
$$1\ мг = 0{,}001\ г$$
$$1\ \mu г\ (\gamma) = 0{,}000001\ г$$

В каждой стране находятся точные, проверенные копии с указанного международного эталона килограмма; эти копии служат для нахождения истинной массы вторичных эталонов, которые, в свою очередь, используются для калибровки точных разновесок, применяемых в научной работе.

Набор аналитических разновесок обычно содержит следующие разновески[2]:

граммы: (100), 50, 20, 10, 10, 5, 2, 2, 1;

миллиграммы: 500, 200, 100, 100, 50, 20, 10, 10, 5, 2, 2, 1;

рейтеры.

Разновесками меньше 10 *мг* (иногда 5 *мг*) редко пользуются, так как эти маленькие веса обычно получаются с помощью рейтера. Для апериодических и цепочных весов не требуются разновески меньше 200, 100 или 50 *мг* (в зависимости от конструкции весов). Как мы указывали выше, существуют весы, не требующие разновесок меньших, чем 1 *г*.

---

[1] Краткое описание международной метрической системы мер и весов см.: Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин т. 1, м. 1927.

[2] Возможны и другие комбинации. В некоторых наборах вместо двух разновесок по 2 *г* и одной в 1 *г* находятся 3 разновески по 1 *г* и одна в 2 *г*. В последнее время появились в продаже наборы с разновесками в 1, 2, 3 и 5 *г*.

Крупные разновески (от 1 до 100 *г*) делают из латуни или бронзы и покрывают золотом, платиной, хромом или никелем; для дешевых наборов иногда их просто лакируют. Мелкие разновески (меньше 1 *г*) изготовляют из платины, алюминия, нейзильбера или тантала. Массу каждой разновески выбивают на ней одним числом, означающим или граммы или миллиграммы. Чтобы отличить разновески, имеющие одинаковую массу, рядом с цифрой ставят одну, две или три точки. Разновески хранятся в коробке, где для каждой из них имеется особое место. Крупные разновески вставляют в выдолбленные для них гнезда, покрытые бархатом, чтобы разновески не поцарапались во время взятия их или возвращения на места. Разновески берут очень осторожно пинцетом, имеющим наконечники из слоновой кости, ни в коем случае не пальцами. Нельзя брать их и пинцетом, сделанным только из металла.

Каждый набор разновесок надо проверить (стр. 233), прежде чем пользоваться им в лаборатории. Не проверенным разновескам доверять не следует. Проверку разновесок надо повторять каждый год или лучше каждые полгода. Можно разновески отправлять для проверки их в специальные учреждения (* в СССР — Институт метрологии в Ленинграде и его отделения *).

Таблица 30. *Точность поправок и допустимые отклонения разновесок*

Третья графа показывает максимум отклонения от номинального веса, допустимый для каждой разновески; вторая графа указывает степень точности, с которой разновески обычно испытываются

| Номинальный вес | Точность поправок | Допустимые отклонения |
|---|---|---|
| *г* | *мг* | *мг* |
| 100 | 0,5 | 0,5 |
| 50 | 0,1 | 0,3 |
| 20 | 0,1 | 0,2 |
| 10 | 0,03 | 0,15 |
| 5 | 0,05 | 0,15 |
| 2 | 0,05 | 0,10 |
| 1 | 0,05 | 0,10 |
| *мг* | *мг* | *мг* |
| 500 | 0,01 | 0,05 |
| 200 | 0,01 | 0,05 |
| 100 | 0,01 | 0,05 |
| 50 | 0,01 | 0,03 |
| 20 | 0,01 | 0,03 |
| 10 | 0,01 | 0,02 |
| 5 | 0,01 | 0,02 |

Табл. 30 показывает точность, с которой проверяются разновески класса S и допустимые отклонения [1].

Веса не латунных разновесок исправляются так, чтобы они в воздухе показывали такой же вес, какой имели бы латунные разновески того же значения.

Таким образом, все разновески в наборе, независимо от материала, из которого они сделаны, согласованы друг с другом, если взвешивание производят в воздухе.

## Методы взвешивания

### Прямое взвешивание

На одну из чашек весов помещают взвешиваемый предмет, на другую кладут разновески, пока коромысло не вернется в первоначальное положение равновесия. Тогда, согласно правилу моментов сил, масса взвешиваемого предмета будет равна массе разновесок, если плечи весов имеют одинаковую длину и если (при взвешивании в воздухе) разновески и взвешиваемый предмет имеют одинаковую плотность. Существует несколько методов прямого взвешивания, отличающихся друг от друга только по тому, как определяется положение равновесия коромысла.

**1. Метод качаний.** Каким бы методом ни производилось взвешивание, прежде всего, определяют положение равновесия коромысла при пустых чашках. Это положение называют точкой равновесия, нулевой точкой, точкой покоя.

Мы в дальнейшем будем применять термин «нулевая точка» для обозначения положения равновесия коромысла при пустых чашках и термин «точка равновесия» для обозначения положения равновесия коромысла при нагруженных чашках.

*Нахождение нулевой точки.* Прежде всего медленно опускают коромысло, поворачивая ручку арретира. Рейтер должен быть снят с коромысла (если только цифра 0 находится в центре коромысла, а не на его левом конце; в последнем случае рейтер при нахождении нулевой точки должен находиться на делении 0). Теперь ребра всех трех призм прикасаются к агатовым подушкам, но коромысло еще не может качаться, так как чашки удерживаются на своих местах действием арретира для чашек. Надавливая кнопку этого арретира, опускаем стойки, поддерживающие чашки, и даем коромыслу свободно качаться.

* Как уже было нами указано, два арретира — один для коромысла и один для чашек — имеются только в весах, выпускаемых американскими фирмами. Обыкновенные весы имеют только один арретир, при опускании которого коромысло сразу приводится в движение *.

[1] * Допустимые погрешности для гирь, выпускаемых в СССР, см.: Н. Рудо, Точное взвешивание, Л. 1945 *.

Если коромысло не начало колебаться или если амплитуда его колебаний слишком мала, открывают дверцу шкафчика и осторожно двигают рукой возле правой чашки, чтоб вызвать легкое дуновение воздуха. Ни в коем случае нельзя касаться при этом рукой самой чашки. Можно привести коромысло в движение и другим способом: посадить на коромысло рейтер и затем быстро снять его. Стараются вызвать такой размах движений коромысла, чтобы стрелка отклонялась по каждую сторону от нуля на 3—5 делений. Закрывают дверцы шкафчика и дают стрелке сделать два-три колебания, не отмечая делений, пока не исчезнут внутри шкафчика все воздушные течения, вызванные опусканием дверцы. Затем записывают крайние точки шкалы, до которых доходит стрелка при каждом колебании. Эти точки надо отмечать с точностью до десятых долей делений, определяемых на-глаз. С одной стороны, производят нечетное число таких отсчетов, с другой стороны — четное число [1].

Отсчеты по правую сторону от нуля шкалы записывают со знаком плюс, отсчеты по левую сторону со знаком минус [2]. Затем складывают все отсчеты, сделанные на каждой стороне, и находят среднее между ними. Сложив два найденных средних числа и разделив полученную сумму на два, получают положение нулевой точки.

Если результат получился со знаком плюс, нулевая точка ляжет вправо от центра шкалы, если результат имеет знак минус, нулевая точка находится влево от нуля шкалы.

Следующий пример поясняет это:

| Отсчеты слева | Отсчеты справа |
|---|---|
| 1) — 4,2 | 1) + 4,4 |
| 2) — 4,0 | 2) + 4,2 |
| 3) — 3,8 | + 8,6 |
| — 12,0 | |

$$\text{Среднее} = \frac{-12{,}0}{3} = -4{,}0 \qquad \text{Среднее} = \frac{+8{,}6}{2} = +4{,}3.$$

Нулевая точка $\frac{+4{,}3 - 4{,}0}{2} = \frac{+0{,}3}{2} = +0{,}15 \approx +0{,}2$. В этом случае, следовательно, нулевая точка лежит на 0,2 деления вправо от центра шкалы.

---

[1] Число отсчетов на одной стороне должно быть на единицу больше, чем на другой, потому что амплитуда с каждым колебанием становится все меньше вследствие сопротивления воздуха и трения в точках опоры. Если бы число отсчетов по обе стороны было бы одинаковым, то получаемое среднее значение вследствие затухания колебаний стрелки не соответствовало бы нулевой точке. Если же сделать на одной стороне четное число отсчетов, а на другой — нечетное, то среднее дает правильную нулевую точку.

[2] Некоторые предпочитают отмечать центральное деление шкалы не цифрой 0, а цифрой 10; таким образом можно избежать расчетов с отрицательными числами.

При наблюдении за колебаниями стрелки глаз наблюдателя должен находиться против центра шкалы, иначе отсчеты будут ошибочными вследствие явления параллакса. Для того, чтобы ошибки от параллакса были возможно меньшими, надо чтобы стрелка колебалась как можно ближе к шкале. В хорошо установленных весах нулевая точка должна лежать в пределах одного деления по ту или другую сторону от нуля шкалы. Полное совпадение нулевой точки с нулем шкалы недостижимо, так как нулевая точка весов слегка изменяется каждый день или даже каждый час вследствие колебаний температуры воздуха и по другим причинам.

Если нулевая точка отклоняется от центра шкалы больше чем на одно деление, надо повертывать одну из регулировочных гаек на концах коромысла влево или вправо, пока нулевая точка не окажется так близко к центру, как это требуется [1].

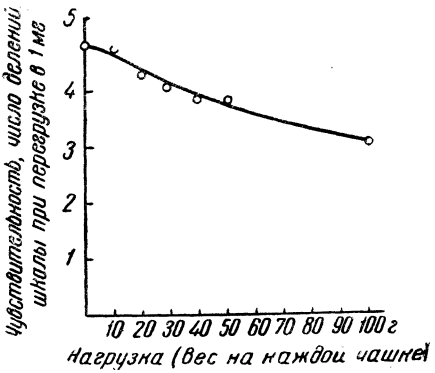



Рис. 50. Кривая чувствительности весов.

*Определение чувствительности весов при различных нагрузках.* Как мы уже отмечали (стр. 214), чувствительность весов зависит от величины груза на чашках, причем обычно с увеличением нагрузки чувствительность падает. Поэтому надо определять чувствительность весов при различных нагрузках. Делают это следующим образом. Находят нулевую точку весов, затем помещают на коромысло рейтер (при арретированных весах) так, чтобы он показывал 1 *мг*, опускают арретир и определяют новую точку равновесия. Число делений шкалы между этой точкой равновесия и нулевой точкой показывает чувствительность весов [2].

Так, если нулевая точка весов равна +0,2, а точка равновесия при нагрузке на правую чашку в 1 *мг* равна —3,8, то чувствительность весов равна 4,0 делениям.

Таким же точно образом находят чувствительность весов, помещая на обе чашки последовательно 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 100 *г*. Во всех случаях сначала определяют точку равновесия

[1] Это должен делать руководитель, а не студент.

[2] Чувствительность весов обычно выражают в делениях шкалы между точками равновесия при изменении нагрузки на 1 *мг*. Можно ее выражать также и в виде числа *мг*, требуемого для сдвига точки равновесия на одно деление шкалы. Обе эти формы выражения чувствительности имеют конечно условное значение, так как ни величина деления шкалы, ни длина стрелки здесь не указываются; однако эти формы выражения чувствительности значительно удобнее выражения ее абсолютного значения в радианах ($\alpha$).

при равных грузах на чашках, а затем точку равновесия при перегрузке на одной из чашек в 1 *мг*. Полученные результаты наносят на график, как показано на рис. 50. По этой кривой легко найти чувствительность весов при любой нагрузке.

*Взвешивание*. Когда нулевая точка найдена и чувствительность весов при разных нагрузках определена, можно приступить к взвешиванию. Обычно взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, а разновески на правую чашку, так как для человека с более развитой правой рукой (не левши) удобнее ставить разновески на правую чашку, чем на левую. Прежде чем положить разновеску или взвешиваемый предмет на чашки весов, надо всегда арретировать весы.

Предмет, находящийся на левой чашке, уравновешивают, добавляя разновески на правую чашку в определенном порядке и переходя от больших разновесок к малым.

Сначала берут пинцетом разновеску, предположительно более тяжелую, чем взвешиваемый предмет, и помещают ее в центр правой чашки, медленно опускают коромысло и наблюдают колебания стрелки [1]. Если стрелка отклоняется влево, взвешиваемый предмет легче разновески; тогда поднимают коромысло, снимают разновеску, ставят вместо нее следующую по порядку разновеску и снова опускают коромысло. Если теперь разновеска оказывается слишком легкой, прибавляют к ней следующую по порядку и опять проверяют равновесие. Так систематически прибавляют и снимают разновески, переходя все к более и более мелким из них, пока не дойдут до разновески в 10 или 5 *мг* (т. е. до веса рейтера). Дальнейшее уравновешивание производят с помощью рейтера. Передвижение рейтера надо также производить систематично. Сначала помещают его в центре правого плеча, затем на расстоянии четверти плеча от одного из концов и т. д.

При точных взвешиваниях установку рейтера производят только до ближайшего к равновесию целого миллиграмма, а десятые доли миллиграмма находят вычислением по разности между нулевой точкой и найденной точкой равновесия на основании ранее определенной чувствительности весов для данной нагрузки] [2].

Покажем, как производится это вычисление:

Нулевая точка весов $= +0{,}5$.

Точка равновесия весов при 14,530 *г* на правой чашке и рейтере на делении 3,0 *мг* $= +2{,}0$.

Чувствительность весов при нагрузке в 14,5 *г* $= 4{,}0$ деления на 1 *мг*.

---

[1] Коромысло не следует опускать ниже, чем это нужно для того, чтобы увидать, которая из двух сторон тяжелее, так как не надо давать стрелке слишком далеко отклоняться от центра шкалы.

[2] Этот расчет основан на предположении, что отклонение стрелки, измеренное в делениях шкалы, пропорционально увеличению веса. Для малых углов и незначительной величины перегрузки (менее 1 *мг*), как в данном случае, это предположение можно считать справедливым.

Очевидно, взвешиваемый предмет полностью не уравновешен. Надо найти такое положение рейтера на шкале, при котором точка равновесия совпадет с нулевой точкой. Если мы рейтер перенесем с деления 3,0 *мг* на деление 4,0 *мг*, то точка равновесия (согласно найденной раньше чувствительности весов) сдвинется на 4 деления влево, т. е. будет равна —2,0. Для того чтобы точка равновесия совпала с нулевой точкой, т. е. оказалась равной +0,5, очевидно рейтер надо передвинуть на $\frac{2{,}0-0{,}5}{4{,}0} = \frac{1{,}5}{4{,}0} = 0{,}38$ деления, т. е. на 0,38 *мг*. Итак, взвешиваемый предмет должен весить 14,53000 (на чашках весов) + 0,00300 (показание рейтера) + 0,00038 (вычислено) = 14,53338 *г*. (При обычных аналитических взвешиваниях найденное число округляют так, чтобы после запятой были только 4 цифры. В данном случае получаем 14,5334 *г*).

*Другой метод нахождения десятых долей миллиграмма.* В описанном методе взвешивания мы находили десятые доли миллиграмма путем вычисления того деления на коромысле, на которое надо посадить рейтер, чтобы точка равновесия совпала с нулевой точкой; но совпадения этих точек можно добиться и опытным путем, передвигая рейтер по коромыслу. Такой метод обычно применяют в количественном анализе, когда не требуется точность взвешивания, превышающая 0,1 *мг*. Для взвешивания этим методом можно и не знать чувствительности весов. Но если чувствительность известна хотя бы приблизительно (а знать ее следует), можно вычислить в уме, куда примерно надо поместить рейтер, и затем проверить этот расчет, посадив рейтер на вычисленное деление и наблюдая колебания стрелки. Если новая точка равновесия будет отклоняться от нулевой точки меньше, чем на $^1/_4$ деления, можно взвешивание закончить, так как ошибка не будет превышать 0,05 *мг* (если чувствительность равна 4 делениям на 1 *мг*). В обычной аналитической работе взвешивания производят только с точностью до 0,1 *мг*.

*Когда можно не определять нулевую точку.* Если вес вещества находят по разности между двумя взвешиваниями, производимыми одно за другим без перерыва, то можно обойтись и без нахождения нулевой точки. В этом случае можно принять, что нулевая точка совпадает с центром шкалы и найти при этом предположении вес вещества вместе с бюксом, в котором оно содержится. Затем можно высыпать все вещество из стаканчика (или часть его) и взвесить пустой стаканчик, снова принимая, что нулевая точка находится в центре шкалы. В каждом взвешивании будет сделана некоторая ошибка, но ошибка эта в обоих случаях одинакова и разность обоих весов будет точно выражать вес высыпанного из бюкса вещества. Предполагается, что за короткий промежуток времени, протекший между двумя взвешиваниями, нулевая точка не сдвинулась, что обычно и бывает, если этот промежуток не превышает нескольких минут. Такой метод взвешивания можно применять, например, при взятии навески вещества для анализа. Но если одно взвешивание отдалено от другого большим промежутком времени, то нулевая точка может за это время сдвинуться и тогда этот метод взвешивания применять нельзя. При нахождении веса прокаленного осадка сначала взвешивают пустой тигель, помещают затем

в тигель осадок, прокаливают его и снова взвешивают. В этом случае при каждом взвешивании надо находить нулевую точку, так как на сожжение осадка, прокаливание его и охлаждение требуется значительное время и за это время нуль весов может сдвинуться, особенно если весами в это время кто-нибудь пользовался.

**2. Метод коротких качаний**[1]. В обычной аналитической работе, когда взвешивание не надо производить с точностью, бо́льшей 0,1 *мг,* можно пользоваться методом коротких качаний. Этим методом можно получить даже точность до 0,02 *мг.* Состоит он в следующем. Наблюдают два коротких отклонения стрелки, одно слева от центра, другое справа от центра, показания стрелки складывают, делят сумму пополам и так получают точку равновесия. Основан этот метод на том, что при коротких качаниях уменьшение амплитуды с каждым качанием, происходящее от сопротивления воздуха и от трения в точках опоры, незаметно мало, и поэтому среднее между двумя последовательными отклонениями стрелки показывает точку равновесия. Рассмотрим тот пример нахождения нулевой точки, который мы приводили в предыдущем параграфе. Если мы возьмем два последовательных показания стрелки: —4,2 и +4,4 и найдем между ними среднее $\frac{-4{,}2+4{,}4}{2}=+0{,}1$, то получим величину, настолько мало отличающуюся от истинной нулевой точки (+0,15), что если примем ее (+0,1) за нулевую точку, то этой ошибкой (при чувствительности весов в 3—4 деления на 1 *мг)* можно будет вполне пренебречь. Если взять более короткие качания (меньше 4 делений), то ошибка будет еще меньше. При колебании в 2 деления ошибка будет примерно в два раза меньше, чем при колебаниях стрелки в 4 деления. Кроме того, ошибка, которую делают при определении нулевой точки, компенсируется такой же ошибкой, производимой при взвешивании; надо только в обоих случаях брать отсчеты в одинаковом порядке, например слева направо. Величина отклонения стрелки при применении этого метода может колебаться от 1 до 4 делений шкалы.

Мы рекомендуем этот быстрый метод взвешивания взамен более сложного, требующего каждый раз нескольких отсчетов слева и справа; этот метод в большинстве случаев не уступает предыдущему и в точности получаемых результатов. Если методом коротких качаний надо взять навеску пробы, сначала уравновешивают стаканчик + вещество, добавляя разновески и передвигая рейтер, пока стрелка не будет качаться на одинаковое число делений (например на 1—2 деления) по обе стороны от центра шкалы; затем высыпают пробу из стаканчика и точно так же взвешивают пустой стаканчик.

При проверке разновесок, когда надо получить результаты с очень большой точностью, следует применять первый, более сложный метод качаний.

---

[1] H. Wells, J. Am. Ch. Soc. 42, 411 (1920).

**3. Метод одного отклонения**[1]. В этом методе на одно из плеч весов накладывают всегда одинаковую перегрузку. Тогда при опускании обоих арретиров (центрального и арретира для чашек) стрелка отклоняется в одну сторону на определенное число делений. Амплитуда этого отклонения дает нулевую точку весов. Взвешивание предмета производят добавлением разновесок на правую чашку весов, пока стрелка в тех же условиях не отклонится на такое же число делений, на какое она отклонилась при определении нулевой точки.

* Этот очень быстрый метод взвешивания, особенно удобный при взвешивании гигроскопичных веществ, к сожалению, может применяться только на весах, имеющих отдельный арретир для чашек. Так как такие весы у нас в Союзе в настоящее время отсутствуют, подробное описание этого метода при переводе данной книги опущено *.

**4. Микрохимический метод.** При взвешивании на микрохимических весах принято отмечать, на сколько десятых долей делений шкалы отклоняется стрелка в ту и другую сторону, и сумму этих отклонений (а не половину суммы, как в обычном методе) считать за нулевую точку или точку остановки при взвешивании. Например, если при взвешивании стрелка весов отклонялась последовательно на 1,8 делений влево от нуля, 2,8 делений вправо и 1,6 делений влево, то нулевая точка по этому методу будет равна $[-(18+16)^1/_2 + 28] = 11$. Этот метод определения нулевой точки можно применять и при взвешиваниях на обыкновенных аналитических весах.

## Неравноплечесть весов

Методы прямого взвешивания могут дать истинную массу взвешиваемого предмета только в том случае, если оба плеча коромысла имеют совершенно одинаковую длину (и если взвешивание производится в пустоте). Если правое плечо несколько длиннее левого, а предмет поставлен на левую чашку весов, то при прямом взвешивании мы, очевидно, получим массу, несколько меньшую по сравнению с действительной массой взвешиваемого предмета, причем ошибка будет зависеть от отношения между длинами плеч коромысла. В хороших аналитических весах длина одного плеча может отличаться от длины другого не больше чем на 1/50000 своей величины. Если нужно найти абсолютный вес предмета с точностью, превышающей это отношение, то взвешивание производят методом замещения (подстановки) или методом двойного взвешивания (перемещения). Оба эти метода мы опишем в следующих параграфах.

При нахождении процентного состава какого-либо вещества, однако, вовсе не нужно определять абсолютные веса. Если взятое для анализа вещество и прокаленный или высушенный осадок взвешивались на одних и тех же весах и помещались при взвешивании на ту же чашку, то, очевидно, неравноплечесть весов не отразится на найденном процентном составе, так как относительная ошибка при обоих взвешиваниях будет одинаковой.

$$\text{Процентное содержание определяемого компонента} = \frac{\text{Истинный вес компонента}}{\text{Истинный вес пробы}} 100 \cdot = \frac{\text{Кажущийся вес компонента}\left(\frac{L_{\text{пр.}}}{L_{\text{лев.}}}\right)}{\text{Кажущийся вес пробы}\left(\frac{L_{\text{пр.}}}{L_{\text{лев.}}}\right)} \cdot 100 =$$

$$= \frac{\text{Кажущийся вес компонента}}{\text{Кажущийся вес пробы}} \cdot 100.$$

Здесь $L_{\text{пр.}}$ — длина правого плеча коромысла, $L_{\text{лев.}}$ — длина левого плеча коромысла. (Найденные веса надо еще привести к пустоте.)

---

[1] P. Brinton, J. Am. Ch. Soc. **41**, 1151 (1919).

Таким образом, всюду, где надо определять о т н о ш е н и я между двумя величинами, мы можем пользоваться кажущимися весами вместо истинных. Надо при этом только помнить, что взвешиваемый предмет следует всегда помещать на одну и ту же чашку весов.

В некоторых случаях, однако, надо знать истинный вес предмета; например, при проверке разновесок, при калибровке мерной посуды для объемного анализа (стр. 546) и т. д. При проверке разновесок истинную массу разновески надо находить с точностью до 1 части на 1 000 000 или даже еще с большей точностью. Но установить агатовые призмы в коромысле так, чтобы длины плеч отличались друг от друга только на такую ничтожную величину, совершенно невозможно и потому при проверке разновесок всегда приходится считаться с неравноплечестью весов.

При калибровании посуды для объемного анализа неравноплечестью весов можно было бы пренебречь, если бы взвешивание всегда производилось на аналитических весах. Но при калибровании больших мерных колб (емкостью в 500 *мл* или 1000 *мл*) нельзя пользоваться аналитическими весами. Для этой цели нужны весы с большой максимальной нагрузкой (около 2 *кг*), а такие весы могут иметь плечи коромысла, значительно отличающиеся друг от друга по длине, и, следовательно, в этом случае надо взвешивание производить по одному из методов, при применении которых ошибка от неравноплечести коромысла отпадает. К описанию этих методов мы сейчас переходим.

### Метод двойного взвешивания (метод перемещения, метод Гаусса)

При применении этого метода предмет взвешивают два раза: сначала — поместив его на одну чашку весов, а потом — переложив на другую чашку. Масса предмета будет равна квадратному корню из произведения найденных двух весов.

Пусть $L_{\text{лев.}}$ — длина левого плеча;

$L_{\text{пр.}}$ — длина правого плеча;

$M_0$ — масса взвешиваемого предмета (истинная масса);

$W_{\text{лев.}}$ — масса разновесок на левой чашке, требующаяся для уравновешивания предмета, т. е. кажущийся вес предмета, когда он находится на правой чашке;

$W_{\text{пр.}}$ — масса разновесок на правой чашке, требующаяся для уравновешивания предмета, т. е. кажущийся вес предмета, когда он находится на левой чашке.

Уравнение моментов, когда предмет находится на левой чашке, а уравновешивающие его разновески на правой чашке, будет иметь вид:

$$M_0 L_{\text{лев.}} = W_{\text{пр.}} L_{\text{пр.}}. \qquad (1)$$

То же уравнение при обратном положении предмета и разновесок примет вид:

$$M_0 L_{\text{пр.}} = W_{\text{лев.}} L_{\text{лев.}}. \qquad (2)$$

Перемножая уравнения (1) и (2), получаем:

$$M_0^2 \cdot L_{\text{лев.}} L_{\text{пр.}} = W_{\text{пр.}} W_{\text{лев.}} L_{\text{пр.}} L_{\text{лев.}}$$

или

$$M_0^2 = W_{\text{пр.}} W_{\text{лев.}}$$

отсюда

$$M_0 = \sqrt{W_{\text{пр.}} W_{\text{лев.}}}$$

Так как обычно величины $W_{\text{пр.}}$ и $W_{\text{лев.}}$ очень близки друг к другу, мы можем вместо геометрического среднего взять арифметическое среднее, т. е. принять, что [1]

$$M_0 = \frac{W_{\text{пр.}} + W_{\text{лев.}}}{2}.$$

Предполагается, что приведения веса к пустоте не требуется.

**Отношение между длинами плеч коромысла.** Разделив уравнение (2) на уравнение (1) и решив его в отношении $\frac{L_{\text{лев.}}}{L_{\text{пр.}}}$, получаем:

$$\frac{L_{\text{лев.}}}{L_{\text{пр.}}} = \sqrt{\frac{W_{\text{пр.}}}{W_{\text{лев.}}}}.$$

С помощью этого уравнения можно легко вычислить отношение между длинами плеч коромысла, когда на чашках весов лежит груз $M_0$. Величина $\frac{L_{\text{лев.}}}{L_{\text{пр.}}}$ не постоянна; она зависит от ряда условий. Если одно плечо нагреется несколько больше, чем другое, то отношение $\frac{L_{\text{лев.}}}{L_{\text{пр.}}}$ изменится. Даже если оба плеча нагреются одинаково, одно из них может сильнее удлиниться, чем другое, так как оба плеча, хотя и сделанные из одного материала, все же могут иметь несколько различные коэфициенты расширения [2]. Величина $\frac{L_{\text{лев.}}}{L_{\text{пр.}}}$ может меняться с изменением нагрузки на чашках и зависит также от других факторов. Поэтому отношением между длинами плеч, найденным в одних условиях, нельзя пользоваться для вычисления истинного веса предмета в других условиях (если только не ограничиваться приблизительным значением этого веса).

### Метод замещения (метод Борда)

Этим методом также находят истинную массу предмета, несмотря на неравноплечесть весов. Предмет помещают на правую чашку весов и уравновешивают его каким-либо другим телом того же веса, называемым т а р о й. После этого методом качания определяют точку равновесия. Затем снимают взвешиваемый предмет и ставят вместо него разновески, пока не получится та же точка равновесия, какая получилась в первый раз. Масса взвешиваемого предмета будет теперь точно равна массе разновесок (вопрос о необходимости приведения веса к пустоте мы пока не рассматриваем), так как и взвешиваемый предмет и разновески действуют на одно и то же плечо коромысла. Точность, достигаемая этим методом, равна только половине точности, получаемой при применении метода двойного взвешивания. Поэтому в случае необходимости исключительно точного определения истинной массы какого-либо тела надо всегда пользоваться последним методом.

---

[1] Если разность между $W_{\text{лев.}}$ и $W_{\text{пр.}}$ равна $d$, то процентная ошибка, которая вводится при таком упрощении, будет равна $100\left(\frac{d}{L}\right)^2$.

[2] Термический коэфициент расширения твердых тел зависит до некоторой степени от их физического состояния, а оба плеча коромысла могут и не иметь совершенно одинаковых физических свойств.

# Ошибки взвешивания

## Источники ошибок

Главные источники ошибок следующие:

1) неравноплечесть коромысла при применении методов прямого взвешивания;

2) изменения, происходящие во время взвешивания с взвешиваемым веществом или с посудой, в которой оно содержится;

3) взвешивание в воздухе, а не в пустоте;

4) неправильность разновесок (наиболее обычный источник ошибок).

В этот список не вошли такие источники ошибок, как изменение нуля весов между двумя взвешиваниями, неравномерное нагревание коромысла, воздушные течения и т. д., так как всех этих ошибок легко можно избежать при достаточном внимании и аккуратности.

Первый из перечисленных источников ошибок — неравноплечесть коромысла — мы уже рассмотрели. В следующих параграфах мы разберем другие источники ошибок.

## Приведение веса к пустоте

Согласно общеизвестному физическому закону каждое тело, погруженное в жидкость (или газ), теряет в своем весе столько, сколько весит вытесненная им жидкость (или газ). Все тела, следовательно, в воздухе весят меньше, чем в пустоте. Обычное взвешивание в воздухе приводило бы к правильному результату, если бы разновески теряли в своем весе столько же, сколько теряет взвешиваемый предмет. К сожалению, в большинстве случаев этого не наблюдается, так как плотность разновесок отличается от плотности взвешиваемого предмета, а следовательно, различаются и количества вытесняемого ими воздуха. Если плотность разновесок больше плотности взвешиваемого предмета (как это обычно бывает в количественном анализе), то предмет вытесняет больше воздуха, чем разновески, и, следовательно, в воздухе он весит меньше, чем в пустоте.

Рассмотрим, прежде всего, размер этой ошибки. Предположим, что мы взвешиваем NaCl при 20° латунными разновесками; атмосферное давление равно 760 *мм*. Плотность[1] NaCl равна 2,13, плотность латуни[2] равна 8,4. 1 *мл* сухого воздуха при 20° и давлении 760 *мм* весит 0,00120 *г*. Следовательно потеря в весе 1 *г* NaCl равна $\frac{0{,}00120}{2{,}13} = 0{,}00056$ *г*, а потеря в весе 1 *г* латуни равна $\frac{0{,}00120}{8{,}4} = 0{,}00014$ *г*. Отсюда находим, что 1 *г* NaCl весит в воздухе на

[1] Плотность определяется как масса единицы объема. В системе *CGS* (сантиметр-грамм-секунда) плотность выражается *г/мл*.

[2] Плотность латуни зависит от ее состава. Латунь, из которой делают разновески, имеет плотность 8,4. При очень точной работе надо определять плотность каждой разновески.

0,00056 — 0,00014 = 0,00042 *г* меньше, чем в пустоте. Разность равна 0,04%. Таким же образом можно вычислить потерю в весе любого вещества при взвешивании его в воздухе, зная плотность этого вещества и плотность воздуха во время взвешивания. Истинный вес NaCl, весящего в воздухе 1,0000 *г*, равен 1,0004 *г*. Между истинным весом тела и кажущимся весом его в воздухе существует следующее отношение:

$$W = W_A + d_A\left(\frac{W_{|A}}{d} - \frac{W_A}{d_w}\right).$$

где $W$ — истинный вес тела (вес в пустоте), $W_A$ — кажущийся вес тела при взвешивании его в воздухе, т. е. масса разновесок, $d_A$ — плотность (*г/мл*) воздуха во время взвешивания (зависит от давления, температуры и влажности атмосферы), $d$ — плотность тела, $d_w$ - плотность разновесок [1].

Чем ближе будет плотность взвешиваемого тела к плотности разновесок, тем меньше будет разность между истинным весом и кажущимся; при равенстве плотностей оба веса совпадают. Если тело имеет плотность бо́льшую, чем разновески, то кажущийся вес будет больше истинного.

Потеря в весе тела, когда оно погружено в воздух, не обязательно приводит к заметной ошибке в аналитическом определении. Следует помнить, что большинство результатов аналитических определений представляют в форме отношения:

$$\text{Содержание определяемого компонента в } \% = \frac{\text{Вес компонента}}{\text{Вес пробы}} \cdot 100.$$

Если плотность весовой формы определяемого компонента равна плотности навески или очень близка к ней, то, очевидно, замена истинных весов кажущимися в этом случае не отразится заметно на найденном процентном содержании. Только когда плотности сильно отличаются друг от друга, надо приводить найденные в воздухе кажущиеся веса к пустоте (т. е. заменять их истинными весами). В большинстве случаев указанные плотности мало отличаются друг от друга и потому при обычной, даже самой тщательной аналитической работе веса к пустоте не приводят. Возьмем в качестве примера сравнительно неблагоприятный случай. Растворимые хлориды определяются обычно осаждением их нитратом серебра с образованием хлорида серебра и взвешиванием последнего после высушивания. Плотность AgCl ($d = 5{,}6$) сильно отличается от плотности хлоридов щелочных металлов, например хлорида натрия ($d = 2{,}1$). В табл. 31 приведены поправки, выраженные в процентах, которые

Таблица 31. *Поправки к разновескам на взвешивание в пустоте*

| Вещество | Поправка в % | | |
|---|---|---|---|
| | алюминиевые разновески ($d$=2,65) | латунные разновески ($d$=8,4) | платиновые разновески ($d$=21,5) |
| Хлорид серебра . . . | −0,024 | +0,007 | +0,017 |
| Хлорид натрия . . . | +0,012 | +0,043 | +0,053 |
| Разность . . . | −0,036 | −0,036 | −0,036 |

[1] Точнее $W = W_A + d_A\left(\frac{W}{d} - \frac{W_A}{d_W}\right)$; но так как $W$ очень близко к $W_A$, то при взвешивании твердых и жидких тел можно в выражении, находящемся в скобках, заменить $W$ на $W_A$.

надо прибавить к найденным в воздухе весам NaCl и AgCl (с применением разновесок из различных материалов), чтобы получить истинные веса в пустоте.

Процентное содержание хлорида в пробе вычисляется по формуле:

$$\frac{\text{Вес AgCl} \times \text{фактор} \times 100}{\text{Навеска}},$$

в которую входят истинные веса AgCl и пробы. Но истинный вес хлора можно также найти, пользуясь кажущимися весами AgCl и пробы, вводя соответствующие поправки. Предположим, что, пользуясь весами, найденными в воздухе, мы вычислили процентное содержание хлора в нечистом NaCl, равное 60,02%. Тогда действительное процентное содержание хлора будет равно $60{,}02 \cdot \frac{1 - 0{,}00124}{1 + 0{,}00012}$, если при взвешивании применялись алюминиевые разновески. Эта величина равна $60{,}02 - (60{,}02 \cdot 0{,}00036) = 60{,}02 - 0{,}022 = 60{,}00\%$. Поправка не зависит от материала, из которого сделаны разновески, если только пробу и осадок взвешивают разновесками, сделанными из одного и того же материала. Мы видим, что разность между истинным процентным составом и процентным составом, найденным без приведения всех взвешиваний к пустоте, очень невелика: 0,036 *мг* — 0,04%. В большинстве других аналитических определений эта разность еще меньше. Поэтому в обычной аналитической работе, даже самой тщательной, поправки на взвешивание в воздухе не вводятся, так как все равно в такой работе не достижима точность бóльшая 0,1%, т. е. 1 части на 1000; при особо точной работе, например при проверке правильности некоторых методов анализа, главным же образом при определении атомных весов, поправки эти надо вводить. Приводить веса к пустоте надо и в случае сравнения между собой исходных веществ, служащих для установки титра растворов. Разница в титре раствора кислоты, установленного по буре ($d = 1{,}7$) и по соде ($d = 2{,}5$), при приведении веса к пустоте доходит до 0,02%.

Приводить вес к пустоте надо также и во всех тех случаях, когда определяется абсолютный вес какого-либо предмета, а не отношение весов. В аналитической работе мы встречаемся с таким определением абсолютного веса при калибровании посуды для объемного анализа. Так как плотность воды при любой температуре точно известна, то по весу ее мы всегда можем рассчитать занимаемый ею объем (стр. 546). В этом взвешивании приведение веса к пустоте необходимо. Если поправку не вводить, то ошибка будет достигать $0{,}0012\left(1 - \frac{1}{8{,}4}\right) \cdot 100 = 0{,}106\%$ (при взвешивании латунными разновесками). Это составляет несколько более 1 *мл* при калибровании мерной колбы емкостью в 1 *л*, — величина слишком большая, чтобы ею можно было пренебречь.

При определении атомных весов все поправки на взвешивание в воздухе должны производиться с очень большой точностью. Плотность воздуха во время взвешивания должна или определяться экспериментально [1] или вычисляться по его температуре, влажности, давлению атмосферы и ускорению силы тяжести. Все эти факторы влияют на плотность воздуха, а следовательно, и на вес того количества воздуха, которое вытесняется взвешиваемым предметом [2].

Для лабораторий, расположенных ниже высоты в 300 *м* над уровнем моря, плотность воздуха редко выходит за пределы 0,0011—0,0013 *г/мл*, и для аналитических целей можно при приведении веса к пустоте пользоваться средним значением — 0,00012.

---

[1] G. Baxter, J. Am. Ch. Soc. **43**, 1317 (1911).

[2] Ошибки, происходящей от взвешивания в воздухе, можно было бы избежать, производя взвешивание в вакууме, т. е. в пустоте. Теоретически этот метод должен быть наилучшим, но при применении его возникает столько практических затруднений, что им редко пользуются даже при определении атомных весов.

**Применение рациональных атомных весов.** Ошибки, связанной с уменьшением веса тел из-за вытеснения ими воздуха, можно избежать (или сильно ее уменьшить), если вместо обычных атомных весов, рассчитанных по весу в пустоте, пользоваться так называемыми рациональными атомными весами [1]. Принцип, на котором основано их применение, мы объясним примером. При вычислении процентного содержания хлора в хлориде (после обычного отделения его в виде AgCl) пользуются формулой:

$$\frac{\text{Вес AgCl} \cdot \frac{Cl}{AgCl} \cdot 100}{\text{Навеска пробы}}.$$

В этой формуле вес AgCl и вес пробы означают вес в пустоте, а фактор $\frac{Cl}{AgCl}$ вычислен по международным атомным весам. Международные атомные веса вычисляются по весу веществ в пустоте и, следовательно, вес хлора, найденный по формуле

$$\text{Вес AgCl в пустоте} \cdot \frac{Cl}{AgCl},$$

является также весом в пустоте.

Но предположим, что мы могли бы найти вес в воздухе того количества хлора, которое содержится в данной навеске вещества, отвешенной также в воздухе. Тогда мы получили бы также истинное процентное содержание хлора в данной пробе. Это действительно можно сделать, применяя при вычислении фактора вместо международных атомных весов так называемые р а ц и о н а л ь н ы е а т о м н ы е в е с а, в которых внесена поправка на уменьшение в весе тела из-за вытеснения им воздуха. Рациональные атомные веса можно складывать для получения р а ц и о н а л ь н ы х м о л е к у л я р н ы х в е с о в, так как атомные объемы в известных пределах аддитивны. Рациональные атомные веса вычисляются не по атомным объемам самих элементов, а по средним значениям, какие эти объемы имеют в различных соединениях. Вычисления основаны на предположении, что взвешивания производятся латунными разновесками [2] ($d = 8{,}4$) в воздухе при нормальных условиях (0° и 760 *мм* рт. ст.).

Возвращаясь теперь к нашему примеру, можно сказать, что пользуясь фактором $\frac{Cl}{AgCl}$, найденным по рациональным атомным весам, мы получим вес хлора при тех же условиях, при каких находим вес пробы, а следовательно, и истинное процентное содержание хлора в пробе (нужно только, чтобы атомные объемы элементов были те же, по каким составлена таблица рациональных атомных весов). Мы видим, что этот метод введения поправки на взвешивание в воздухе вместо взвешивания в пустоте имеет преимущество очень большой простоты и скорости; кроме того, он не требует знания плот-

[1] N. Schoorl, Z. anal. Ch. 57, 209 (1918).

[2] Пользование другими (не латунными) разновесками не вносит ошибок, так как обычно эти разновески проверяются сравнением их веса в воздухе с латунными разновесками.

ности пробы и плотности весовой формы определяемого элемента. К сожалению, большой точности этот метод не дает, так как атомные объемы различных элементов значительно меняются в их соединениях[1], и таблица рациональных атомных весов должна неизбежно составляться по средним цифрам.

Как мы уже отмечали, применение рациональных атомных весов основано на предположении, что взвешивание производится в постоянных условиях и, следовательно, изменение плотности воздуха, происходящее от изменения температуры и давления, здесь не учитывается. Однако, ошибки, которые могут при этом получиться, так малы, что даже в самых тонких аналитических исследованиях (за исключением, конечно, определения атомных весов) ими можно пренебречь.

Несмотря на все эти недочеты, рациональные атомные веса следует предпочесть международным атомным весам при обыкновенной аналитической работе в тех случаях, когда необходимо приведение веса к пустоте. Даже когда атомные объемы и отклоняются сильно от среднего значения, все же, заменяя в расчетах международные атомные веса рациональными атомными весами, мы получим лучшие результаты (хотя и не вполне точные). Рациональные атомные веса хороши уже тем, что они дают возможность сразу же определить, велика ли будет ошибка если в вычислениях не вводить поправок на взвешивание в воздухе (а не в пустоте). Поэтому мы рекомендуем пользование этими атомными весами с учетом, конечно, тех ограничений их применимости, о которых мы говорили выше (стр. 227).

### Изменения в весе или в состоянии вещества (или посуды, в которой оно содержится) во время взвешивания

**1. Адсорбция влаги.** Все вещества, помещенные во влажную атмосферу, адсорбируют своей поверхностью влагу, увеличиваясь при этом в весе (стр. 144). Количество адсорбированной влаги зависит, прежде всего, от свойств вещества: его адсорбционной способности и размеров поверхности (связанной со степенью измельчения), а затем от относительной влажности и температуры воздуха, в котором это вещество находится. Воду, адсорбированную на поверхности вещества, можно удалить нагреванием его до высокой температуры. Вещество после этого можно сохранить в сухом виде, если охлаждать его в эксикаторе, содержащем подходящий осушитель.

Но если такое высушенное вещество помещают на чашку весов для взвешивания, то оно будет во время взвешивания поглощать влагу из воздуха и вес его будет при этом увеличиваться. Фарфоровые и платиновые тигли после накаливания их так мало гигроскопичны, что за те несколько минут, в течение которых производят взвешивание, никакого увеличения их веса нельзя обнаружить. Но при взвешивании больших стеклянных предметов после удаления с них влаги наблюдается, что они во время взвешивания заметно увеличиваются в весе. Поскольку адсорбция воды происходит медленно, рекомендуют протирать стеклянный сосуд (например бюксы) сначала влажной тканью, чтобы насытить поверхность стекла водой, потом сухой, чтобы снять избыточную влагу, после чего надо оставить сосуд в весах до достижения им постоянного веса. Этот прием основан на том, что поверхность, содержащая влагу в количестве, п р е в ы ш а ю щ е м концентрацию равновесия, скорее приходит к состоянию равновесия, отдавая эту влагу, чем с у х а я поверхность, приходящая к тому же равновесию путем присоединения влаги из воздуха. Лучший метод избежать ошибок от адсорбции воды поверхностью сосудов состоит в пользовании т а р о й, т. е. другим сосудом, возможно более похожим на взвешиваемый как по своему весу, так и по размеру и характеру поверхности. Во время всего хода аналитического определения тару подвергают тем же воздействиям, каким подвергается подлежащий взвешиванию сосуд (например, высушивают одновременно с ним в сушильном шкафу). Взвешива-

[1] Для кальция, например, атомные объемы в различных соединениях равны: Ca (металл) — 26; $CaO = 11$; $CaCl_2 — 20$; $CaBr_2 — 18$; $CaJ_2 — 11$; $CaSO_4 — 6$.

ние сосуда как в начале определения, так и в конце его производится с этой тарой, помещенной на противоположную чашку весов. Таким образом, адсорбция влаги взвешиваемым сосудом будет нивеллироваться такой же адсорбцией влаги тарой.

Адсорбция влаги взвешиваемым веществом обычно гораздо серьезнее адсорбции влаги сосудом. Взвешиваемое вещество может быть гигроскопичным или по своей природе или потому, что оно находится в очень раздробленном состоянии, в котором все вещества гигроскопичны в большей или меньшей степени. Если гигроскопичность вещества не очень велика, его часто можно взвесить с достаточной точностью, выполняя эту операцию быстро и закрывая сосуд с веществом крышкой возможно плотнее. Даже сильно гигроскопичные вещества можно точно взвесить, если перед взвешиванием заранее (на основании данных предварительного взвешивания) поставить разновески на правую чашку и установить рейтер. Когда тигель с осадком помещают второй раз после нагревания его и охлаждения, точку равновесия можно находить только по двум качаниям (или еще лучше по методу одного отклонения) и истинный вес рассчитывать по той нулевой точке, которая была найдена для ненагруженных весов, и по чувствительности весов. Тигель при этом должен быть все время закрыт крышкой. Если вещество можно взвешивать в стаканчике для взвешивания, то лучше пользоваться последним, так как он плотнее закрывается крышкой, чем тигель. Вещества с чрезвычайно большой гигроскопичностью взвешивают, поместив содержащий их тигель в большой бюкс. На другую чашку весов ставят такой же бюкс в качестве тары (рис. 51). Такой способ взвешивания приходится применять только в исключительных случаях.

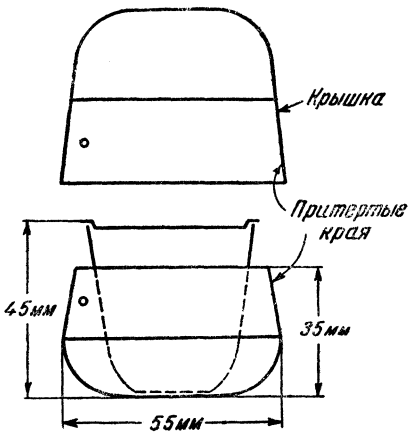



Рис. 51. Бюкс для взвешивания тиглей [J. Hoffman, G. Lendel, J. Res. Natl. Bur. Standar **18**, 1 (1937)].

**2. Электризация сосудов.** При взвешивании следует остерегаться электризации стеклянных сосудов. Если сухое стекло протереть какой-либо тканью, то оно может получить при этом значительный заряд статического электричества. Такие наэлектризованные предметы, будучи помещены на чашку весов, вызывают неправильные качания последних, так как они притягиваются стенками или дном шкафчика весов. Особенно это действие становится заметным, когда воздух имеет малую влажность ($<40\%$) [1]. Стекло пайрекс легче электризуется, чем обыкновенное стекло, а кварцевое стекло легче, чем стекло пайрекс. Заряд со стеклянных предметов можно снять, подвергая сосуд действию ультрафиолетовых лучей [2] или разрядам токов высокой частоты [3].

**3. Разница в температуре между взвешиваемым предметом и весами.** Надо всегда следить за тем, чтобы взвешиваемый предмет и весы имели совершенно одинаковую температуру; если есть разница в температуре, может получиться большая ошибка [4]. Предмет, нагретый до температуры, несколько более высокой, чем температура весов, будет казаться более легким, чем он

[1] Гейман [D. Hayman, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 8. 343 (1936)] утверждает, что электризация не происходит, если относительная влажность превышает 45%.

[2] C. Rodden, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **12**, 693 (1948).

[3] F. van Straten, W. Ehret, ibid. **9**, 443 (1937).

[4] Экспериментальное исследование ошибок при взвешивании, происходящих от разности температур, см. у Бледа [E. Blade, ibid. **12**,330 (1940)].

есть в действительности, по следующим двум причинам. Во-первых, этот предмет будет как бы приподыматься кверху конвекционными токами воздуха; во-вторых, если предмет содержит в себе пустоты (например стаканчик, прикрытый крышкой), то воздух внутри этих пустот будет иметь несколько меньшую плотность, чем воздух в шкафчике весов, и следовательно, предмет будет казаться более легким, чем он весит в действительности. Величину последней ошибки можно легко вычислить. Предположим, что мы взвешиваем закрытый крышкой тигель, емкостью в 25 *мл* и имеющий температуру в 26°, в то время как воздух в шкафчике весов имеет температуру на 1° меньше, т. е. 25°. Принимая плотность воздуха при 25° равной 0,00120, находим, что вес воздуха внутри тигля при 25° был бы равен $25 \cdot 0{,}00120 = 0{,}0300$ *г*, а при 26° он равен $\frac{0{,}300\,(273+25)}{(273+26)} = 0{,}0299$ *г*. Разница равна $0{,}0300-0{,}0299 = 0{,}0001$ *г*. Таким образом, при разности в температуре между тиглем и весами всего в 1° мы получили ошибку в 0,1 *мг*. Если бы тигель не был прикрыт, ошибка была бы меньшей, так как теплый воздух замещался бы более холодным. Но обычно тигли с прокаленными осадками должны взвешиваться закрытыми; поэтому при недостаточном охлаждении их можно получить иногда очень большую ошибку. Следует еще отметить возможность удлинения того плеча коромысла, под которым находится горячий предмет.

Сколько времени должен охлаждаться тигель в эксикаторе, — точно сказать нельзя, так как это зависит от размеров и температуры тигля и от вещества, которое в нем находится. Фарфоровые тигли надо дольше охлаждать, чем платиновые. В общем, фарфоровые тигли должны охлаждаться перед взвешиванием около получаса. При взятии навески из бюкса надо следить за тем, чтобы бюкс не нагрелся в руках, так как мы уже видели, что это может привести к серьезным ошибкам. Если стаканчик держали легко кончиками пальцев в течение короткого времени, серьезной ошибки не получится, но все же лучше всегда брать стаканчик пальцами через свернутую полоску фильтровальной бумаги.

## Проверка разновесок

Для количественного анализа различных веществ вовсе не нужно знать абсолютное значение веса отдельных разновесок, так как анализ обычно сводится к определению процентного содержания составных частей во взятой навеске. Действительный вес каждой разновески в наборе может сильно отличаться от написанного на ней веса, но результат анализа все же получится правильный, если только разновески между собой согласованы, т. е. разновеска в 20 *мг* точно в два раза тяжелее разновески в 10 *мг*, разновеска в 50 *мг* — в пять раз тяжелее разновески в 10 *мг* и т. д. Разновески в наборе, служащем для количественного анализа, должны быть согласованы с точностью до 0,1 *мг*. При производстве разновесок сделать их такими, чтобы они точно соответствовали указанному на них весу, чрезвычайно трудно: на это тратится очень много труда и такие наборы стоят очень дорого. Наборы средней стоимости, какие обычно выдаются студентам, обычно так тщательно не выверяются, поэтому каждый набор перед применением надо тщательно проверить (прокалибровать). Даже если новые дорогие разновески и точны в пределах $\pm$ 0,1 *мг*, все же их в дальнейшем надо проверять через известные промежутки времени, так как они во время работы корродируют, истираются и меняют свой вес.

Опишем метод проверки разновесок по Ричардсу[1]. В основном метод состоит в следующем. Условно принимают, что разновеска в 5 (или 10) *мг* весит как раз столько *мг*, сколько на ней обозначено; затем находят веса всех остальных разновесок по отношению к этой разновеске. Сначала ее сравнивают с рейтером, весящим 5 *мг*, потом ее вместе с рейтером сравнивают с разновеской в 10 *мг* и т. д., переходя ко все более крупным разновескам, вплоть до 50 *г*. Так как в качестве стандарта была выбрана очень маленькая разновеска, то обычно получается, что найденные относительные веса больших разновесок сильно отличаются от их номинальных весов. Поэтому все полученные цифры пересчитывают так, чтобы отношение между ними сохранилось, но чтобы одна из больших разновесок, например разновеска в 10 *г*, оказалась точно равной 10,0000 *г*. Если впоследствии будет возможность сравнить хоть одну из разновесок этого набора со стандартной разновеской, абсолютный вес которой точно известен, то легко будет пересчитать и все остальные навески на их абсолютные веса.

Взвешивания при проверке разновесок производятся или методом замещения или методом двойного взвешивания. Метод замещения требует наличия другого набора, разновески которого служат в качестве тары. Точный вес этих разновесок может быть, конечно, неизвестен. Точность, получаемая методом двойного взвешивания, в два раза превышает точность, получаемую методом замещения.

### Метод проверки разновесок по Ричардсу[2]

**1. Взвешивание разновесок методом замещения.** Перед проверкой надо убедиться в том, что разновески с одинаковым весом (например три разновески по 1 *г*) имеют отличающие их друг от друга знаки. Если таких знаков нет, надо их поставить. Обычно одну разновеску оставляют без пометки, у другой рядом с цифрой ставят точку, у третьей — две точки (или же 1, 2 и 3 точки). Студент, получивший набор разновесок, не должен сам ставить эти отметки; ему следует обратиться к более опытному работнику.

Прежде всего, сравнивают рейтер с разновеской, имеющей ту же массу. Если каждое плечо коромысла имеет только 5 делений, то рейтер весит 5 *мг* и для сравнения с ним надо взять разновеску в 5 *мг*. Если рейтер весит 10 *мг*, берут разновеску в 10 *мг*. Предположим, что у нас обыкновенные весы с рейтером в 10 *мг*. Взяв из другого набора разновеску в 10 *мг* в качестве тары, помещают ее на левую чашку весов и устанавливают рейтер на правом плече коромысла точно на делении

[1] T. Richards, J. Am. Ch. Soc. **22**, 144 (1900).

[2] Исследование рациональности метода Ричардса см. в статьях: E. Blade, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **11**, 499 (1939); F. Hurley. ibid. **9**, 239 (1937); F. Eaton, J. Am. Ch. Soc. **54**, 3261 (1932).

в 10 *мг*. Затем находят точку равновесия методом качаний (стр. 218) и производят вычисления с точностью до 0,05 деления [1].

После этого снимают рейтер, кладут на правую чашку одну из разновесок в 10 *мг* и опять находят точку равновесия. Зная чувствительность весов, можно вычислить разность в весе между рейтером и разновеской в 10 *мг*. Принимая вес этой разновески точно равным 10 *мг*, находят относительный вес рейтера. Таким же точно образом производят следующие сравнения:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,01″ | *г* | сравнивают с | 0,01′ *г* (стандарт) |
| 0,02 | „ | „ | „ 0,01′+0,01″ |
| 0,05 | „ | „ | „ Σ 0,05 (0,02 + 0,01 + 0,01 + рейтер на делении „10 *мг*“) |
| 0,1′ | „ | „ | „ Σ 0,1 |
| 0,1″ | „ | „ | „ 0,1′ |
| 0,2 | „ | „ | „ 0,1+0,1″ |
| 0,5 | „ | „ | „ Σ 0,5 |
| 1′ | „ | „ | „ Σ 1 |
| 1″ | „ | „ | „ 1′ |
| 1‴ | „ | „ | „ 1′ |
| 2 | „ | „ | „ 1′+1″ |
| 5 | „ | „ | „ 2+1′+1″+1‴ |
| 10′ | „ | „ | „ 5+2+1′+1″+1‴ |
| 10″ | „ | „ | „ 10′ |
| 20 | „ | „ | „ 10′+10″ |
| 50 | „ | „ | „ 20+10′+10″+5+2+1′+1″+1‴ |

Полученные цифры записывают в определенном порядке, как показано в табл. 32. Вычисления производят с точностью до 0,01 *мг*.

*Пояснения к табл. 32 и метод вычисления поправок.* В первой графе даны наименования тары (разновесок второго набора), помещенной на левую чашку весов. Вторая графа содержит наименования разновесок, сравниваемых с тарой; (*W*) означает номинальный вес разновески в граммах. Точка равновесия, находимая при каждом взвешивании, записывается в третью графу. Затем следует графа, указывающая чувствительность весов при разных нагрузках; цифры в этой колонке означают число делений шкалы, на которое сдвигается точка равновесия при перегрузке в 1 *мг* [2]. В пятую графу записывают разность

[1] Чувствительность весов должна быть такова, чтобы 1 *мг* соответствовал по крайней мере 3 или, еще лучше, 5 делениям.

[2] Предполагается, что рейтер имеет массу, очень близкую к 5 или 10 *мг* или, во всяком случае, мало отличающуюся от этих величин. Если это не так, то значения чувствительности *S* окажутся ошибочными, т. е. не согласующимися с весами разновесок, определенными по отношению к весу в 5 или 10 *мг*. Результат сравнения веса рейтера с весом разновески в 5 или 10 *мг* (второе наблюдение в табл. 32) скажет нам, удовлетворяет ли рейтер указанному условию. Разница в 0,2 или 0,3 *мг* по отношению к весу рейтера в 10 *мг* не приводит к серьезной ошибке в значении величины *S* (поскольку речь идет об обыкновенной калибровке разновесок). Однако желательно, чтобы рейтер и соответствующая ему разновеска (в 5 или 10 *мг*) имели одинаковую массу (в пределах экспериментальной ошибки взвешивания); в этом случае не надо вводить поправки при различных положениях рейтера на коромысле. Всех затруднений можно избежать, если рейтер сделать стандартом, и массы всех разновесок находить по отношению к весу рейтера (Карлей, loc. cit.). Должно быть соблюдено еще одно условие: если мы помещаем рейтер на деление, скажем, в 1 *мг*, то его эффективный вес должен быть равным $^1/_{10}$ (или $^1/_5$) дей-

в весе, выраженную в *мг*, между данной разновеской и суммой разновесок, указанной в предыдущей строке. Эту разность рассчитывают по формуле $\frac{R_1 - R_2}{S}$, где $R_1$ — точка равновесия в предыдущем взвешивании, $R_2$ — точка равновесия в данном взвешивании, а $S$ — чувствительность весов для данной нагрузки. Если $R_1$ больше $R_2$, разность $d$ — величина положительная; это означает, что масса ($W$) данной разновески больше, чем масса предыдущей разновески или предыдущей суммы разновесок. В графе $W_{0,01}$, даны массы разновесок по отношению к массе разновески в 0,01′ *г*, т. е. при предположении, что последняя равна точно 0,01000 *г*. Эти величины находят, складывая относительные массы предыдущих разновесок, указанных в колонке ($W$), и прибавляя разность $d$. Цифры в этой колонке сильно отличаются от номинального веса разновесок, как уже было указано, потому что в качестве стандарта была взята очень мелкая разновеска. Поэтому все эти цифры пересчитывают так, чтобы в качестве условного стандарта оказалась одна из больших разновесок. Дальше вычисления можно продолжать двумя путями.

1. Можно принять, что одна из больших разновесок, например разновеска 10′ *г*, имеет вес, равный точно 10,00000 *г*, и пересчитать веса всех других разновесок по этому новому стандарту. По полученным таким образом цифрам относительного веса находят для каждой разновески поправку, которой и пользуются во всех взвешиваниях, производимых с этой разновеской. Мы снова подчеркиваем, что в аналитической работе почти всегда нужно знать о т н о ш е н и я двух весов, а не а б с о л ю т н ы е веса; поэтому, определив экспериментально относительные веса разновесок $W_{0,01}$, мы можем условно принять за стандарт любую разновеску.

2. Любую из б о л ь ш и х разновесок можно сравнить со стандартной разновеской того же значения, масса которой точно определена по сравнению с международным эталоном массы [1]. Найдя таким образом истинный вес одной разновески данного набора, мы можем по цифрам графы $W_{0,01}$ легко рассчитать истинные веса остальных разновесок [2]. Проверенными этим способом разновесками можно пользоваться и в таких работах, где надо знать абсолютные массы различных тел.

Предположим, что мы выбрали первый путь. Теперь надо рассчитать вес каждой разновески при предположении, что разновеска 10′ *г* весит ровно 10,00000 *г*. Составляют соответствующие пропорции. В качестве иллюстрации рассмотрим цифры табл. 32. Относительный вес разновески 10′ *г* оказался равным 9,98456 *г* при предположении, что разновеска 0,01′ *г* весит ровно 0,01000 *г*. Если вес первой разновески мы примем равным 10,00000 *г*, то вес разновески в 5 *г* должен быть равным $\frac{4,99223}{9,98456} \cdot 10,00000 = 4,99995$ *г*. Поправка будет равна 4,99995 *г* — 5,00000 = — 0,00005 *г*, или 0,05 *мг*. Так же можно найти поправки и для всех других разновесок. Однако эти расчеты, требующие делений многозначных чисел друг на друга, несколько неудобны. К тем же самым результатам можно притти более простым путем. Предположим, что разновеска 10′ *г* весит не 10,00000 *г*, а 9,98456 *г*, тогда для нее поправка будет не нужна. Если мы примем ее за стандарт, то разновеска в 5 *г* должна будет весить $^5/_{10} \cdot 9,98456 = 4,99228$ *г*. Все цифры в графе $W_{10}$ получены таким же образом, вычислением соответствующей пропорциональной части стандартной величины 9,98456 *г*. Это массы, которыми должны были бы обладать разновески, если бы стандартная разновеска 10′ *г* весила 9,98456 *г*. Разность

---

ствительного веса рейтера; иными словами, коромысло весов должно быть точно прокалибровано. Об этом источнике ошибок не следует, однако, беспокоиться, так как очень уж плохи были бы те аналитические весы, у которых деления на коромысле нанесены с ошибкой в 1 или 2%.

[1] * В СССР в Институте Метрологии в Ленинграде. *

[2] Если стандартная разновеска и сравниваемые с ней разновески имеют различные плотности, т. е. сделаны из различных материалов, то найденные веса будут действительными только при взвешивании на воздухе, а не в пустоте.

Таблица 32. *Проверка разновесок методом замещения*

| $T$ г | $(W)$ г | $R$ дел. | $S$ дел/мг | $d=\frac{(R_1-R_2)}{S}$ мг | $W_{0.01}$ (0,01′ = =0,01000 г) г | $W_{10}$ (10′ = =10,00000 г) г | Поправка мг |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,01 | 0,01′ | +0,4 | 5,0 | — | Стандарт | 0,00998 | +0,02 |
| 0,01 | (рейтер на делении „10 *мг*“) | +0,4 | — | 0,00 | 0,01000 | 0,00998 | +0,02 |
| 0,01 | 0,01″ | +0,4 | — | 0,00 | 0,01000 | 0,00998 | +0,02 |
| 0,02 | 0,01′ | +0,5 | — | — | — | — | — |
| | 0,01″ | | | | | | |
| 0,02 | 0,02 | +0,55 | — | —0,01 | 0,01999 | 0,01997 | +0,02 |
| 0,05 | 0,02 | +1,0 | — | — | — | — | — |
| | 0,01′ | | | | | | |
| | 0.01″ | | | | | | |
| | (рейтер на делении „10 *мг*“) | | | | | | |
| 0,05 | 0,05 | +1,3 | — | —0,06 | 0,04993 | 0,04992 | +0,01 |
| 0.1 | 0,05 и др. | +0,5 | — | — | — | — | — |
| 0,1 | 0.1′ | +1,0 | — | —0,10 | 0,09982 | 0,09985 | —0,03 |
| 0,1 | 0,1″ | +1,0 | — | 0,00 | 0,09982 | 0,09985 | —0,03 |
| 0,2 | 0,1′ | —0,2 | — | — | — | — | — |
| | 0,1″ | | | | | | |
| 0,2 | 0,2 | 0,0 | — | —0,04 | 0,19960 | 0,19969 | —0,09 |
| 0,5 | 0,2 и др. | +0,2 | — | — | — | — | — |
| 0,5 | 0,5 | —0,4 | — | +0,12 | 0,49928 | 0,49923 | +0,05 |
| 1 | 0,5 и др. | +1,0 | — | — | — | — | — |
| 1 | 1′ | +1,0 | 5,0 | 0,00 | 0,99844 | 0,99846 | —0,02 |
| 1 | 1″ | +0,75 | — | +0,05 | 0,99849 | 0,99846 | +0,03 |
| 1 | 1‴ | +0,65 | — | +0,02 | 0,99851 | 0,99846 | +0,05 |
| 2 | 1′ | 0,0 | — | — | — | — | — |
| | 1″ | | | | | | |
| 2 | 2 | +0,2 | 5,0 | —0,04 | 1,99689 | 1,99691 | —0,02 |
| 5 | 2 | —1,0 | — | — | — | — | — |
| | 1′ | | | | | | |
| | 1″ | | | | | | |
| | 1‴ | | | | | | |
| 5 | 5 | —0,5 | 4,9 | —0,10 | 4,99223 | 4,99228 | —0,05 |
| 10 | 5 | +3,0 | — | — | — | — | — |
| | 2 | | | | | | |
| | 1′ | | | | | | |
| | 1″ | | | | | | |
| | 1‴ | | | | | | |
| 10 | 10′ | +3,0 | 4,8 | 0,00 | **9,98456** | **9,98456** | 0,00 |
| 10 | 10″ | +3,2 | — | —0,04 | 9,98452 | 9,98456 | —0,04 |
| 20 | 10′ | +2,4 | — | — | — | — | — |
| | 10″ | | | | | | |
| 20 | 20 | +2,1 | 4,4 | +0,07 | 19,96915 | 19,96912 | +0,03 |
| 50 | 20 | —3,6 | — | — | — | — | — |
| | 10′; 1′ | | | | | | |
| | 10″; 1″ | | | | | | |
| | 5 ; 1‴ | | | | | | |
| | 2 | | | | | | |
| 50 | 50 | —1,8 | 3,6 | —0,50 | 49,92229 | 49,92280 | —0,51 |

между $W_{10}$ и $W_{0,01}$ дает нам в каждом случае требуемую поправку. Для разновески в 5 *г* имеем $W_{0,01} - W_{10} = 4{,}99223 - 4{,}99228 = -0{,}00005$ *г*, или 0,05 *мг*, т. е. ту же величину, которую мы получили более сложным расчетом, предполагая, что разновеска 10′ *г* весит ровно 10,00000 *г*. Таким образом, мы можем принять, что каждая разновеска весит столько, сколько на ней обозначено, плюс найденная поправка.

Если выбрать второй путь, находят истинный вес одной из больших разновесок (5 *г* или более) сравнением ее с эталонной разновеской того же значения, производя конечно это сравнение методом замещения или методом двойного взвешивания. Предположим, что истинный вес разновески 10′ *г* оказался равным 10,00002 *г*, тогда поправка для нее, очевидно, будет равна +0,02 *мг*. Поправка для разновески 5 *г* будет равна $4{,}99223 - \frac{(9{,}98456 - 0{,}00002)}{2} =$ $= 4{,}99223 - 4{,}99227 = -0{,}00004$ *г*, или $-0{,}04$ *мг*. Подобным же образом находим поправки для всех других разновесок [1].

**2. Взвешивание разновесок методом двойного взвешивания.** Этот метод ценен главным образом, тем, что он дает вдвое бо́льшую точность, чем метод замещения [2]. Вспомогательный набор разновесок, служащих в качестве тары, здесь не нужен. Проверка разновесок этим методом занимает не больше времени, чем проверка методом замещения, так как оба метода требуют двух взвешиваний для сравнения каждой пары разновесок.

Вычисление разности в весе двух сравниваемых разновесок производят следующим образом (рис. 52).

Пусть $W_1$ — разновеска, которая при первом взвешивании помещается на левую чашку;

$W_2$ — разновеска, которая при первом взвешивании помещается на правую чашку;

$R_1$ — точка равновесия, когда $W_1$ находится на левой чашке, а $W_2$ на правой чашке;

$R_2$ — точка равновесия, когда $W_2$ находится на левой чашке, а $W_1$ на правой чашке;

$w$ — вес, который надо прибавить к грузу на правой чашке или отнять от него, чтобы $R_2$ было равно $R_1$;

---

[1] Точное выражение для нахождения поправки будет

$$\left[\left(4{,}99223 - \frac{9{,}98456}{2}\right)\frac{10{,}00002}{9{,}98456}\right] + \frac{0{,}00002}{2} = -0{,}040 \text{ мг}$$

но этим выражением следует пользоваться лишь когда поправка равна нескольким миллиграммам или когда фактор, соответствующий величине 10,00002/9,98456 (отношение абсолютного веса к относительному весу), значительно отличается от единицы. При желании найти абсолютные (*CGS*) поправки их можно легко получить, добавляя к относительным поправкам (значения в последней колонке табл. 32) соответствующие аликвотные части абсолютной поправки. Относительные поправки предварительно умножают (если это нужно) на отношение: абсолютный вес/относительный вес.

*Пример.* Чему равна абсолютная поправка для разновески в 20 *г* из табл. 32?

*Отв.:* $(+0{,}03 \cdot \frac{10{,}00}{9{,}98}) + (2 \cdot 0{,}02) = 0{,}07$ *мг*.

См. E. Blade, Jnd. Eng. Ch., Anal. Ed. **11**, 499 (1939).

[2] P. Weatherill, J. Am. Ch. Soc. **52**, 1938 (1930).

$d^l$ — длина левого плеча коромысла;

$d_r$ — длина правого плеча коромысла.

Тогда

$$W_1 d_l = W_2 d_r, \quad W_2 d_l = (W_1 + w) d_r,$$

$$(W_1 - W_2) d_l = (W_2 - W_1 - w) d_r.$$

Здесь можно принять, что $d^l = dr$; тогда

$$W_1 - W_2 = W_2 - W_1 - w, \qquad W_1 = W_2 - \frac{w}{2}.$$

$w$ вычисляется по $R_1$, $R_2$ и чувствительности весов:

$$w = \frac{R_2 - R_1}{S},$$

где $S$ — чувствительность.

Поэтому

$$W_1 = W_2 - \frac{R_2 - R_1}{2S}.$$

Это выражение дает нам величину $W_1$, если $W_2$ известна или принята условно равной определенной цифре. Когда мы сравниваем разновеску 0,01′ *г* с разновеской 0,01″ *г*, принятой в качестве стандарта, мы должны сначала разновеску 0,01′ *г* поместить на левую чашку и определить $R_1$, затем обменять места разновесок и определить $R_2$. Таким образом, переходя от разновески к разновеске, находят вес каждой следующей разновески по отношению к весу предыдущих. Во избежание недоразумений каждую «неизвестную» разновеску помещают всегда на левую чашку весов.

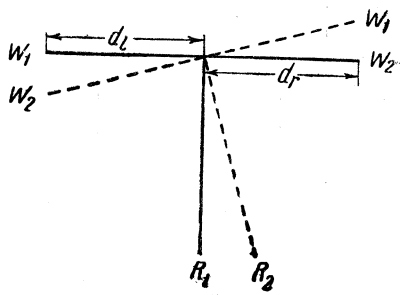



Рис. 52.

Получаемые при применении метода двойного взвешивания цифры удобно записывать так, как это сделано в табл. 33, в которой даны результаты проверки одного набора разновесок на цепочных весах.

*Пояснения к табл. 33.* ($W_1$) означает наименование разновески, которую при первом взвешивании помещали на левую чашку, ($W_2$) — наименование разновески или разновесок, которые были при этом взвешивании на правой чашке. Первая точка равновесия, полученная при сравнении, дана в графе $R_1$, вторая точка равновесия, полученная после обмена разновесок местами, приводится в графе $R_2$. Графа $S$ содержит чувствительности весов при разных нагрузках. Разность в массе двух сравниваемых разновесок приведена в следующей за ней графе; эта разность выражена формулой $\frac{R_2 - R_1}{2S}$; $W_1$ — масса разновески ($W_1$), выражаемая по отношению к массе разновески ($W_2$); эту величину находят по формуле: $W_1 = W_2 - \frac{R_2 - R_1}{2S}$, принимая, что масса разновески 0,1 *г* точно равна 0,10000 *г*. Относительные массы разновесок, рассчи-

танные по стандарту 10′ *г* = 10,00000 *г*, даны в следующей графе (как указано в предыдущем параграфе, для удобства расчета принимается, что 10′ *г* = = 10,00392 *г*). Вычисления, по которым получаются цифры этих последних граф, приведены в предыдущем параграфе. Последняя графа дает поправки в миллиграммах.

Таблица 33. *Проверка разновесок методом двойного взвешивания*

| $(W_1)$ *г* | $(W_2)$ *г* | $R_1$ *дел.* | $R_2$ *дел.* | $S$ *дел/мг* | $\frac{R_1 - R_2}{2S}$ *мг* | $W_2$ *г* | $W_1 = W_2 - \frac{R_2 - R_1}{2S}$ *г* | $W_1 (10'_2 = 10{,}00000\ г)$ *г* | Поправка *мг* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | — | — | — | — | — | — | 0,10000 | 0,10004 | —0,04 |
| 0,1 т′[1] | 0,1 | +0,2 | +0,4 | 4,0 | +0,025 | 0,10000 | 0,09997 | — | — |
| 0,2′ | 0,1<br>0,1 т | +0,75 | —0,05 | 4,0 | —0,10 | 0,19997 | 0,20007 | 0,20008 | —0,01 |
| 0,2″ | 0,2′ | —0,3 | +0,6 | 4,0 | +0,11 | 0,20007 | 0,19996 | 0,20008 | —0,12 |
| 0,5 | 0,1<br>0,2′<br>0,2″ | +0,5 | —0,3 | 4,0 | —0,10 | 0,50003 | 0,50013 | 0,50020 | —0,07 |
| 1′ | 0,1<br>0,2; 0,5<br>0,2″ | +0,8 | —0,7 | 4,0 | —0,19 | 1,00016 | 1,00035 | 1,00039 | —0,04 |
| 1″ | 1′ | 0,0 | 0,0 | 4,0 | 0,00 | 1,00035 | 1,00035 | 1,00039 | —0,04 |
| 1‴ | 1 | 0,0 | 0,0 | 4,0 | 0,00 | 1,00035 | 1,00035 | 1,00039 | —0,04 |
| 2 | 1′<br>1″ | —0,1 | 0,0 | 4,0 | +0,01 | 2,00070 | 2,00069 | 2,00078 | —0,09 |
| 5 | 1′<br>1″<br>1‴<br>2 | —0,15 | —0,4 | 4,0 | —0,03 | 5,00174 | 5,00177 | 5,00196 | —0,19 |
| 10′ | 1′;1″<br>1‴<br>2;5 | +1,0 | —2,2 | 3,9 | —0,41 | 10,00351 | **10,00392** | **10,00392** | 0,00 |
| 10″ | 10′ | —0,3 | —1,0 | 3,9 | —0,09 | 10,00392 | 10,00401 | 10,00392 | +0,09 |
| 20 | 10′<br>10″ | +0,1 | —2,4 | 3,5 | —0,36 | 20,00793 | 20,00829 | 20,00784 | +0,45 |
| 50 | Σ1′—20 | +0,4 | —1,6 | 2,7 | —0,37 | 50,01937 | 50,02010 | 50,01960 | +0,50 |

## Пользование поправками

При каждом взвешивании, производимом с набором проверенных разновесок, надо к сумме номинальных весов употребленных при взвешивании разновесок прибавлять сумму соответствующих поправок. Так, если номинальный вес предмета,

[1]* Ввиду отсутствия в обычных наборах двух разновесок по 0,1 *г* (а при работе с цепочными и апериодическими весами также и всех более мелких разновесок) проходится брать одну разновеску в 0,1 *г* из другого набора. Эта разновеска здесь обозначена 0,1 т*.

взвешенного набором разновесок табл. 33, оказался равным 7,5237 *г*, то к этой величине надо прибавить поправки: 7,5237 + + (—0,00019—0,00009—0,00007) = 7,5233 *г* (цепочка в этих цепочных весах была также проверена и оказалась правильной). При складывании поправок надо оставлять в них пять знаков после запятой, а округление до четвертого знака, т. е. до 0,1 *мг*, надо производить в полученной сумме. Добавляя к номинальному весу все поправки, мы получаем или истинный вес тела в воздухе (если одна из разновесок набора была сравнена с эталоном) или же только исправленный вес, которым можно пользоваться в тех случаях, когда требуется знать отношение масс (определяется процентное содержание компонента).

Вместо того чтобы каждый раз складывать поправки для каждой данной комбинации разновесок, можно заранее приготовить таблицу поправок. Как составляются такие таблицы, видно по табл. 34, в которую собраны поправки набора разновесок из табл. 33 при взвешивании цепочными весами.

Таблица 34 *Таблица поправок разновесок*

| *г* | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | —0,04 | —0,09 | —0,13 | —0,17 | —0,19 | —0,23 | —0,28 | —0,32 | —0,36 |
| 10 | 0,00 | —0,04 | —0,09 | —0,13 | —0,17 | —0,19 | —0,23 | —0,28 | —0,32 | —0,36 |
| 20 | +0,45 | +0,41 | +0,36 | +0,32 | +0,28 | +0,26 | +0,22 | +0,17 | +0,13 | +0,09 |
| 30 | +0,45 | +0,41 | +0,36 | +0,32 | +0,28 | +0,26 | +0,22 | +0,17 | +0,13 | +0,09 |
| 40 | +0,54 | +0,50 | +0,45 | +0,41 | +0,37 | +0,35 | +0,31 | +0,26 | +0,22 | +0,18 |
| 50 | +0,50 | +0,46 | +0,41 | +0,37 | +0,33 | +0,31 | +0,27 | +0,22 | +0,18 | +0,14 |

При пользовании такой таблицей надо помнить, что каждая сумма составляется из возможно меньшего числа разновесок и что при наличии нескольких разновесок одного значения всегда сначала берут разновеску без пометки, потом разновеску с одной пометкой, потом разновеску с двумя пометками, — так составлена эта таблица.

## Правила пользования весами

1. Весы должны находиться в отдельной комнате (а не в самой лаборатории), чтобы они были защищены от действия паров различных веществ. Окна этой комнаты должны выходить на север и температура в комнате должна быть по возможности постоянной. Весы не должны стоять у окна или вблизи радиатора. Опора для весов должна быть очень устойчивой, чтобы весы по возможности не колебались. Весы не должны подвергаться действию прямых солнечных лучей или сквозного ветра.

2. Весы должны быть установлены в горизонтальном положении по ватерпасу.

3. Когда весами не пользуются, они должны быть арретированы, чтобы не портились опорные ребра агатовых призм и ага-

товые пластинки. Дверцы шкафчика должны быть закрыты. Не следует оставлять на чашках весов разновески или другие предметы.

4. Когда разновески или взвешиваемый предмет кладут на чашки весов или снимают с них, весы должны быть арретированы. Нуль весов надо определять перед каждым взвешиванием (за исключением случая взятия навески, упоминаемого на стр. 222).

5. Взвешиваемое вещество нельзя помещать прямо на чашку весов. Все вещества взвешиваются в посуде (стаканчиках для взвешивания, тиглях, между двумя часовыми стеклами, в маленьких конических колбах емкостью 50 или 100 *мл*). При взвешивании летучих жидких и твердых веществ должны быть приняты особые меры; такие вещества взвешивают в специальных плотно закрывающихся сосудах.

6. Взвешиваемые предметы должны иметь ту же температуру, что и весы, иначе взвешивание будет очень не точным и чашки весов могут пострадать.

7. Весы нельзя перегружать. Для каждых весов имеется определенная максимальная допустимая нагрузка.

8. Весы надо держать в большой чистоте. Если какое-либо вещество просыпано на чашки весов или на дно шкафчика (что при правильной работе никогда не должно случаться), надо немедленно вымести его кисточкой из верблюжьего волоса. Никогда не следует чистить чашки какими-либо жидкостями.

9. Разновески надо брать пинцетом с костяными наконечниками, ни в коем случае не пальцами. При уравновешивании взвешиваемого предмета начинают с больших разновесок и в систематическом порядке переходят к более мелким разновескам. Следует всегда пользоваться наименьшим числом разновесок, например брать разновеску в 2 *г*, а не две разновески по 1 *г*. Если имеются несколько разновесок одного значения, надо брать сначала разновеску без пометки, потом разновеску с одной пометкой и т. д. На чашке весов разновески должны лежать в определенном порядке; мелкие разновески не следует класть друг на друга. Большие разновески надо помещать в центре чашки, чтобы чашка не качалась в стороны. Надо очень остерегаться падения разновесок на пол. При подсчитывании разновесок сначала складывают пустые места в коробке (разновески должны в коробке всегда находиться на надлежащих местах), затем складывают разновески на чашках и, наконец, для большей уверенности в том, что разновески подсчитаны правильно, их пересчитывают в третий раз, перенося каждую разновеску с чашки на ее место в коробке.

Результат взвешивания надо записывать в журнал немедленно.

10. Если что-либо в весах кажется неправильным, надо обращаться к руководителю.

## ЛИТЕРАТУРА О ВЕСАХ И ВЗВЕШИВАНИИ

* Доброхотов А., Рычажные весы, изд. 2-е, М. 1939; Рудо Н., Точное взвешивание, Л. 1945. *

Felgentraeger W., Feine Waagen, Wägungen und Gewichte. Berlin 1932.

Глава о весах в книге: Thorpe, Dictionary of Applied Chemistry, v. I, p. 587, 4th Ed., London 1937.

## *ЗАДАЧИ*

1. Предмет, помещенный на левую чашку весов, показывает вес, равный 22,4367 *г*. Если взвешиваемый предмет и разновески обменять местами, то вес предмета оказывается равным 22,4377 *г*. а) Чему равен действительный вес этого предмета? б) Каково отношение между длинами плеч коромысла? в) Предположите, что в каждом из произведенных двух взвешиваний была сделана ошибка в +0,1 *мг*; как это отразилось на конечном результате?
   *Отв.:* а) 22,4372 *г;* б) 1,00000 : 1,00002.
2. Чему равен действительный вес латунной разновески (плотность 8,4), если она на воздухе (сухом) при 20° и 760 *мм* рт. ст. весит 10,00000 *г*?
   *Отв.:* 9,99857 *г*.
3. Сколько надо взять по весу соляной кислоты плотностью 1,106, содержащей 20,04% HCl, чтобы получить 1,000 моль HCl, если взвешивание производится на воздухе при 20° и 760 *мм* рт. ст. латунными разновесками?
4. Для определения меди в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ эту соль растворяют в воде, выделяют медь электролизом и взвешивают в виде металла. Чему будет равна абсолютная ошибка определения, если взвешивания производились на воздухе в нормальных условиях (плотность $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 2,3, плотность меди 8,9)?
5. Вес некоторого предмета, взвешенного набором разновесок, описанных в табл. 32 (стр. 237) оказался равным 25,2003 *г*. Чему будет равен этот вес после внесения в него всех поправок?
6. Если действительный вес разновески в 10′ *г* из табл. 33 равен 9,99880 *г*, чему равны абсолютные поправки для разновесок в 5′, 2′ и 1′ *г*?
   *Отв.:* Для разновески в 5 *г* = —0,79 *мг*.
7. Проверка набора разновесок дала следующие результаты:

| | |
|---|---|
| 1′ *г* . . . . . | 1,00248 |
| 1″ „ . . . . . | 1,00302 |
| 1‴ „ . . . . . | 1,00256 |
| 2 „ . . . . . | 2,00391 |
| 5 „ . . . . . | 5,01238 |
| 10 „ . . . . . | 10,02468 |

Если принять, что масса разновески в 10 *г* равна 10,00000 *г*, чему будут равны поправки для всех других разновесок?

ГЛАВА XIV

# ТЕХНИКА ОБЩИХ ОПЕРАЦИЙ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Весовое определение какой-либо составной части неизвестного вещества состоит из следующих операций; отбора средней пробы исследуемого вещества, подготовки пробы к анализу, взятия навески, растворения или сплавления, выпаривания, осаждения, фильтрования, промывания осадка, прокаливания или высушивания его и взвешивания. Объемное определение включает в себя большинство этих процессов и сверх того еще точные измерения объемов различных жидкостей. Изложение методики измерения объемов жидкостей мы оставляем до соответствующих глав объемного анализа, здесь же рассмотрим подробнее, как выполняются перечисленные выше операции. Мы будем разбирать их главным образом с чисто технической стороны, приводя теоретические обоснования только тогда, когда в этом встретится надобность.

Количественный анализ является в такой же мере искусством, как и наукой. Некоторые люди от природы имеют талант в этой области, но каждый может добиться, чтобы удовлетворительно производить обычные аналитические определения, если он будет прилежно работать и вдумчиво разберется в приемах, какими выполняются отдельные операции анализа. Вначале неизбежны, конечно, ошибки, но каждый должен стараться не повторять их и постоянно совершенствовать технику своей работы.

*Учащиеся должны внимательно прочитать эту главу перед началом лабораторной работы и часто возвращаться к ней во время своих первых анализов.*

## Общие замечания о лабораторной работе

Количественный анализ требует очень большого внимания со стороны работника к мелочам, к деталям отдельных процессов.

Лабораторный стол и стоящие на нем приборы должны быть в идеальном порядке и чистоте. Все стеклянные сосуды перед употреблением надо хорошо промыть дестиллированной водой. Внутри них не должно быть жира. Вода должна смачивать всю внутреннюю поверхность сосуда, а не оставаться каплями на от-

дельных местах [1]. Внешняя поверхность сосуда должна быть насухо вытерта чистым полотенцем, но внутренней поверхности ни в коем случае нельзя касаться полотенцем — ее почти всегда можно оставлять мокрой. После использования лабораторную посуду надо немедленно мыть и ставить на место.

Во время анализа стаканы, колбы, чашки и т. п. должны быть прикрыты, чтобы в них не попала пыль или ржавчина с железных штативов. Все сосуды, содержащие твердые или жидкие вещества, надо пронумеровать или как-нибудь иначе пометить [2], чтобы их нельзя было в дальнейшем перепутать. Все наблюдения во время анализа надо немедленно заносить в лабораторный журнал (см. стр. 246).

Налет аммонийных солей с реактивных склянок снимают чистой влажной тканью, обращая особое внимание на горлышки этих склянок. На склянки с жидкими реактивами для защиты от налета аммонийных солей можно надевать маленькие стаканчики, если нет специальных колпачков (стр. 182).

При работе в лаборатории количественного анализа можно не носить лабораторного халата. «Если аналитик таков, что он может пролить кислоту на свою одежду, то он тем более способен потерять часть анализируемого им раствора». (Вашингтон).

Несколько слов надо сказать о мерах предосторожности, необходимых при работе с опасными для жизни и для здоровья работника веществами. Все операции с сероводородом, синильной кислотой, бромом и другими ядовитыми газами и жидкостями надо всегда производить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Работы, связанные с такими веществами, как ртуть и ее соединения, соединения мышьяка и щавелевая кислота, должны также происходить под тягой. Плавиковая кислота может причинить очень серьезные ожоги и с ней надо обращаться с большой осторожностью; кроме того, пары ее ядовиты. Все сильные кислоты надо выпаривать в вытяжном шкафу. Хлорную кислоту нельзя нагревать в соприкосновении с органическими веществами (может произойти взрыв) [3]. Очень

---

[1] Для очистки стеклянной посуды от жира служит смесь 15 *г* тонко измельченного бихромата калия или натрия с 500 *мл* концентрированной $H_2SO_4$. Смесь сохраняют в склянке, закрытой пробкой. Очищаемый от жира сосуд сначала обмывают этой жидкостью так, чтобы она с каждой стенкой сосуда соприкасалась по крайней мере несколько минут; затем сливают жидкость обратно в склянку, где она хранилась, а сосуд прополаскивают вначале водопроводной водой, потом дестиллированной. Не следует забывать о сильном разъедающем действии этой смеси; капли ее не должны попадать на стол, руки или одежду.

[2] Надписи на стаканах и чашках можно делать карандашом на специально для этого вытравленных местах (матовые кружочки). Вообще по стеклу можно писать восковыми карандашами. На фарфоровых тиглях надписи делают железосодержащими чернилами (лучше всего ставить цифры на непокрытом глазурью дне каждого тигля); тигли затем прокаливают и взвешивают.

[3] Спиртовые растворы никогда не следует нагревать с хлорной кислотой или перхлоратами. См.: E. Deiss, Z. anal. Ch. **107**, 8 (1936).

опасным могут оказаться кусочки воска от бутылей с HF. При отмеривании ядовитых или едких жидкостей надо пользоваться мерным цилиндром, а не пипеткой или же ставить между пипеткой и ртом специальный предохранитель.

Прежде чем приступить к работе, надо внимательно прочитать ход анализа и убедиться в полном понимании всех его деталей. Затем надо получить все требуемые реактивы и посуду, мысленно составить план работы. Работу надо организовать так, чтобы можно было в нужный момент прервать ее. Не следует, например, приступать к фильтрованию, если в тот же день нельзя успеть промыть осадок. Осаждение удобно делать к концу лабораторного дня, чтобы раствор с выпавшим осадком можно было оставить на ночь перед фильтрованием. Продолжительные выпаривания также следует по возможности переносить на ночь (* что, конечно, требует непрерывно действующих паровых бань *). При работе в аналитической лаборатории не должно быть никаких потерь времени; если одно определение задерживается, надо сейчас же начинать второе. В то время, например, когда тигли охлаждаются в эксикаторе, можно брать навески для нового анализа; когда идет прокаливание тигля, можно производить фильтрование и т. д. Никогда не следует спешить при выполнении той или иной операции; спешка приводит к еще большей потере времени, так как анализ, который делают в спешке, обычно приходится начинать сначала. Если в анализе сделана какая-либо ошибка или произошла потеря вещества, то анализ надо немедленно прекратить (даже если эта ошибка, повидимому, не должна серьезно отразиться на результатах анализа) и повторить все сначала.

О некоторых обычно встречающихся ошибках см. на стр. 282.

### Лабораторный журнал

Все данные анализа должны немедленно заноситься в лабораторный журнал. Привычку производить запись на отдельных листах бумаги следует изжить. Каждое определение надо записывать в журнале в определенном порядке, ничего не пропуская.

Должны быть отмечены: происхождение пробы, дата или даты анализа, определяемые составные части, метод анализа (достаточно сослаться на соответствующее место в книге или статье), величина навески, вес прокаленного или высушенного осадка при весовом анализе, объемы титрованных растворов, их концентрации и температуры при объемном анализе, вычисления результатов.

При прокаливании вещества до постоянного веса надо записывать результаты каждого взвешивания.

Приводим форму записи анализа в учебной лаборатории.

Дата окончания анализа
16 Января 1948 г.

*Задача № 2*

Анализ *растворимого хлорида*

Определение *хлора*

Взятие навесок

| | Определение I | Определение II |
|---|---|---|
| Наблюдаемый вес стаканчика для взвешивания + вещество . . . . | *10,7481 г* | *10,5370 г* |
| Наблюдаемый вес стаканчика для взвешивания . . . . . | — *10,5370 „* | — *10,3378 „* |
| Наблюдаемый вес вещества . . . . | *0,2111 г* | *0,1902 г* |
| Поправка . . . . . | — *0,0001 „* | — *0,0002 „* |
| Действительный вес вещества . . . | *0,2110 г* | *0,1990 г* |

Взвешивание прокаленных осадков

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | (4) | | (4) | |
| | (3) | *17,8453 г* | (3) | |
| | (2) | *17,8453 „* | (2) | *17,4063 г* |
| Наблюдаемый вес тигля с осадком . . | (1) | *17,8456 „* | (1) | *17,4064 „* |
| „ „ „ без осадка . . | | *17,4002 „* | | *16,9862 „* |
| „ „ прокаленного осадка | | *0,4451* | | *0,4201 г* |
| Поправка . . . . . | | *0,0000* | | *0,0000 „* |
| Действительный вес AgCl . . . . . | | *0,4451 г* | | *0,4201 г* |

Результаты. Определение I — Cl = *52,19*%, Определение II — Cl = *52,23*%
Среднее = *52,21*% Cl

Примечание. *Определение сделано по указаниям, данным на стр.* (такой-то) *учебника. Проба воздушно-сухая. Анализ начат 15 янв., окончен 16 янв.*

Вычисления

Химический фактор: $\frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}} = 0{,}2474$

Определение I

$$\frac{0{,}2474 \cdot 0{,}4451 \cdot 100}{0{,}2110} = 52{,}19$$

$\lg 0{,}2474 = \bar{1}{,}3934$
$\lg 0{,}4451 = \bar{1}{,}6485$
$\lg \quad 100 = 2$
$\bar{1}{,}0419$
$\lg 0{,}2110 = \bar{1}{,}3243$
$\bar{1}{,}7176 \ldots\ldots\ldots 52{,}19$

Определение II

$$\frac{0{,}2474 \cdot 0{,}4201 \cdot 100}{0{,}1990} = 52{,}23$$

$\lg 0{,}2474 = \bar{1}{,}3934$
$\lg 0{,}4201 = \bar{1}{,}6234$
$\lg \quad 100 = 2$
$\bar{1}{,}0168$
$\lg 0{,}1990 = \bar{1}{,}2989$
$\bar{1}{,}7179 \ldots\ldots\ldots 52{,}23$

## Отбор средней пробы

Известное положение, что цепь никогда не бывает крепче своего самого слабого звена, вполне приложимо и к отдельным операциям количественного анализа. Самая тщательная работа лучшего аналитика будет потеряна, если проба, взятая для анализа от большого количества вещества, не будет точно отражать его состав.

При подготовке пробы для анализа мы встречаемся с двумя диаметрально противоположными случаями:

1. Надо найти количественный состав вещества в его чистом состоянии. В этом случае вещество сначала стараются получить в возможно более чистой форме перекристаллизацией или другими методами и потом лишь приступают к анализу.

При анализе минерала поступают подобным же образом, т. е. сначала отделяют его от всех других минералов, вместе с которыми он встречается в природе.

2. Надо найти средний состав большой массы какого-либо вещества. С этим случаем чаще всего приходится иметь дело как при анализе природных материалов, например руд, так и при анализе продуктов производства. Все такие вещества обычно не гомогенны. Руда является смесью нескольких минералов, часть которых промышленной ценности не представляет; состав сплава может быть различным в различных местах вследствие явления ликвации и т. д. Во всех этих случаях нужно, чтобы малое количество вещества, которое отвешивает аналитик, имело тот же средний состав, что и большое количество вещества, от которого оно было взято.

Мы не имеем возможности в этой книге подробно описывать, как отбирают средние пробы от различных неоднородных веществ; укажем лишь кратко на основные принципы отбора и сошлемся на труды, в которых учащиеся смогут получить на этот счет более подробную информацию[1]. При исследовании руд или угля составляют первичную пробу материала в несколько сот или даже тысяч фунтов, соединяя многочисленные маленькие порции его, собранные в разных местах. Размер каждой порции и число их зависит от многих факторов: степени неоднородности материала, величины частиц, размера конечной пробы, поступающей в анализ, и т. п. Первичная проба затем измельчается, перемешивается и разделяется на части; одну из этих частей снова измельчают, перемешивают, делят, и так продолжают до получения лабораторной пробы, весящей от 25 *г* до 1 *кг* или более. Лабораторную пробу сохраняют в плотно закупоривающейся банке. Эта проба должна полу-

[1] См., например: W. Scott, Standard Methods of Chemical Analysis, v II, p. I. См. также: Гиллебранд, Ленделль loc. cit., стр. 68.

читься уже хорошо измельченной, хотя иногда ее приходится еще тоньше измельчать перед анализом, растирая в агатовой ступке, как будет описано в следующем параграфе.

Для измельчения в агатовой ступке можно брать небольшую часть лабораторной пробы, но тогда всю пробу надо хорошо перемешать, взять небольшие количества из различных ее частей и эти маленькие порции соединить. (Приготовление средней пробы горных пород см. в гл. XLV.)

Взятие пробы металлов и сплавов таким способом невозможно, так как их нельзя измельчить в порошок. Пробу в этом случае берут в виде стружек или опилок особыми методами, которых мы здесь обсуждать не будем [1]. Отметим лишь, что главными источниками ошибок при отборе пробы являются неоднородность металла, связанная с сегрегацией, и распыление его, которое может привести к потере мелких частиц пробы, имеющих состав другой, по сравнению со всей остальной массой (например, потеря частиц графита при измельчении чугуна).

### Измельчение в агатовой ступке

Для того чтобы твердое вещество легко растворилось в жидкости, особенно в расплавленном флюсе, оно должно быть в виде очень тонкого порошка. Такой порошок получают истиранием лабораторной пробы в агатовой ступке. Очень небольшое количество пробы, доведенное уже при отборе ее до порошка примерно в 100 меш, переносят в агатовую ступку и растирают круговым движением агатового пестика. Неизмельченные частицы, скопляющиеся в верхних частях внутренней поверхности ступки, сталкивают пестиком вниз и продолжают истирать, пока все не превратится в очень тонкий порошок. Никогда не следует разбивать крупные частицы вещества ударами пестика, так как при этом от пестика могут отлететь кусочки агата. Даже сама ступка может при этом расколоться, так как агат — вещество сравнительно хрупкое. Когда первая порция пробы будет в достаточной степени измельчена, ее переносят в стаканчик для взвешивания или (если надо получить большое количество тонкого порошка) высыпают на глянцевую бумагу [2], покрывают перевернутым сухим стаканом и приступают к измельчению новой порции вещества. Растирание не должно продолжаться дольше, чем это нужно, по причинам, которые мы приведем ниже. Растертые порции соединяют вместе и хорошо перемешивают. На листе глянцевой бумаги это очень легко сделать, поднимая один конец ее за другим и заставляя, таким образом, порошок много раз перекаты-

---

[1] Взятие пробы для анализа от различных черных металлов см. в книге Г. Лендель, Дж. Гофман, Г. Брайт. Анализ черных металлов, М. 1934.

[2] Здесь иногда бывает полезным просеивание полученного порошка через соответствующее сито. (стр. 766).

ваться с места на место. Надо очень остерегаться при этом поднятия пыли. Перемешанное таким образом вещество переносят в баночку с притертой пробкой.

**Влияние степени измельчения на состав пробы.** При очень продолжительном растирании пробы состав ее в некоторых случаях может заметно измениться.

1. Если вещество очень твердое, может произойти значительное истирание агата ступки и пестика, вследствие чего увеличится в веществе содержание кремнекислоты [1]. Обычно, однако, этот источник ошибок серьезного значения не имеет.

2. Может измениться содержание влаги в веществе. Чем тоньше измельчено вещество, тем больше будет количество адсорбированной (гигроскопической) влаги, которое оно может удержать своей поверхностью (стр. 144) [2]. Количество введенной таким образом влаги нельзя определить высушиванием вещества при 100—110°, так как адсорбированная вода при таких низких температурах может полностью не удалиться.

Вещества, содержащие кристаллизационную воду, могут потерять ее в большей или меньшей степени во время измельчения благодаря действию выделяющегося при измельчении тепла. Хорошо, например, известно частичное обезвоживание гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ при продолжительном его растирании [3]. Кроме того, вода, которая механически удерживалась в кристаллах в виде включений (вакуол), будет потеряна при измельчении этих кристаллов, так как вакуолы раскроются и жидкость из них испарится.

3. Может произойти изменение химического состава пробы. Например, двухвалентное железо может окислиться до трехвалентного [4], и очень важное определение закисного железа в горных породах может дать совершенно неверные результаты [5]. Кальцит $CaCO_3$ при тонком измельчении может потерять небольшое количество $CO_2$.

Из всех перечисленных фактов следует, что вещества надо измельчать не тоньше, чем это действительно нужно. Требуемая степень измельчения зависит от характера вещества, избранного метода его разложения и т. д.; аналитик должен сам уметь разобраться в этом в каждом отдельном случае.

О применении «алмазных» ступок (* ступок Абиха или Платтнера *) см. на стр. 766.

---

[1] W. Hempel., Z. angew. Ch. **14**, 843 (1901).

[2] Гиллебранд, Г. Лендель. loc. cit., стр. 716.

[3] W. Hillebrand, J. Am. Ch. Soc. **30**, 1120 (1908).

[4] R. Mauzelius, Sveriges geol. Undersökning. Årsbok, 1, № 3, 1907. В. Гиллебранд, Химия силикатов, стр. 198. Л. 1929; В. Гиллебранд, Г. Лендель, loc. cit., стр. 716 и 815.

[5] Это окисление можно частично предупредить, измельчая вещество под спиртом (Гиллебранд).

## Высушивание пробы

Аналитику часто ставится задачей: определить, какой состав имеет проба в том виде, в каком она была ему дана. Но содержание воды в пробе может измениться со временем, а изменение процентного содержания воды естественно отражается и на числах, выражающих процентное содержание всех остальных компонентов пробы. При получении пробы надо поэтому сейчас же отделить ее часть и определить содержание в ней влаги, высушивая ее при 105—110°. Определение остальных компонентов можно производить в оставшейся пробе после растирания ее в ступке и высушивания при той же температуре. Определив процентный состав различных компонентов пробы в таком сухом веществе и зная содержание воды в пробе, легко пересчитать все найденные цифры на первоначальное влажное вещество [1].

Во многих случаях для анализа берут навеску воздушно-сухого вещества и все найденные результаты пересчитывают на воздушно-сухое вещество [2]. Этот метод можно применить при анализе мало гигроскопичных веществ или при определении таких компонентов пробы, которые присутствуют в ней в очень малых количествах, когда небольшие колебания в содержании воды не отражаются на получаемых результатах. Металлы, например, и сплавы всегда взвешиваются в воздушно-сухом состоянии. Главное возражение, которое можно сделать против пользования воздушно-сухими пробами, состоит в возможности колебаний в процентном содержании в них воды. Эти колебания происходят от изменений во влажности атмосферы (см., например, замечательный случай с крахмалом, описанный на стр. 146) и от измельчения. Может случиться, что результаты, получаемые при анализе одного вещества различными аналитиками, находящимися в разных местах, или одним и тем же аналитиком в разное время, будут отличаться друг от друга из-за изменения в содержании воды. Поэтому в некоторых случаях надо высушивать вещество при определенной, условно выбранной температуре и приводить все результаты к этому «абсолютно сухому» веществу. Принято высушивать большинство веществ при 105—110°. Следует помнить, что высушенное таким образом вещество в действительности не всегда будет абсолютно сухим; оно может удержать в себе часть неконституционной воды (стр. 148), но этот метод все же хорош тем, что дает вещество, в котором содержание воды всегда постоянно. Если при 105—110° нельзя добиться постоянного веса вещества, высушивают при более высокой температуре. Записывая результаты, надо всегда отмечать температуру высуши-

[1] О возможных ошибках при таком пересчете см. на стр. 146.

[2] Во всех определениях, которые мы приводим в этой книге, надо брать воздушно-сухие пробы, если не даны другие указания.

вания. При высушивании надо считаться с возможностью изменений в составе вещества при его нагревании (потеря кристаллизационной воды, окисление и т. д.).

Даже в тех случаях, когда результаты анализа должны быть даны в расчете на абсолютно сухое вещество, часто удобнее брать для анализа навески не абсолютно сухого, а воздушно-сухого вещества, затем в отдельной навеске определять влагу в воздушно-сухом веществе и по полученной цифре пересчитывать все найденные результаты на абсолютно сухое вещество. Такой путь следует рекомендовать при анализе веществ, заметно гигроскопичных в сухом состоянии, когда очень трудно взять навеску абсолютно сухого вещества так, чтобы оно не поглотило влаги из воздуха. Однако в тех случаях, когда для анализа надо брать всего 1—2 навески вещества и определения гигроскопической влаги не требуется, проще поступать следующим образом: поместить в бюксы небольшие количества вещества примерно столько, сколько надо взять для анализа, затем нагреть эти бюксы до постоянного веса (если можно — оставить на ночь) при температуре в 105—110°, закрыть крышками, охладить в эксикаторе и взвесить, как описано в следующем параграфе.

Перед взвешиванием надо предварительно удалить из пробы все посторонние вещества, случайно в нее попавшие: кусочки пробки, бумаги, дерева, стекла, масло (при анализе металлов), кусочки стали (при анализе цветных сплавов) и т. д.

### Взятие навески пробы

Основные приемы взвешивания различных тел мы уже описали в предыдущей главе.

**Отвешивание по разности.** Это — метод, которым следовало бы всегда пользоваться при взятии пробы для анализа. Вкратце он состоит в следующем. В бюкс (рис. 53), закрывающийся притертой стеклянной пробкой, помещают достаточное количество пробы (чтобы его хватило на несколько навесок), после чего бюкс взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 *мг*. Затем вынимают бюкс из шкафчика весов чистыми сухими пальцами [1] и, держа его над сосудом, куда хотят высыпать пробу, снимают с него крышку. Крышку держат левой рукой, бюкс —

[1] Вряд ли необходимо брать бюкс в руки с помощью ткани или бумаги, если только не требуется точность, превышающая 0,1 *мг*. Надо только, чтобы пальцы были чистыми и сухими, и не следует держать бюкс слишком долго в руках, чтобы не нагреть его. Так, было найдено, что бюкс емкостью 15 *мл* потерял в весе 0,1 *мг* после того, как его держали 20 сек. между большим и двумя другими пальцами (температура воздуха в комнате 25°, бюкс был неплотно прикрыт пробкой). При выполнении, однако, особо точной работы никогда не следует брать бюкс непосредственно руками: жир и влага, переходя на стекла с пальцев рук, увеличивают его наблюдаемый вес, повышение температуры может заметно понизить этот вес. Последнее приводит обычно к большей ошибке.

правой. Затем высыпают из бюкса требуемое количество вещества (определяют приблизительно, на глаз), нагибая бюкс и слегка вращая его пальцами. Надо остерегаться, чтобы при этом не поднялась пыль. Возвращают бюкс в первоначальное положение, продолжая держать его над сосудом, и, слегка вращая, постукивают о него пальцем, чтобы приставшие к стенкам частицы упали на дно. Если на самом краю бюкса были частицы вещества, то они упадут при этом в тот сосуд, куда высыпали главную часть пробы. Закрывая теперь бюкс крышкой, надо следить за тем, чтобы не выдуть при этом частицы порошка, которые все еще могут быть на притертой поверхности бюкса. После этого бюкс взвешивают второй раз. Разность между результатами обоих взвешиваний показывает вес взятого для анализа вещества.

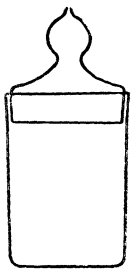


Рис. 53. Бюкс (стаканчик для взвешивания).

Вес бюкса записывают в лабораторный журнал немедленно по окончании каждого взвешивания.

Сколько вещества надо высыпать из бюкса, чтобы оно имело требуемый вес, — это скоро познается по опыту. Начинающий должен сначала отсыпать меньше порошка, чем ему кажется нужным, затем взвесить бюкс и, если надо, прибавить еще немного вещества. Если из бюкса высыпали слишком много вещества, ни в коем случае не следует переносить часть его обратно; в этом случае надо вымыть снова сосуд, в который переносилась проба, и взять новую навеску.

Этот метод взятия навески неприменим, когда надо точно отвешивать предписанное количество вещества; в действительности такие случаи чрезвычайно редки. Если в ходе анализа указана, например, навеска 0,3 *г*, то мы можем отвесить любое количество вещества в пределах от 0,25 до 0,35 *г*. При этом взвешивание надо, конечно, производить с точностью до 0,1 *мг*. Если количество вещества, которое надо отвесить, должно быть очень близким к определенной заданной величине, можно поступить так: в пустой бюкс, вес которого приблизительно известен, всыпать вещество постепенно, маленькими порциями, пока бюкс не будет весить примерно столько, сколько это требуется, затем найти точный вес бюкса с веществом, высыпать все вещество из бюкса в стакан или колбу и точно так же взвесить пустой бюкс вместе с крупинками порошка, которые могли пристать к его стенкам [1].

[1] На правую чашку весов при этих взвешиваниях можно поставить тару: такой же бюкс, но более легкий, внутри которого находится песок или порошок металла. Вес тары должен быть очень близким к весу пустого бюкса, служащего для взятия навески (разность должна быть в пределах десятых долей миллиграмма). Отвешивание пробы при пользовании такой тарой значительно облегчается, и, кроме того, уменьшается изнашивание разновесок.

При взятии навески воздушно-сухого вещества не требуется особых мер предосторожности, чтобы избежать ошибок, связанных с гигроскопичностью этого вещества. Но если анализируют вещество, высушенное при 105° или более высокой температуре, то нельзя брать навески из одного и того же бюкса. Гигроскопичные вещества поглощают влагу из воздуха особенно быстро в первые минуты, когда открывают крышку бюкса. При анализе таких веществ надо высушивать, как мы уже говорили, в бюксах отдельные порции пробы, закрывать бюксы крышками, охлаждать их в эксикаторе, взвешивать, высыпать их содержимое и снова взвешивать бюксы уже пустыми.

Жидкости нельзя взвешивать в открытых сосудах, так как они при этом испаряются. Их отвешивают в специальных бюксах (содержащих внутри пришлифованную пипетку с краном). Жидкости можно также отвешивать методом добавления, вводя их маленькими порциями в бюксы с хорошо притертыми пробками. Летучие жидкости, пары которых разъедают металл, надо отвешивать с очень большой осторожностью, чтобы не испортить весы.

**Отвешивание добавлением.** Иногда удобно отвешивать пробу постепенным добавлением вещества в пустой сосуд. Сосуд этот сначала точно уравновешивают на весах, затем ставят на правую чашку весов разновеску, соответственно величине требуемой навески, а в сосуд, находящийся на левой чашке весов, всыпают маленькими порциями пробу, пока весы снова не придут к равновесию. Применяющийся в этом методе сосуд для взвешивания должен быть легким и не иметь большой поверхности, открытой воздействию извне, чтобы свести к минимуму изменения в весе сосуда, происходящие от адсорбции им влаги во время взвешивания, электризации и т. д. Нельзя, например, брать навеску пробы в конической колбе емкостью 250 *мл*, если требуется точность взвешивания до 0,1 *мг*.

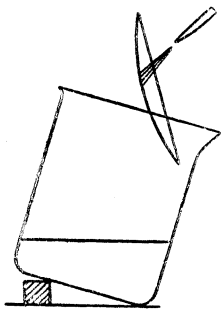


Рис. 54. Количественное перенесение осадка с часового стекла в стакан.

Этот метод взятия навески мало пригоден, если пробу обрабатывают затем кислотами в стакане или колбе; его можно применять для отвешивания пробы в тигле перед сплавлением. Пользуются этим методом и для отвешивания относительно больших количеств вещества, например при приготовлении титрованных растворов в объемном анализе (стр. 457). В последнем случае отвешивание вещества производят на часовом стекле. Сначала уравновешивают это стекло на весах разновесками или лучше другим часовым стеклом, имеющим приблизительно тот же вес; затем снимают стекло с весов, помещают его на лист бумаги (вне шкафчика весов), насыпают на него бо́льшую часть отвешиваемого веще-

ства и снова ставят на левую чашку весов, поместив на правую чашку требуемые разновески.

Дальнейшее уравновешивание можно производить, не снимая стекла с чашки весов, но следя за тем, чтобы не уронить крупинки вещества внутри шкафчика. Если взятая порция вещества оказалась слишком легкой, берут шпателем еще немного вещества и ссыпают его маленькими порциями в центр часового стекла, слегка ударяя о шпатель пальцем руки. Коромысло и чашки весов могут быть это время свободными (не арретированными). Если левая чашка весов перевешивает, то арретируют весы, высыпают обратно на бумагу то вещество, которое осталось на шпателе, берут шпателем осторожно немного вещества с часового стекла, так чтобы вес его стал несколько меньшим, чем нужно, опускают арретир и снова осторожно, очень маленькими порциями, ссыпают вещество со шпателя на стекло. Так можно отвесить требуемое количество вещества с точностью до 0,1 *мг*. Само собою разумеется, что вещества гигроскопичные, или теряющие на воздухе кристаллизационную воду, или летучие, нельзя отвешивать таким способом.

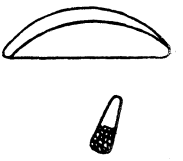


Рис. 55. Совок для взвешивания и тара для него.

Когда вещество отвешено, его надо перенести с часового стекла в сосуд, в котором оно будет растворяться. Лучше всего растворение вести в стакане[1], диаметр которого не меньше диаметра часового стекла. Стекло наклоняют над стаканом так, чтобы находящееся на нем вещество сползло вниз в стакан, не подымая при этом пыли (иногда следует предварительно смачивать вещество водой). Оставшиеся на стекле частицы смывают струей воды из промывалки. При этом стакан ставят так, чтобы стекающая со стекла вода лилась по стенке стакана, а не капала прямо в середину, поднимая брызги (рис. 54). Применение кисточки для выметания приставших к часовому стеклу частиц мы не рекомендуем.

Если вещество должно быть перенесено в узкогорлый сосуд, его очень удобно отвешивать в специальном совке (рис. 55), для которого подобрана соответствующая тара.

### Факторные веса

В качестве навески вещества для анализа можно брать такое количество его (заранее вычисленное), чтобы вес прокаленного осадка в *мг* (в конце определения) или количество *мл*

[1] Если хотят перенести вещество в мерную колбу, то вставляют в последнюю большую сухую воронку с короткой и широкой трубкой и переносят вещество с часового стекла в эту воронку таким же способом, как и в стакан. Если кристаллы вещества настолько крупны, что они не пройдут через трубку воронки, или если вещество очень медленно растворяется, то растворить его надо в стакане, а потом перенести полученный раствор в мерную колбу.

раствора, расходуемого на конечное титрование, выражали процентное содержание определяемого компонента. Этот вес называется факторным весом (факторной навеской). При пользовании такими факторными навесками отпадают все вычисления результатов анализа, сохраняется обычно затрачиваемое на эти вычисления время и уничтожается связанный с вычислениями источник ошибок. С другой стороны, время, которое надо потратить на точное отвешивание определенного количества вещества, может оказаться бóльшим, чем время, требуемое на расчеты, и польза в применении факторной навески будет очень сомнительной. Факторными навесками нельзя пользоваться, если вещество быстро меняет свой вес на воздухе и если оно очень тонко измельчено. Обычно факторными навесками пользуются аналитики заводских лабораторий. О целесообразности их применения надо судить в каждом отдельном случае в зависимости от условий. Определенно можно только сказать, что в тех случаях, когда взвешивания надо производить с точностью до 0,1 *мг*, применение факторных навесок не имеет никаких преимуществ перед обычными методами.

### Точность взвешивания [1]

Взвешивать с точностью, значительно превышающей ту, которую дают другие процессы, встречающиеся при выполнении анализа, — пустая трата времени. Поскольку результат анализа выражается всегда в процентах к навеске, поскольку при определении того десятичного знака, до которого надо производить взвешивание, мы должны принять в расчет как величину навески, так и процентное содержание в ней искомого компонента. Следующее выражение, показывает величину ошибки, выраженную в абсолютных процентах определяемой составной части, получающейся при определенной ошибке во взвешивании пробы:

$$\text{Ошибка в процентном содержании определяемой составной части} = \frac{\text{Ошибка при взвешивании пробы } (г)}{\text{Вес пробы } (г)} \times \text{Процентное содержание определяемой составной части}$$

Если, например, навеска в 1 *г* стали, содержащей 1,0% марганца, была взята [2] с точностью до 0,2 *мг*, то максимальная ошибка в найденном процентном содержании марганца, происходящая от ошибки при взятии навески, не может превышать $\frac{0{,}0002}{1{,}0} \cdot 1{,}0 = \pm 0{,}0002$ абсолютных процента. Все остальные операции, производимые при определении марганца, не могут быть сделаны с такой точностью, чтобы конечный результат отли-

[1] См. гл. XV, стр. 311.

[2] Предполагается, что ошибка каждого из двух взвешиваний, необходимых для взятия навески, не превышает 0,1 *мг*.

чался от истинного содержания марганца только на 0,0002%. Следовательно, брать навеску стали в 1 *г*, отвешивая ее с точностью до 0,1 *мг*, — совершенно ненужное осложнение работы. Если каждое из двух взвешиваний при взятии навески будет производиться с точностью до 0,5 *мг*, что даст возможную ошибку в навеске в пределах ± 1,0 *мг*, то и тогда максимальная ошибка в найденном процентном содержании марганца будет равна только 0,001%. Это точность, к которой можно стремиться в работе, но достичь которой очень нелегко.

С другой стороны, при отвешивании 0,5 *г* пробы железной руды, содержащей 90% $Fe_2O_3$, каждое взвешивание надо обязательно производить с точностью до 0,1 *мг*, чтобы ошибка от взвешивания не дала ошибки в конечном результате, превышающей 0,1% (величина ошибки, какую дают другие стадии анализа при обыкновенной, но тщательной работе).

Следует обратить внимание на то, что величину навески нельзя сильно увеличивать для повышения точности. Величина навески зависит от объема осадка, выделяемого при весовом определении, от объема титрующего раствора, расходуемого при титровании (если определение заканчивается объемным путем), и, наконец, от объема жидкости, который будет перед осаждением, после того как навеску разбавят до концентрации, требуемой при данном определении.

## Разложение пробы

Взятую навеску пробы разлагают различными методами в зависимости от свойств пробы и от того, какую именно составную часть надо в ней определить. Если анализируется совершенно неизвестное вещество, то в выборе правильного метода разложения пробы большую помощь оказывает предварительно сделанный качественный анализ исследуемого вещества.

Во всех случаях надо стремиться к тому, чтобы при разложении разнородной, гетерогенной пробы были разложены все ее составные части. Нельзя для разложения применять такие реактивы, при действии которых может улетучиться определяемый компонент, или реактивы, которые могут помешать дальнейшим определениям в растворе. При определении серы в стали нельзя, например растворить последнюю в HCl, так как сера улетит во время растворения в виде $H_2S$; в этом случае надо растворение производить так, чтобы одновременно происходило окисление серы.

О том, как надо разлагать навески различных веществ, учащиеся прочтут в соответствующих главах этой книги, посвященных анализу этих веществ. Здесь мы скажем только несколько слов о наиболее распространенном виде разложения пробы: растворении ее в воде или кислотах. Если определение производится весовым методом, то обычно навеску пробы переносят для разложения в стакан и сейчас же покрывают стакан

часовым стеклом подходящего размера, выпуклой стороной стекла внутрь стакана. Затем осторожно прибавляют растворитель, заставляя его течь по стеклянной палочке, нижний конец которой прикасается к внутренней стенке стакана, чтобы избежать, таким образом, разбрызгивания раствора; часовое стекло надо на это время снять. Если прибавляемая жидкость вызывает выделение газов (например, при обработке кислотами карбонатов или металлов), то стакан должен быть все время покрыт стеклом. В этом случае реактив добавляют через маленькую воронку с согнутой трубкой (рис. 56), вставляя ее под часовое стекло у носика стакана, или же при помощи пипетки, кончик которой также подводят под стекло у носика стакана. Во время добавления реактива стеклянная палочка не должна быть внутри стакана, чтобы открытое пространство между часовым стеклом и стаканом было возможно меньшим. Все эти предосторожности необходимы потому, что пузырьки выделяющегося газа, поднимаясь с поверхности жидкости, увлекают за собой мелкие брызги, которые могли бы вылететь из стакана, если бы они не удерживались часовым стеклом. Если реакция вещества с прибавляемым реактивом может оказаться очень бурной, то для ослабления ее приливают сначала в стакан воду. Когда выделение газа прекратится, стекло снимают и обмывают над стаканом его внутреннюю поверхность струей воды из промывалки, стараясь, чтобы вода при этом не попадала прямо в стакан, минуя часовое стекло.

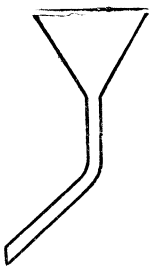


Рис. 56. Воронка с согнутой трубкой.

Растворение пробы может быть ускорено перемешиванием жидкости или нагреванием ее. Кипения жидкости надо избегать за исключением тех редких случаев, когда оно действительно необходимо (если надо, например, удалить из раствора растворенные в нем газы). Безопаснее всего кипятить жидкости в конических колбах, в горлышки которых во избежание потерь вставлены маленькие воронки.

## Сплавление

Вещества, которые нельзя перевести в раствор обработкой кислотами, разлагают сплавлением с подходящими реактивами. Все плавни или флюсы (так называются реактивы, применяющиеся при сплавлениях) можно разделить на кислые, основные, окислительные и восстановительные. Вещество, имеющее кислотные свойства, разлагают сплавлением с основными флюсами и наоборот. Так, окись железа, окись алюминия и т. п. сплавляют с пиросульфатом калия $K_2SO_4 \cdot SO_3$; неразлагаемые кислотами силикаты сплавляют с $Na_2CO_3$ или NaOH и т. д. Окись алюминия, будучи амфотерной, может быть также разло-

жена сплавлением с NaOH. Устойчивый в отношении кислот и обычных флюсов минерал хромит $FeO \cdot Cr_2O_3$ поддается действию расплавленной $Na_2O_2$, которая окисляет трехвалентный хром до шестивалентного.

Можно дать здесь лишь несколько общих указаний о том, как надо производить подобные сплавления. Прежде всего, сплавление может оказаться удачным только тогда, когда проба тщательно измельчена перед сплавлением в агатовой ступке до очень тонкого порошка и затем тщательно перемешана с флюсом. Смешение пробы с флюсом можно в большинстве случаев производить в тигле с помощью короткой палочки, как описано на стр. 423. Материал, из которого сделан тигель, должен соответствовать применяемому флюсу. Платиновыми тиглями можно пользоваться при сплавлении с карбонатом натрия или пиросульфатом калия (но не при сплавлениях с $Na_2O_2$ или NaOH). Для сплавления с NaOH берут тигли из никеля, серебра или золота. При сплавлении с $Na_2O_2$ пользуются тиглями из никеля или железа. Тигель должен быть наполнен смесью пробы и флюса не больше чем на половину объема; во все время сплавления он должен быть прикрыт крышкой. Нагревание вначале должно быть очень постепенным, чтобы водяные пары спокойно улетучивались, не разбрасывая порошка смеси. Конечная температура должна быть не выше, чем это действительно нужно, чтобы тигель не оказался слишком сильно разъеденным плавнем (например, никелевый тигель при сплавлении со щелочью). Когда сплавление закончено, тиглю дают несколько остыть, затем берут его щипцами (содержимое тигля должно быть все еще жидким) и наклоняют его, вращая в то же время так, чтобы расплавленная масса распределилась по стенкам тонким слоем, легко отстающим от стенок после охлаждения.

Подробные указания, как производить сплавления с содой, даны на стр. 423; сплавления с пиросульфатом — на стр. 770.

### Выпаривание

В ходе анализа часто требуется уменьшение объема раствора или даже выпаривание его досуха. При таких выпариваниях надо применять широкие и неглубокие сосуды, чтобы поверхность испаряющейся жидкости была возможно большей и испарение шло быстрее. Для этой цели обычно пользуются фарфоровыми кастрюлями или чашками, платиновыми или кварцевыми чашками, а иногда стаканами из устойчивого стекла. При этом надо всегда помнить, что горячие жидкости при продолжительном действии их на материал, из которого сделан сосуд, могут извлечь из него различные вещества. Мы уже указывали (стр. 187), что стекло, даже наиболее устойчивое (пайрекс), разъедается щелочными и нейтральными растворами; действуют горячие растворы и на фарфор. Приведет ли такое извлечение различных веществ из стекла или фарфора к ошибкам в ана-

лизе, — зависит от того, какие компоненты пробы определяются. При очень точной работе все выпаривания производят в платиновых чашках, так как они очень устойчивы в отношении большинства растворов (стр. 190). При отсутствии платиновых чашек или невозможности пользования ими лучше выпаривать в фарфоровых чашках, чем в посуде из устойчивого стекла. Перед выпариванием в фарфоровой или стеклянной посуде надо слегка подкислить раствор (если это допустимо по ходу анализа), чтобы уменьшить действие его на посуду.

Выпаривание производят на паровых банях или электрических плитках, дающих невысокую температуру, так, чтобы во время выпаривания жидкость не кипела. Кипение жидкости приводит к механическим потерям, даже если сосуд покрыть стеклом. Кроме того, жидкость резкими толчками выбрасывается из сосуда. Следует так распределять свою работу, чтобы растворы, имеющие большой объем, оставались выпариваться на паровой бане на ночь (* к сожалению, у нас пока еще мало лабораторий, особенно учебных, в которых паровые бани работают круглые сутки *).

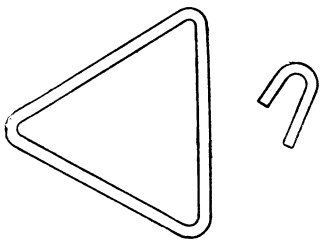


Рис. 57. Стеклянный треугольник и крючок.

Во время выпаривания сосуды с жидкостью должны быть так покрыты, чтобы в них не попала пыль и чтобы в то же время водяные пары могли свободно удаляться. Для этого кладут на стакан или чашку стеклянный треугольник или подвешивают на края сосуда несколько стеклянных крючков (рис. 57), а затем поверх этого треугольника или крючков накладывают часовое стекло, сделанное из стекла пайрекс, диаметр которого несколько больше диаметра сосуда. Часовое стекло помещают выпуклой стороной книзу. Сосуд не должен быть слишком наполненным жидкостью. Если жидкости много, часть ее переносят в чашку для выпирвания и время от времени понемногу подливают.

Для быстрого выпаривания малых объемов жидкости платиновый тигель с жидкостью вставляют в «радиатор» (см. следующий параграф).

К концу выпаривания обмывают водой стенки сосуда, нижнюю часть часового стекла и треугольник или крючки, так чтобы промывные воды стекали в сосуд, где происходит выпаривание.

### Выпаривание серной кислоты и удаление аммонийных солей

$H_2SO_4$ можно удалять выпариванием на электрической плитке, дающей высокую температуру, но значительно быстрее выпаривание происходит в воздушной бане. Если раствор, подлежащий выпариванию, находится в тигле, то лучше всего выпа-

ривать в радиаторе, показанном на рис. 34 (стр. 196). Радиатор состоит из большого железного или никелевого тигля, в который вставлен фарфоровый треугольник или какое-либо другое приспособление для установки тигля. Радиатор нагревают горелкой, пламя которой регулируют так, чтобы содержимое тигля быстро выпаривалось, но не кипело. Жидкость в радиаторе нагревается равномерно со всех сторон; поэтому не происходит ни разбрызгивания жидкости, ни вползания ее кверху по стенкам тигля. Выпаривание $H_2SO_4$, а также и других кислот надо производить под тягой.

Аммонийные соли удаляют осторожным нагреванием сухого остатка в фарфоровой, кварцевой или платиновой посуде голым пламенем горелки. Горелку надо держать в руке и обводить ею по дну и стенкам сосуда. В начале нагревания сосуд должен быть покрыт часовым стеклом или тигельной крышкой, чтобы из него не вылетели частицы вещества во время разбрызгивания, происходящего при удалении кристаллизационной воды. Когда вся вода будет удалена, сбрасывают обратно в сосуд приставшие к часовому стеклу частицы и продолжают нагревание сосуда, не покрывая его. Нагревание тигля для удаления аммонийных солей очень удобно производить в радиаторе.

Удаление аммонийных солей нагреванием происходит очень легко, когда вещество находится в маленькой фарфоровой или платиновой посуде, но значительно труднее, если вещества много и содержится оно в большой фарфоровой посуде (кастрюле или чашке).

Если надо удалить большие количества $NH_4Cl$, то лучше всего разложить их окислением азотной кислотой [1]. Этот метод (стр. 396) значительно лучше удаления аммонийных солей прокаливанием. Твердое вещество или концентрированный его раствор, находящийся в фарфоровом или стеклянном сосуде, обрабатывают избытком $HNO_3$ (по крайней мере 3 *г* концентрированной $HNO_3$ на каждый грамм $NH_4Cl$), нагревают на водяной бане и затем выпаривают досуха.

## Осаждение

Все осаждения в весовом анализе производят в стаканах. Осаждающий реактив при очень многих осаждениях надо добавлять медленно, при непрерывном перемешивании раствора; таким образом избегают концентрирования реактива в отдельных местах раствора, которое обычно приводит к увеличению загрязнения осадка примесями. В этих случаях реактив следует добавлять по каплям из бюретки или пипетки, а не из мерного цилиндра или стакана, из которых медленное и равномерное прибавление реактива производить очень трудно. Из какой бы посуды ни производилось прибавление реактива, его надо при-

[1] J. Lawrence, Smith, Am. J. Sci. 15, 94 (1853).

ливать так, чтобы не вызвать разбрызгивания раствора. Раствор реактива должен литься по внутренней стенке стакана, а не падать каплями в середину. Обычно осаждение производят в горячих растворах, так как высокая температура способствует образованию легко фильтруемых осадков, состоящих из крупных кристаллов. Посторонние вещества также в большинстве случаев менее соосаждаются при высоких температурах. Не следует, однако, доводить при этом раствор до кипения, так как добавление реактива к кипящему раствору может вызвать потерю вещества вследствие неожиданного резкого выделения пара. Реактив надо прибавлять к раствору, близкому к кипению, но не кипящему. При перемешивании раствора надо следить за тем, чтобы палочка не прикасалась к стенкам и дну стакана и не царапала стекло.

При количественных осаждениях всегда добавляют некоторый избыток осаждающего реактива. Большого избытка, однако, следует избегать, так как он часто увеличивает растворимость осадка или загрязнение его посторонними веществами. Какое количество реактива надо прибавить на данную навеску вещества, можно грубо рассчитать, предполагая, что все вещество является некоторым соединением определяемого элемента с наименьшим молекулярным весом. Когда жидкость над осадком прояснится (осадок соберется на дне стакана), надо всегда прибавлять еще несколько капель реактива, чтобы убедиться в полноте осаждения.

Выпавший осадок в большинстве случаев не следует отфильтровывать сейчас же. Есть несколько оснований для этого. Во-первых, равновесие растворимости этого осадка может наступить не сразу, особенно если вещество имеет склонность к образованию пересыщенных растворов.

* Следует отметить, что при осаждении о ч е н ь малых количеств любого вещества всегда приходится считаться с возможностью получения пересыщенных растворов. Поэтому при осаждении малых количеств фильтрование обычно откладывают на 12, 24, а иногда и 48 час. *

Во-вторых, осадок после некоторого пребывания в горячей маточной жидкости переходит в более крупнозернистую, легче фильтруемую форму (стр. 133). И наконец, в-третьих, количество соосажденных веществ при стоянии осадка в жидкости, из которой он был осажден, во многих случаях уменьшается вследствие роста кристаллических частиц осадка. По всем этим причинам обычно рекомендуют продолжительное н а с т а и в а н и е (д и г е р и р о в а н и е) осадка в маточной жидкости перед фильтрованием, для чего стакан, содержащий горячий раствор с выпавшим из него осадком, оставляют на паровой бане в течение нескольких часов или на ночь. Иногда, однако, этим так мало достигается, что лучше отфильтровать осадок примерно через час после осаждения, а в некоторых случаях оставлять осадок в растворе вообще нельзя и отфильтровывать его надо воз-

можно скорее (осаждение гидроокиси железа и гидроокисей других металлов аммиаком, особенно в присутствии кальция; осаждение кальция оксалатом аммония в присутствии больших количеств магния и т. д.). В каждом отдельном случае поступают соответственно условиям (свойствам осадка, составу раствора, наличию определенных примесей и т. д.).

Если растворимость осадка велика, приходится иногда оставлять перед фильтрованием раствор с выпавшим осадком до достижения им комнатной температуры. Во время этого охлаждения жидкость нужно изредка перемешивать.

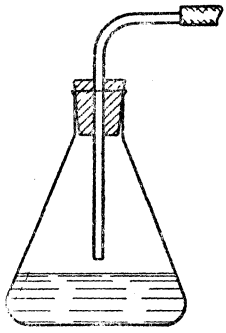


Рис. 58. Колба для осаждения сероводородом.

**Осаждение сероводородом.** Осаждение $H_2S$ во многих случаях удобно производить пропуская предварительно промытый газ через пробку, имеющую только одно отверстие, в коническую колбу, содержащую исследуемый раствор. Трубка, вводящая газ, не должна быть погружена в жидкость; она должна оканчиваться над ее поверхностью (рис. 58). Вначале пробку вставляют в колбу не плотно, а когда весь воздух будет вытеснен из колбы сероводородом, колбу плотно закупоривают пробкой, чтобы поглощение сероводорода происходило под некоторым давлением. Жидкость надо время от времени перемешивать.

## Фильтрование осадков и промывание их

**Фильтрование через бумажный фильтр.** Фильтровальная бумага особенно удобна для собирания на ней осадков студенистых [1] и таких осадков, которые надо перед взвешиванием прокаливать при очень высокой температуре.

Взвешивание осадка вместе с фильтром (после промывания его и высушивания) недопустимо, так как фильтровальная бумага гигроскопична. Фильтр с осадком надо сжечь в тигле, прокалить и взвесить прокаленный остаток, содержащий золу фильтра, вес которой ничтожен. Если при сжигании фильтра осадок может восстановиться образующимся углем или выделяющимися газами, надо предварительно отделить главную массу осадка от фильтра, сжечь фильтр отдельно, превратить то малое количество осадка, которое осталось на фильтре и восстановилось при его сжигании, обратно в первоначальное соединение обработкой соответствующими реактивами, прибавить сохраненную главную массу осадка и все снова прокалить. Такой метод сжигания и прокаливания отнимает много времени, сло-

[1] О применении бумажной массы при отфильтровывании студенистых осадков см. стр. 197.

жен в выполнении и при недостаточно умелой работе постоянно приводит к ошибкам. Поэтому можно принять за правило, что если осадок химически изменяется при прокаливании его с бумагой, то фильтровать его через бумажный фильтр не следует. Нельзя, например, рекомендовать отфильтровывание через бумажный фильтр галогенидов серебра, так как они при прокаливании легко восстанавливаются до металлического серебра. $BaSO_4$ можно собирать на бумажном фильтре, хотя он при прокаливании и восстанавливается частично до сульфида: дальнейшее прокаливание при достаточном доступе воздуха приводит к обратному окислению полученного сульфида до сульфата.

Прежде чем начать фильтрование через бумажный фильтр, надо решить, какого размера и какой плотности в данном случае следует выбрать фильтр. Размер фильтра определяется величиной осадка, а не объемом фильтруемой жидкости. Осадок должен занимать около одной трети фильтра и ни в коем случае не больше его половины. Чаще всего пользуются фильтрами, имеющими диаметр 9 *см*. Если осадок должен быть взвешен после прокаливания, берут количественный («беззольный») фильтр (стр. 197). При пользовании фильтром, дающим золу, вес которой превышает 0,1 *мг*, вес золы вычитают из веса прокаленного осадка [1].

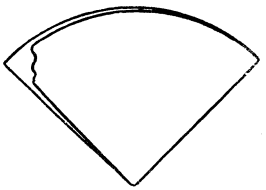


**Рис. 59. Правильно сложенный фильтр.**

Складывание фильтра производят следующим образом. Сначала сгибают фильтр точно пополам, затем снова сгибают у центра фильтра так, чтобы две половины линии предыдущего сгиба не вполне совпали друг с другом (рис. 59). Если теперь фильтр раскрыть, то получится конус, угол у вершины которого несколько превышает 60°. При вкладывании в воронку, угол которой равен 60°, фильтр будет касаться стенок воронки своими краями, но не прикоснется к ним вершиной конуса (рис. 60). При таком способе складывания фильтрование происходит быстрее, чем в том случае, когда фильтр прикасается к воронке всей своей поверхностью, так как фильтрующая поверхность в первом случае будет больше и в то же время воздух не будет проникать между бумагой и стеклом. Угол, под которым надо перегибать фильтр, находят опытным путем; он зависит от угла воронки, который редко бывает равным точно 60°. Иногда приходится пробовать два—три раза, прежде чем находят правильный угол. Верхушка фильтра не должна, однако, становиться плоской от всех этих проб, иначе фильтр прорвется. Сложив фильтр, надо оторвать от него внешний угол, как показано на рис. 59, чтобы влажный фильтр можно было плотно прижать к стеклу.

[1] Вес золы, получаемой при сжигании фильтра, находят так: сжигают в тигле несколько фильтров, взвешивают полученную золу и делят найденный вес на число сожженых фильтров.

Свернутый фильтр вставляют в воронку подходящего размера: края фильтра должны быть на 0,5—1 *см* ниже края воронки. Затем смачивают фильтр водой из промывалки и верхнюю треть его прижимают пальцем плотно к стеклу. Если налить теперь в фильтр воду, то она должна заполнить всю трубку воронки. Это, однако, может и не произойти (когда трубка воронки слишком широка или стекло покрыто жиром); тогда закрывают конец воронки пальцем и наполняют воронку водой так, чтобы она дошла до края фильтра. Осторожно отодвинув в одном месте фильтр от стекла, дают воздуху подняться пузырьками кверху, снова плотно прижимают фильтр к стеклу и опускают палец. Теперь трубка воронки должна быть наполнена водой. Этот столбик жидкости в трубке воронки имеет чрезвычайно большое значение, так как своим весом он производит некоторое отсасывание фильтрата и этим очень ускоряет фильтрование.

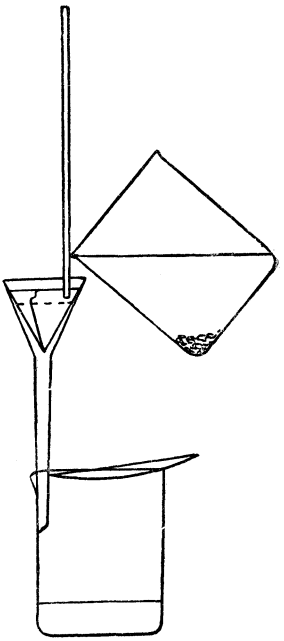


Рис. 60. Фильтрование через бумажный фильтр.

Когда фильтр будет плотно приложен к воронке и трубка воронки будет наполнена водой, вставляют воронку в кольцо штатива для фильтрования и подставляют под нее чистый стакан, чтобы не было разбрызгивания жидкости. Трубка воронки должна касаться внутренней поверхности стакана; конец трубки должен быть на достаточной высоте от дна стакана (см. рис. 60), чтобы при наполнении стакана фильтратом трубка воронки не оказалась погруженной в жидкость. Теперь все готово для фильтрования. Стакан, содержащий фильтруемую жидкость, берут правой рукой и поднимают так, чтобы он оказался справа от воронки и немного над ней. Стеклянную палочку, служившую для перемешивания, вынимают из стакана так, чтобы при этом ни одна капля жидкости не упала с палочки на стол, и держат левой рукой вертикально над воронкой. Нижний конец палочки должен очень близко подходить к той стороне фильтра, где он сложен втрое, но в то же время палочка не должна касаться бумаги. Затем придвигают стакан к палочке так, чтобы он коснулся ее своим носиком, и осторожно наклоняют его, чтобы жидкость потекла вниз по палочке на фильтр, не разбрызгиваясь. Перенесение жидкости на фильтр без помощи стеклянной палочки в количественном анализе абсолютно недопустимо. Не следует фильтр наполнять жидкостью до самого края. Уровень жидкости в фильтре должен на 2—3 *мм* не доходить до края бумаги.

При перенесении жидкости на фильтр надо стараться не взмутить осадок, находящийся на дне стакана. Жидкость над осадком может иногда быть на вид совершенно прозрачной, но и в этом случае ее надо пропускать через фильтр, а не переливать непосредственно в стакан, служащий для собирания фильтрата.

Пока жидкость свободно проходит сквозь фильтр, надо держать стакан в наклонном положении так, чтобы раствор непрерывно лился по палочке. Когда бóльшая часть жидкости пройдет таким образом сквозь фильтр, на фильтр начнут попадать частицы осадка и скорость фильтрования уменьшится, так как осадок будет забивать поры фильтра. Тогда возвращают стеклянную палочку обратно в стакан, ставят стакан на стол, ждут, пока уровень жидкости в фильтре не опустится, и снова доливают воронку жидкостью при помощи стеклянной палочки до того же уровня. При этом надо следить за тем, чтобы уровень жидкости в воронке не опускался слишком низко, иначе столбик жидкости в трубке воронки может исчезнуть и фильтрование сразу резко замедлится. Во все время фильтрования надо возможно меньше взмучивать осадок. Пока еще главная масса осадка не попала на фильтр, тщательно исследуют фильтрат, не проскочили ли в него сквозь фильтр крупинки осадка. Если такие крупинки будут обнаружены, раствор пропускают вторично через тот же фильтр, подставляя под воронку новый чистый стакан. Если и при втором фильтровании частицы осадка будут проходить сквозь фильтр, то или был выбран недостаточно плотный фильтр или осадок настолько мелок, что его вообще нельзя количественно отфильтровать.

Когда бóльшая часть жидкости будет слита с осадка на фильтр и на дне стакана останется только осадок с очень небольшим количеством жидкости, приступают к промыванию осадка декантацией. Направляют струю промывной жидкости из промывалки так, чтобы она смывала со стенок стакана приставшие к ним частицы осадка, взмучивают осадок, перемешивая палочкой, и дают постоять, пока осадок снова не соберется на дне стакана. Количество промывной жидкости, которое должно быть влито в стакан при промывании, не может быть указано, так как оно зависит от размера осадка, его свойств и т. д. Аналитик должен сам решить, сколько следует приливать промывной жидкости в каждом отдельном случае. Когда жидкость над осадком станет прозрачной, ее переносят на фильтр, снова стараясь возможно большее количество осадка удержать в стакане. Приливают в стакан новую порцию промывной жидкости и весь процесс повторяют. После каждого заполнения фильтра промывной жидкостью дают ей полностью вытечь из воронки. Промывание осадка повторяют три или четыре раза или вообще столько раз, сколько это кажется целесообразным.

Промывание осадка декантацией не всегда бывает полезным. Если осадок крупнозернистый и фильтруется легко, то, приме-

няя к нему метод промывания декантацией, мы выгадываем очень немного. В этом случае лучше перенести осадок на фильтр сразу после того, как будет слита с него бóльшая часть жидкости. Студенистые осадки часто забивают поры фильтра и замедляют этим фильтрование, поэтому их лучше промыть декантацией от большей части солей и только потом переносить на фильтр. Но даже и такие осадки не стоит промывать декантацией, если они очень объемисты и медленно оседают на дно стакана. В тех случаях, когда объем фильтрата должен быть возможно меньшим, промывание осадка декантацией вообще недопустимо. Этот метод промывания очень удобен если осадок затем растворяют и вновь осаждают. В этом случае вовсе не требуется полное удаление при промывании всех растворимых солей. Нужно лишь, чтобы концентрация их стала очень малой и чтобы не произошло заметного соосаждения (стр., 128); этого вполне можно достичь, промывая осадок только декантацией (несколько раз) и совсем не перенося его на фильтр. Для растворения промытого декантацией осадка стакан, содержащий главную его массу, подставляют под воронку на место, где раньше стоял стакан с фильтратом, и растворяют сначала то малое количество осадка, которое находится на фильтре, обливая его соответствующим растворителем. Когда осадок на фильтре растворится, фильтр несколько раз промывают (сначала растворителем, потом водой), собирая промывные воды в тот же стакан, содержащий главную часть осадка. Затем растворяют осадок в стакане, приливая, если нужно, еще растворитель и поворачивая стакан так, чтобы раствор коснулся всех стенок стакана и обмыл стеклянную палочку. Затем повторяют осаждение, приливая соответствующий реактив (* обычно раствор аммиака, если осадок был растворен в кислоте *) и немного первоначального осаждающего реактива (* оксалата аммония, если переосаждается $CaC_2O_4$; фосфата аммония, если переосаждается $MgNH_4PO_4$ и т. д. *), чтобы уменьшить растворимость осадка. Дав раствору с выпавшим осадком постоять, отфильтровывают осадок (можно через тот же фильтр, если он был хорошо отмыт водой от растворителя) и тщательно промывают его, как будет описано ниже. Фильтрат после второго осаждения соединяют с первым фильтратом и, если нужно, сохраняют для дальнейшей обработки.

Независимо от способа промывания, главную часть осадка в конце концов надо перенести на фильтр. Для этого осадок смешивают с частью промывной жидкости и переливают полученную суспензию на фильтр, повторяя эту процедуру несколько раз, пока на фильтре не окажется почти весь осадок. Частицы осадка, оставшиеся на дне и стенках стакана, удаляют следующим образом. Вынимают стеклянную палочку из стакана и кладут ее так, чтобы она легла над носиком стакана, выдаваясь наружу на 2—3 *см*. Затем берут стакан в левую руку, прижимая палочку к стакану левым указательным пальцем, и наклоняют

его над воронкой так, чтобы жидкость из стакана стекала в воронку по палочке, не разбрызгиваясь. В правую руку берут промывалку и направляют из нее струю промывной жидкости, смывая ею на фильтр частицы осадка (рис. 61). После этого в стакане еще могут оставаться частицы осадка, приставшие прочно к его стенкам. Эти частицы удаляются смачиванием стенок стакана водой и протиранием их стеклянной палочкой с резиновым наконечником (рис. 62). Ею надо протереть всю внутренность стакана, а также и ту стеклянную палочку, которой пользовались для перемешивания раствора и перенесения осадка на фильтр. Когда стакан и палочка будут таким образом очищены, обмывают палочку с резиновым наконечником водой и вынимают ее из стакана[1]. Снятый таким способом со стенок стакана и палочки осадок смывают на фильтр струей жидкости из промывалки, как уже было описано.

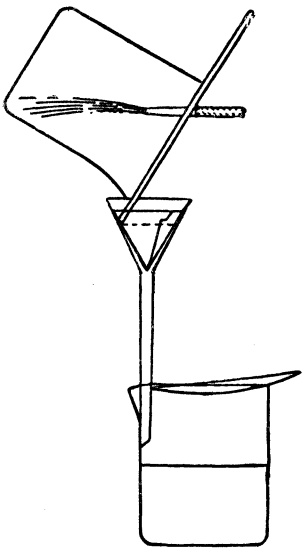


Рис. 61. Перенесение осадка из стакана на фильтр.

* Пользование палочкой с резиновым наконечником нельзя рекомендовать при очень точной работе, так как оно может привести к некоторому загрязнению осадка и фильтрата. Ее можно заменить кусочком беззольной фильтровальной бумаги, который опускают в стакан, передвигают по стенкам стакана с помощью обыкновенной стеклянной палочки и переносят на фильтр, находящийся в воронке. Частицы осадка, приставшие к стеклянной палочке, снимают с нее другим влажным кусочком беззольной фильтровальной бумаги и опускают этот кусок также на фильтр *.

Стакан и стеклянную палочку затем очень тщательно просматривают на свет, не остались ли на них частицы осадка, и, если обнаруживают их, описанную обработку повторяют.

Когда весь осадок перенесен на фильтр, приступают сейчас же к промыванию его. Нельзя оставлять осадок на фильтре непромытым даже на самое короткое время: масса осадка сначала затвердеет, затем растрескается на крупные куски и после этого ее совершенно нельзя будет отмыть от растворимых солей. Жидкость для промывания осадка выбирают соответственно его свойствам (иногда также в зависимости от тех определений, которые будут делаться в фильтрате). При этом учитываются, главным образом, два фактора: растворимость осадка и склонность

[1] Палочку с резиновым наконечником не следует оставлять в стакане; она не заменит обыкновенной стеклянной палочки и ею нельзя пользоваться для перенесения жидкостей из стакана на фильтр.

его пептизироваться. Если осадок заметно растворим в воде, его, конечно, нельзя промывать водой. В этом случае (если определяется катион) промывание производят разбавленным раствором аммонийной соли, имеющей с осадком общий ион. Аммонийная соль, остающаяся в осадке после промывания, улетучится при последующем прокаливании осадка [1]. Так, например, при весовом определении кальция в виде оксалата кальция для промывания осадка пользуются разбавленным раствором оксалата аммония. Даже в тех случаях, когда осадок настолько мало растворим в воде, что не приходится опасаться потери его от растворимости, иногда нельзя промывать его чистой водой, так как может произойти пептизация осадка (стр. 102) и промывание воды получатся мутными [2]. Чтобы избежать пептизации, надо производить промывание осадка раствором какого-либо электролита, однако такого, который при дальнейшем процессе подготовки осадка к взвешиванию будет удален (улетучится).



Рис. 62 Палочка для перемешивания с резиновым наконечником.

Обычно для этой цели пользуются разбавленными растворами кислот, аммиака и аммонийных солей. Галогениды серебра, например, промывают очень разбавленным раствором $HNO_3$, в которой они почти нерастворимы.

В некоторых случаях осадок нельзя промывать раствором соли, имеющей с ним общий ион; например, нельзя промывать оксалата кальция раствором оксалата аммония, если определение заканчивается титрованием перманганатом (стр. 625). В этих случаях приходится промывать осадок водой, но берут ее столько, сколько действительно необходимо для промывания [3]. В зависимости от растворимости осадка при высоких температурах промывают его горячей или холодной промывной жидкостью. Если можно применять горячую жидкость (растворимость осадка в ней незначительна), то лучше пользоваться ею, так как растворимость посторонних солей обычно повышается в горячих растворах. Кроме того, горячие жидкости скорее проходят

[1] Если осадок не прокаливают, а только высушивают при 110°, то не улетучивающиеся при этой температуре соли из промывной жидкости часто можно удалить путем промывания осадка смесью воды и спирта перед высушиванием.

[2] Более того, при промывании осадка чистой водой может произойти гидролиз некоторых солей в растворе, что приводит к загрязнению осадка. Так, например, гидролизуются соли трехвалентного железа с выделением основных солей. Явление гидролиза предупреждают, применяя для промывания разбавленную соляную кислоту (стр. 46).

[3] Иногда для промывания пользуются насыщенным водным раствором в воде того малорастворимого вещества, которое было выделено в осадок (* например осадок PbClF промывают насыщенным раствором PbClF в воде, осадок $PbSO_4$ промывают насыщенным раствором $PbSO_4$ в воде и т. д. *) В некоторых случаях промывают осадок смесью воды и спирта.

сквозь фильтр, так как с повышением температуры уменьшается их вязкость.

Гидролизующийся осадок надо промывать жидкостью, содержащей вещество, подавляющее гидролиз (стр. 46).

Промывная жидкость, пройдя сквозь фильтр, никогда не бывает насыщена веществом осадка, и поэтому потери осадка от растворимости обычно значительно меньше, чем можно было ожидать, рассчитывая по его растворимости.

Легко показать, что промывание будет более эффективным, если его производить большим числом маленьких порций промывной жидкости, а не несколькими большими порциями, хотя бы общее количество израсходованной жидкости и было в обоих случаях совершенно одинаковым. Другими словами, осадок можно промыть малым количеством промывной жидкости, если прибавлять ее понемногу, маленькими порциями, и каждый раз давать ей полностью стечь с фильтра.

Пусть $v$ — объем жидкости в миллилитрах, остающийся в осадке после того, как эта жидкость полностью стечет с фильтра;

$V$ — объем каждой прибавляемой порции промывной жидкости в *мл*;

$c_0$ — концентрация в *г/мл* растворимых веществ в первоначальном растворе;

$c_1$ — концентрация в *г/мл* раствора, остающегося с осадком после первого промывания;

$c_2$ — то же, после второго промывания и т. д.

Если осадок промыт был один раз и жидкости дали стечь с фильтра, то концентрация посторонних веществ в растворе, которым пропитан теперь осадок на фильтре, будет (предполагается, что происходит полное перемешивание):

$$c_1 = \frac{v}{V+v} \cdot c_0.$$

После второго промывания эта концентрация будет:

$$c_2 = \frac{v}{V+v} \cdot c_1 = \left(\frac{v}{V+v}\right)^2 \cdot c_0,$$

и после $n$ промываний:

$$c_n = \left(\frac{v}{V+v}\right)^n \cdot c_0.$$

Количество посторонних солей $W_n$ (в граммах), остающееся в растворе пропитывающем осадок после $n$ промываний, равно:

$$W_n = vc_n = \left(\frac{v}{V+v}\right)^n \cdot vc_0.$$

Это выражение показывает, что данным объемом промывной жидкости можно лучше промыть осадок, или приливать ее на фильтр в виде большого числа маленьких порций, а не в виде нескольких больших порций. Для примера предположим, что в одном случае осадок промывается пятью порциями воды по 10 *мл* каждая, а в другом случае — двумя порциями воды по 25 *мл*. Предположим, что $v = 1$ и $c_0 = 1$. В первом случае количество посторонних веществ, остающихся с осадком после пяти промываний, будет равно:

$$W_5 = \left(\frac{1}{10+1}\right)^5 \cdot 1 \cdot 1 = 7 \cdot 10^{-6}\ г.$$

Во втором случае, после промывания тем же объемом жидкости, но в виде двух порций, остаток будет равен:

$$W_2 = \left(\frac{1}{25+1}\right)^2 \cdot 1 \cdot 1 = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\ г.$$

Следует отметить, что посторонние вещества не так легко вымываются из осадка, как это показывают приведенные выше формулы. Мы выводили эти формулы, предполагая, что раствор, содержащий посторонние вещества, только механически связан с осадком, который он пропитывает. В действительности это далеко не так. Значительная часть посторонних веществ в большей или меньшей степени удерживается на поверхности частичек осадка благодаря а д с о р б ц и и (стр. 123). Следовательно, концентрация этих веществ в растворе непосредственно у самих частиц осадка будет больше, чем в других местах, и при последовательных сменах промывной жидкости эта концентрация будет уменьшаться значительно медленнее, чем это следовало бы из выведенных нами формул. Надо затратить значительно большее число порций промывной жидкости, чтобы уменьшить концентрацию загрязняющих осадок веществ до допустимого уровня, чем это следует из изложенной выше теории промывания [1]. Кроме того, часть раствора проникает в глубь осадка, удерживаясь капиллярными силами между его частицами, и лишь очень медленно удаляется просачивающейся на ее место промывной жидкостью. Все это, однако, не устраняет сделанного нами вывода, что чем меньшие порции жидкости применяются для промывания осадка, тем это промывание будет более эффективным.

Особое внимание надо обратить на то, что промывание совершенно не удаляет примесей, окклюдированных внутри частиц осадка.

Вернемся теперь к технике процесса промывания. Прежде чем приступить к промыванию осадка на фильтре, надо взамен стакана с фильтратом поставить чистый пустой стакан, чтобы не пришлось вторично фильтровать весь большой объем раствора, если осадок пройдет во время промывания сквозь фильтр. Затем направляют струю промывной жидкости из промывалки в воронку, обводя ею края фильтра, которые не должны быть покрыты осадком, если все предыдущие указания были выполнены правильно. Края фильтра надо отмывать особенно тщательно. Обойдя фильтр по краю три или четыре раза, переходят к тонкому слою осадка, покрывающему верхнюю часть фильтра. Его смывают осторожно вниз струей жидкости из промывалки, причем стараются, чтобы жидкость не падала на осадок сразу с большой силой, так как это может привести к выбрасыванию частичек осадка из фильтра. Когда фильтр будет наполнен примерно наполовину своего объема жидкостью, прекращают дальнейшее ее добавление и дают жидкости полностью, стечь с фильтра. Затем повторяют это смывание осадка со стенок фильтра, пока он весь не соберется у вершины конуса (рис. 63).

---

[1]) Математическое выражение процесса промывания, учитывающее явление адсорбции, дано Вильгельмом Оствальдом в книге „Основы аналитической химии".

После этого снова промывают фильтр с осадком, начиная каждый раз с верхнего края фильтровальной бумаги, постепенно спускаясь книзу и наполняя жидкостью фильтр примерно наполовину. Если осадок плотный и объем его небольшой, в фильтр наливают меньше жидкости, если осадок очень объемистый (гидроокиси металлов), берут больший объем промывной жидкости, но во всех случаях жидкость должна покрывать осадок. Дать точные указания об объеме каждой порции прибавляемой жидкости, невозможно: учащиеся, критически подходя к выполняемым операциям анализа, сами скоро научатся находить требуемый объем.

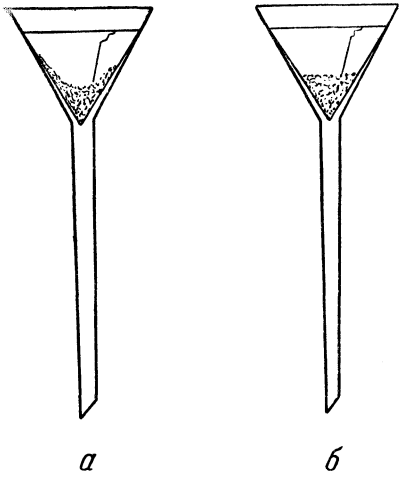



Рис. 63. Промывание осадка на фильтре:

*а* — вид до промывания, *б* — вид после промывания.

После 8—10 таких промываний приступают к проверке на полноту промывания, прибавляя к последним каплям вытекающих из воронки промывных вод специальный реактив, дающий осадок или окрашивание с каким-либо из тех веществ, от которых осадок отмывается. Например, присутствие хлоридов в промывных водах обнаруживается по образованию осадка или опалесценции при добавлении к ним $AgNO_3$. Эту реакцию часто применяют для проверки полноты промывания, так как осаждение во многих случаях производят в растворах, содержащих хлориды. Для проверки на полноту промывания сначала обмывают трубку воронки снаружи несколькими каплями воды, чтобы смыть первоначальный раствор или даже твердые кристаллы, которые иногда оказываются на наружной стороне у самого кончика трубки (трубка воронки никогда не должна быть погружена в раствор, находящийся в стакане). Затем подставляют под воронку пробирку, собирают в нее около 1 *мл* промывных вод, прибавляют каплю соответствующего реактива и внимательно просматривают раствор, не появилась ли в нем муть (рис. 64). Если осадок образовался, повторяют промывание еще 2—3 раза и снова производят пробу на полноту промывания. В конце концов, проба на полноту промывания должна дать отрицательный результат. В тех случаях, когда фильтрат предназначается для дальнейших аналитических определений, не следует приступать к проверке на полноту промывания слишком рано. Прокаливание промытого осадка описано на стр. 274.

В некоторых методах анализа требуется такое фильтрование раствора, содержащего осадок, чтобы концентрация солей

в растворе после фильтрования оставалась такой же, какой она была вначале. Например, разлагают навеску руды, переносят полученный раствор вместе с нерастворимым остатком в мерную колбу, разбавляют водой до метки и затем берут аликвотную часть, отмеривая определенное количество прозрачного профильтрованного раствора. Раствор при этом должен сохранить свою концентрацию. Фильтруют в этом случае через с у х о й ф и л ь т р, помещенный в сухую воронку, и собирают фильтрат в сухой стакан. Первые порции фильтрата надо отбросить, потому что они могут содержать растворенное вещество в меньшей концентрации, чем первоначальный раствор (вследствие адсорбции этого вещества бумагой фильтра). При таком фильтровании надо, конечно, принимать меры чтобы не происходило испарения жидкости во время фильтрования. Все сосуды и воронка должны быть, насколько это возможно, покрыты часовыми стеклами.

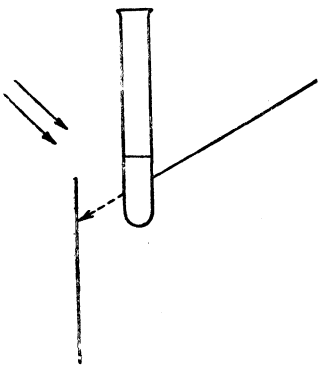


Рис. 64. Проверка прозрачности раствора (пробирку рассматривают на темном фоне).

**Фильтрование через фильтрующие тигли** [1]. Применение тиглей для фильтрования имеет следующие преимущества перед пользованием фильтровальной бумагой:

1. Поскольку фильтрование производится с отсасыванием, на фильтрование и промывание осадка расходуется меньше времени.

2. Осадок легче промывается и промывание является более совершенным.

3. Устраняется опасность изменения состава осадка при дальнейшем его прокаливании в результате действия углерода или восстановительных газов, образующихся при сжигании бумаги, а также разложения осадка или улетучивания его при температуре полного выгорания углерода.

4. Высушивание или прокаливание осадка не требует наблюдения со стороны аналитика и происходит быстро.

Однако в некоторых случаях фильтрующие тигли неприменимы:

1. Через такие тигли нельзя отфильтровывать студенистые осадки.

2. Нельзя также отфильтровывать осадки, которые потом трудно извлечь из тигля растворением их в подходящем растворителе.

3. Тигель может не выдерживать температуры, которая требуется для прокаливания осадка (тигли со стеклянной пористой пластинкой).

[1] См. стр. 198, где описаны различные пористые тигли и указано, как подготавливают тигель Гуча к анализу.

4. Если прокаленный осадок надо затем обрабатывать жидким реактивом, то часто этого нельзя сделать в пористом тигле.

Когда применение фильтрующих тиглей допустимо, следует всегда пользоваться именно ими, а не бумажными фильтрами. Из всех сортов фильтрующих тиглей наименее удобны тигли Гуча, так как они требуют большого труда для своего приготовления и слой асбеста в них недостаточно прочен. Но зато они дешевы и их можно накаливать до очень высокой температуры. Выбор между стеклянными и фарфоровыми пористыми тиглями определяется главным образом температурой, при которой надо высушивать или прокаливать осадок. Стеклянные тигли можно нагревать максимум до 500°, если только нагревание и охлаждение тигля производят очень постепенно. Фарфоровые пористые тигли можно безопасно нагревать до 1000°.

Какой бы тигель ни применялся, его надо сначала промыть водой или разбавленной кислотой для удаления из него всех растворимых веществ, а затем высушить до постоянного веса при той температуре, при которой будет в нем высушиваться или прокаливаться осадок. Взвешенный тигель помещают в воронку для тиглей Гуча (стр. 198) так, чтоб он сидел в ней достаточно глубоко и фильтрат не мог бы нигде соприкасаться с резиной. Соединив приемную колбу с насосом, сливают осторожно прозрачную жидкость с осадка в тигель с помощью стеклянной палочки, применяя слабое отсасывание. Палочка должна касаться внутренней стенки тигля. Затем переносят осадок в тигель так же, как при фильтровании через бумажный фильтр. При промывании осадка струю воды из промывалки направляют сначала на верхнюю часть тигля; осадок на дне тигля не должен взмучиваться. Отсасывание не должно быть слишком сильным, чтобы промывная жидкость не исчезала из тигля немедленно. Нужно, чтобы она соприкасалась с осадком хотя бы несколько мгновений. Для проверки на полноту промывания подвешивают на нитке внутри приемной колбы маленькую пробирку и собирают в нее маленькую порцию промывных вод. Если фильтрат нужен для дальнейшего анализа, надо следить, чтобы раствор из колбы не попал в трубку, ведущую к насосу; отсасывание для этого не должно быть слишком сильным и трубка воронки должна хорошо входить внутрь колбы.

### Высушивание и прокаливание осадков

**Прокаливание осадков вместе с бумажным фильтром.** Фильтр с его содержимым можно при желании сначала высушить, покрыв воронку кружком обыкновенной фильтровальной бумаги, загнув края последней и поместив все в сушильный шкаф, нагретый до 100—105°. Это предварительное высушивание нельзя считать обязательным, хотя иногда оно и бывает полезным при объемистых студенистых осадках, содержащих большое коли-

чество воды. Обычно же влажный фильтр, с которого стекла вся промывная жидкость, помещают сразу во взвешенный тигель и высушивают его там перед прокаливанием. Такой метод часто следует предпочесть, так как при свертывании сухого фильтра перед вкладыванием его в тигель можно потерять небольшое количество осадка.

Влажный фильтр осторожно отделяют от воронки, вынимают и загибают края его внутрь над осадком так, чтобы последний оказался совершенно закрытым фильтром. Полученный пакетик вкладывают во взвешенный тигель так, чтобы кверху оказалась та сторона, где фильтр сложен втрое, и, если нужно, слегка прижимают его ко дну, стараясь не порвать бумагу. Затем тигель вставляют вертикально в треугольник, кладут треугольник на кольцо штатива [1] и нагревают на пламени горелки. Если тигель находится на высоте около 10 *см* над горелкой, то высота пламени должна быть равна примерно 2 *см*. Тигель покрывают крышкой так, чтобы с одного края он был немного приоткрыт и водяные пары могли свободно из него выходить. Во время нагревания вода в тигле не должна кипеть или разбрызгиваться. Нагревание должно быть очень медленным, иначе частицы осадка попадут на крышку или даже вылетят из тигля.

Когда вся влага будет таким образом удалена и на внутренней стороне крышки не будет видно капель воды, начинают постепенно опускать тигель вниз к горелке и увеличивать пламя, чтобы медленно обуглить фильтр. Тигель во время обугливания фильтра должен быть закрытым, но крышку изредка приподнимают, чтобы обугливание могло продолжаться. Ни бумага фильтра, ни газы, выделяющиеся при обугливании фильтра, не должны загораться пламенем. Когда бумага превратится полностью в уголь, о чем судят по ее черному цвету и прекращению выделения газов, тигель наклоняют под углом в 45° и сдвигают крышку в сторону, чтобы воздух мог входить внутрь тигля (рис. 65). Быть может даже лучше еще сильнее наклонять тигель и прикладывать к его отверстию крышку, как показано на рис. 66. Затем нагревают дно тигля до темнокрасного каления. Пламя не должно подходить близко к отверстию тигля, чтобы вызываемый им ток воздуха не выдул из тигля частички легкого осадка. Кроме того, восстановительные газы пламени, проникая внутрь тигля, могут восстановить осадок и даже испортить тигель, если он сделан из платины. Длина пламени не должна быть большей, чем это нужно.

Когда весь уголь выгорит, тигель снова ставят вертикально и покрывают крышкой (если на крышке имеются частички угля, их надо предварительно сжечь, взяв крышку тигельными щип-

---

[1] Треугольник, поддерживающий тигель, надо помещать на кольцо штатива, а не на треножник, чтобы тигель можно было во время высушивания и прокаливания поднимать и опускать, регулируя таким образом температуру внутри тигля.

цами и поместив на некоторое время в пламя). Устанавливают пламя горелки так, чтобы оно дало требуемую температуру, и прокаливают еще 15—30 мин. или, если нужно, то более. Тигель не должен быть окружен пламенем, и внутренний конус последнего не должен касаться дна тигля. Если температуру прокаливания надо регулировать в сравнительно узких пределах, чтобы не произошло разложения или улетучивания весовой формы осадка, то вместо горелки применяют электрическую муфельную печь с пирометром. Такой печью следует пользоваться в тех случаях, когда надо избежать восстановительной атмосферы или загрязнения осадка газами пламени (например окислами серы) или когда фарфоровые тигли нужно прокаливать при очень высокой температуре (стр. 190).

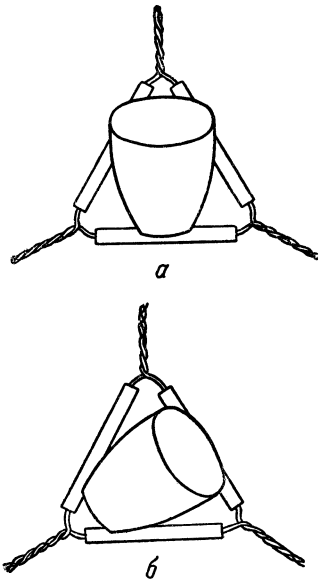



Рис. 65. Правильное (*а*) и неправильное (*б*) положение наклоненного тигля в треугольнике.

Если горелка Тирриля (или Теклю) не даст требуемой высокой температуры, ее заменяют горелкой Мекера или паяльной горелкой. При прокаливании тигля на паяльной горелке его ставят в треугольнике вертикально, покрывают крышкой и направляют

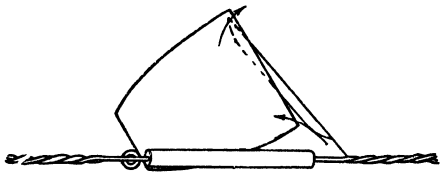


Рис. 66. Положения тигля и крышки при сжигании обугленного фильтра (предполагается, что тигель — платиновый).

пламя паяльной горелки под острым углом на дно и нижнюю часть тигля. Верхней части тигля пламя не должно касаться.

Когда прокаливание будет закончено, тиглю дают немного остыть на воздухе (до температуры ниже красного каления) и затем ставят его в эксикатор [1] еще горячим, не снимая с него крышки. Остывший до комнатной температуры тигель (стр. 232) взвешивают и снова прокаливают 10—15 мин. Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до постоянного веса [2]. Тигель из эксикатора на чашку весов надо переносить всегда при помощи тигельных щипцов.

[1] Когда эксикатор открывают, чтобы взять из него охлажденный тигель, внутрь эксикатора всасывается воздух. Поэтому сдвигать крышку с эксикатора надо очень медленно и осторожно.

[2] Постоянный вес можно считать достигнутым, если два последовательных взвешивания отличаются друг от друга не больше чем на 0,2 *мг*.

Платиновые тигли следует предпочесть фарфоровым, так как они быстрее нагреваются и охлаждаются и их можно нагреть на горелке до более высокой температуры, чем фарфоровые тигли. В некоторых случаях платиновые тигли незаменимы, например при прокаливании кремнекислоты, когда затем следует обработка прокаленного остатка плавиковой кислотой. Но так как платина очень дорога, то в учебных лабораториях пользуются, где только возможно, фарфоровыми тиглями. Мы уже указывали (стр. 193), что платиновыми тиглями иногда совсем нельзя пользоваться, так как они могут при прокаливании пострадать.

Когда платиновые тигли прокаливают при высоких температурах (на горелке Мекера, паяльной горелке или в муфельной печи), надо учесть небольшую потерю в их весе, которая при этом может произойти. Потерю в весе тигля можно определить, проводя глухой опыт, т. е. прокаливая пустой тигель при той же температуре и столько же времени, сколько прокаливали тигель с осадком. Если прокаленное в тигле вещество на платину совершенно не действует, то потерю в весе тигля можно определить, очистив тигель от остатка после прокаливания и снова его взвесив. Применяемый для удаления прокаленного остатка растворитель должен совершенно не действовать на платину, и механические методы очистки (например песком) здесь не применимы.

При точной работе глухие опыты проводят и с фарфоровыми тиглями.

**Высушивание и прокаливание осадков в фильтрующих тиглях.** Осадок, собранный в фильтрующем тигле и промытый, можно иногда высушить, пропуская через него последовательно маленькие порции сначала спирта, а затем эфира [1] или же одного ацетона. Тиглю дают затем короткое время постоять на воздухе или в эксикаторе, чтобы испарились последние следы эфира и воды. Этот метод высушивания при комнатной температуре дает хорошие результаты, при применении его к не слишком мелкокристаллическим осадкам, не адсорбирующим и не окклюдирующим заметных количеств воды.

Общего применения для всех случаев анализа метод этот не имеет. Обычно для удаления влаги из осадка тигель надо нагревать.

Если осадок высушивают при низких температурах, то сначала возможно лучше освобождают тигель от воды отсасыванием (иногда полезно один-два раза промыть осадок ацетоном), а затем помещают его в маленький стаканчик и покрывают последний (не плотно) часовым стеклом для защиты от пыли. Стаканчик с тиглем вставляют в электрический сушильный шкаф, нагретый до требуемой температуры. Обычно в первый раз вы-

[1] При очень большой влажности возможна конденсация водяных паров на стенках тигля в результате быстрого охлаждения его эфиром.

сушивание продолжают в течение 1—$1^1/_2$ час. При последующих высушиваниях, производимых для получения постоянного веса, тигель ставят в сушильный шкаф каждый раз на полчаса.

Если осадок в фильтрующем тигле надо прокалить при высокой температуре, нагревание производят обычно в электрической муфельной печи, хотя можно пользоваться и горелкой. В последнем случае покрытый крышкой фильтрующий тигель вставляют в обыкновенный фарфоровый тигель или в специальный капсюль. Прямо на пламени горелки фильтрующие тигли прокаливать нельзя. Если осадок влажный, то сначала его нагревают очень слабо до удаления всей влаги, а потом температуру повышают.

ГЛАВА XV

# ОШИБКИ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Помимо теоретической невозможности точного выражения любой физической величины вследствие несоизмеримости измеряемого количества с той единицей измерения, по отношению к которой ее выражают, существует еще и определенный предел точности, с которой может производиться каждое наблюдение или измерение. Каждый, кто пытался когда-либо производить точные измерения, хорошо должен знать этот предел. Когда мы измеряем какую-либо величину с наибольшей точностью, какую могут дать применяемые измерительные приборы и выбранный метод измерения, и с величайшей тщательностью и искусством, какие может проявить человек, все же результаты нескольких последовательных измерений той же величины будут отличаться друг от друга в большей или меньшей степени. Очевидно, не все из этих результатов будут правильными в возможных для данного измерения пределах, а может быть и ни один из них не будет правильным. Обычно в качестве наиболее вероятного значения этой величины принимают среднее из результатов нескольких измерений. Но среднее значение не всегда будет наиболее близким к действительному. Иногда разница между тем и другим очень мала, иногда настолько велика, что средний результат надо считать неприемлемым. Когда измерение или даже серия измерений сделаны, вопрос о правильности полученных результатов все же остается открытым. Количественный химический анализ очень сложен, источники возможных ошибок, физических или химических, многочисленны и получить во всех случаях удовлетворительные результаты далеко не легко. При оценке конечного результата какого-либо анализа надо учесть все возможные ошибки во время его выполнения и рассчитать, как эти ошибки должны были отразиться на полученном результате.

На следующих страницах мы рассмотрим факторы, влияющие на точность результатов количественного химического анализа, и обсудим методы проверки этой точности и пути ее увеличения.

## Точность и воспроизводимость

Прежде всего, надо определить термин ошибка и выяснить различие между понятиями точность (accuracy) и

воспроизводимость (precision) [1], которые часто смешивают.

Ошибкой измерения называют разность между результатом измерения или наблюдения и истинным значением измеряемой величины:

$$E = O - T,$$

где $E$ — абсолютная ошибка, $O$ — результат измерения, $T$ — истинное значение.

Ошибку измерения нельзя, очевидно, найти, если неизвестно истинное значение измеряемой величины. А так как истинное значение может быть найдено также лишь измерением, то может показаться, что найти ошибку измерения вообще невозможно. В строгом смысле слова это надо признать правильным. Однако затруднение это преодолимо, как мы увидим далее, поскольку речь идет о практических требованиях.

Ошибка измерения $E$ показывает точность этого измерения. Обычно ошибки выражают не в абсолютных величинах (как в предыдущей формуле), а в относительных, т. е. по отношению к истинному значению $T$, так как величина $E$, взятая сама по себе, не по отношению к $T$, практического значения не имеет. Значение $\frac{E}{T}$ называют относительной ошибкой. Эту величину удобно выражать в процентах $\frac{E}{T} \cdot 100$ или промиллях $\frac{E}{T} \cdot 1000$. Относительная ошибка того или иного измерения показывает его точность. Мы говорим, например, что определение сделано с точностью до $\pm 0{,}2\%$ или $\pm 2‰$.

В тех случаях, когда истинное значение измеряемой величины нам неизвестно, точность измерения приходится выражать иным способом, не пользуясь величиной ошибки. Это обычно делается вычислением арифметического среднего из некоторого числа измерений и нахождением разности между результатом данного наблюдения и вычисленным средним числом. Эту разность можно назвать отклонением данного измерения от среднего значения:

$$R = O - M,$$

где $R$ — абсолютное отклонение, $O$ — результат данного измерения, $M$ — арифметическое среднее результатов нескольких измерений.

---

[1] * Термины „accuracy“ и „precision“ иногда переводят словами „правильность“ и „точность“ но так как под словом „точность“ у нас чаще понимают то, что авторы называют термином „accuracy“, и выражение „анализ сделан с правильностью до $\pm 0{,}1\%$“ звучало бы очень непривычно для нашего уха, мы предпочли оставить слово „точность“ за термином „accuracy“. „Воспроизводимость“ довольно хорошо передает понятие, выраженное авторами термином „precision“. *

Отклонения, полученные в серии измерений какой-либо величины, показывают воспроизводимость измерения. Для того чтобы величина отклонения имела какое-либо практическое значение, ее надо выражать в относительных числах по отношению к величине $M$. Воспроизводимость измерения выражается, таким образом, в процентах $\frac{R}{M} \cdot 100$ или в промиллях $\frac{R}{M} \cdot 1000$.

Итак, точность показывает правильность измерения, степень соответствия его истинному значению, а воспроизводимость — в какой мере можно ожидать получения того

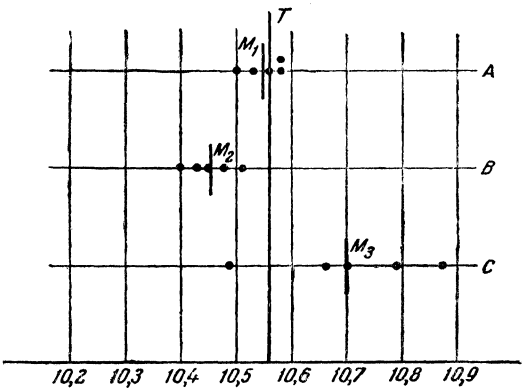



Рис. 67. Иллюстрация точности и воспроизводимости в количественном анализе.

же результата, если повторить измерение тем же методом. Достижение точности при отсутствии воспроизводимости получаемых результатов, очевидно, невозможно, но хорошая воспроизводимость ни в какой мере не означает большой точности. Арифметическое среднее из нескольких измерений обычно не даст нам истинного значения измеряемой величины, и разность между тем и другим иногда, бывает очень большой. Это представлено графически на рис. 67, где на прямой нанесены результаты количественного химического анализа.

Пока не найдено истинное значение измеряемой величины, мы не можем судить о точности измерений. Истинное значение $T$ должно быть найдено также экспериментально (в случае определения физических или химических величин). Во многих случаях величину $T$ можно найти с такой большой точностью, что мы можем, безусловно, говорить о нахождении истинного значения где-то в очень узких пределах по ту и другую сторону от этой найденной величины. Предположим, например, что требуется установить точность некоторого метода определения хлора в данном материале. Метод этот состоит в осаждении хлора в виде AgCl в определенных условиях, высушивании полученного осадка и его взвешивании. Единственные источники ошибок, которые нам здесь приходится учитывать: растворимость хлорида серебра, присутствие посторонних веществ во взвешенном осадке и ошибки взвешивания. В найден-

ный результат можно ввести поправки, определив размеры каждой из перечисленных ошибок. Методами, которые мы здесь описывать не будем, можно определить количество AgCl, оставшееся в растворе. Пусть эта поправка будет равна, скажем, $+(a \pm a')$, где $a$ — величина поправки, а $a'$ — возможная ошибка при ее нахождении; $a'$ очень мала по сравнению с $a$. Поправка на содержание воды и других примесей в осадке AgCl равна $-(b \pm b')$. Неточность взвешивания определяется величиной $\pm c'$. Если результат определения равен $O$, то после внесения поправок он примет значение $O + a - b$ с возможной ошибкой $a' + b' + c'$. Мы можем сказать, что величина $T$ лежит где-то в границах $(O + a - b) \pm (a' + b' + c')$. Соответственно этому ошибка первоначального определения $O$ будет равна $E = O - T = O - (O + a - b)$ с точностью $\pm (a' + b' + c')$.

Из сказанного ясно, что в определенных случаях, когда речь идет о верности произведенных измерений, мы вправе пользоваться терминами *ошибка* и *точность*, применяя эти слова в их строгом смысле. Если границы, в которых должна лежать величина $T$, очень узки по сравнению с разностью между $M$ и $T$, то мы имеем право говорить о точности измерения без каких-либо дальнейших пояснений. Так, если мы знаем, что истинное процентное содержание определяемой составной части лежит в границах 10,06—10,08%, а среднее из ряда определений равно 10,17%, то мы можем сказать, что точность этих определений отвечает ошибке в 0,10% абс.

## Классификация ошибок

Ошибки, которые могут возникать при выполнении того или иного измерения, удобно для изучения разделить на два класса:

1) определенные ошибки;

2) неопределенные или случайные ошибки.

**Определенные ошибки.** Как показывает название, это ошибки, возможность появления которых можно заранее учесть и или избежать их, или определить их размеры и внести соответствующие поправки. Определенная ошибка может иметь одинаковое значение в различных условиях, оставаясь постоянной при всех измерениях; такую ошибку называют п о с т о я н н о й о ш и б к о й. Источником такой постоянной ошибки будет, например, загрязнение исходного вещества, служившего для установки титра какого-либо раствора. К этой же категории относятся ошибки, связанные с не вполне верными и не прокалиброванными разновесками (если в ряде последовательных взвешиваний пользуются теми же разновесками). Другие определенные ошибки, наоборот, изменяются по своей величине и даже знаку с изменением условий. Мы можем, однако, знать законы, по которым происходят эти изменения, и рассчитать величину ошибки в разных условиях. Так, например, расширение или сжатие растворов в объемном анализе являются источниками различных ошибок, но размеры этих изменений можно вычислить, отмечая температуру раствора и зная коэфициент расширения раствора (и стекла). Эти определенные ошибки называют с и с т е м а т и ч е с к и м и о ш и б к а м и.

Определенные ошибки, с которыми приходится считаться в химическом анализе, довольно многочисленны. Мы не будем пытаться перечислять здесь все возможные ошибки, но ограничимся лишь наиболее важными из них. Их можно собрать в следующие четыре группы:

*1) Ошибки, связанные с применяемыми приборами и реактивами.* а) Весы и разновески. Сюда относятся: неравноплечесть весов (что не всегда является источником ошибок, см. стр. 225), недостаточная их чувствительность, применение непроверенных разновесок и т. д.

б) Приборы объемного анализа. Применение непрокалиброванных (или не проверенных) колб, бюреток, пипеток и т. д.

в) Различная посуда. Введение в растворы посторонних веществ вследствие разъедания материала посуды: стекла, фарфора и т. п. Потеря в весе платиновых тиглей при их прокаливании.

г) Реактивы. Присутствие в реактивах в качестве примесей тех веществ, которые должны быть определены, или веществ, мешающих определению.

*2) Оперативные ошибки.* Эти ошибки, чаще всего физические по своей природе, связаны с операциями, производимыми при анализе. Они очень мало зависят от применяемых приборов и инструментов и совсем не связаны с химическими свойствами анализируемой системы. Размеры этих ошибок больше зависят от качества самого аналитика, чем от каких-либо других факторов. Оперативные ошибки могут достичь серьезных размеров, если аналитик неопытен, небрежен или невнимателен. При тщательной, искусной и осмысленной работе эти ошибки снижаются до ничтожно малых величин. Следующие оперативные ошибки можно считать типичными для этого класса: оставление сосудов непокрытыми, что вызывает проникание пыли и других посторонних веществ в содержащиеся в этих сосудах растворы, проливание жидкостей, рассыпание твердых тел, потеря вещества из растворов вследствие разбрызгивания или «толчков» жидкости, потеря при перенесении осадков на фильтры, недостаточное или чрезмерное промывание осадков, пользование сосудами неподходящих размеров, неправильное положение тиглей во время прокаливания так, что газы пламени могут попасть внутрь тиглей, недостаточно продолжительное прокаливание осадков или прокаливание их при неподходящих температурах, взвешивание тиглей раньше их полного охлаждения, недостаточная защита взвешиваемого вещества от поглощения им влаги из воздуха во время взвешивания, невнесение поправок при взвешивании или температурных поправок в объемном анализе, ошибки в вычислениях и т. д. Если такие ошибки вызваны небрежностью — они непростительны. Каждый начинающий аналитик в первое время своей работы не будет обладать требуемым умением или пониманием процеса анализа и неизбежно будет делать более или менее серьезные оперативные ошибки, часто совершенно об этом не зная. Но скоро он приобретет требуемое искусство и умение разбираться в происходящих явлениях и тогда его оперативные ошибки быстро уменьшатся до ничтожных размеров. Ошибки при некоторых операциях анализа никогда нельзя со-

вершенно уничтожить, но их можно свести к размерам, с которыми вполне можно не считаться.

*3) Личные ошибки.* а) Личные особенности. От оперативных ошибок несколько отличаются личные ошибки аналитика; источником их является физиологическая неспособность того или иного лица производить наблюдения точно. Некоторые люди, например, не могут точно различить изменения окраски растворов при титрованиях и потому часто переходят за точку эквивалентности[1]. Величина такой ошибки у данного лица и в данном виде титрования часто бывает постоянной.

б) Предубеждение. Когда наблюдателю приходится решать, какое из двух смежных десятых делений шкалы следует выбрать, он часто выбирает то деление, которое приводит к результату, более близко совпадающему с результатом предыдущего наблюдения. Если имеется сомнение в положении конечной точки титрования, аналитик часто бывает склонен остановить титрование в момент, когда результат его должен получиться очень близким к результату, полученному в предыдущем титровании (для этого надо, конечно, чтобы число миллилитров титрованного раствора, которое должно пойти на титрование при таком совпадении результатов, было заранее известно). Это — ошибки от предубеждения. Даже вполне добросовестные работники могут бессознательно поддаваться таким предубеждениям, многие же, к сожалению, слишком охотно соглашаются на достижение совпадающих результатов нескольких определений таким легким путем.

*4) Ошибки метода.* Эти ошибки имеют своим происхождением химические и физико-химические свойства анализируемой системы и являются безусловно наиболее серьезными ошибками в химическом анализе. Ошибки, перечисленные нами выше, при правильной работе будут уничтожены или снижены до ничтожно малых размеров, так как они большей частью имеют физический характер. Совсем другое — методические ошибки; они заключены в самом методе анализа, и как тщательно и искусно ни будет работать аналитик, величина этих ошибок останется той же, если условия определения не будут изменены.

Основными источниками методических ошибок являются[2]: а) растворимость осадка в растворе, из которого он был осажден, или в промывной жидкости; б) не вполне количественное прохождение реакции, на которой основано определение; в) осаждение других веществ применяемым реактивом; г) соосаждение и последующее осаждение; д) разложение или улетучивание осадка при его прокаливании; гигроскопичность весовой формы; е) индуцированные и побочные реакции.

---

[1] Цветовая слепота (дальтонизм) является наиболее серьезной формой этого недостатка.

[2] Эти источники ошибок будут рассмотрены нами подробнее в дальнейших главах этой книги.

Резкой границы между ошибками оперативными и методическими провести, конечно, нельзя. Все методические ошибки можно считать оперативными (по крайней мере теоретически) в том смысле, что иной ход работы устранил бы эти ошибки или уменьшил бы их. Еще с бóльшим основанием можно причислить к оперативным ошибкам некоторые отдельные виды методических ошибок, например, разложение осадка при прокаливании, если границы стабильности этого осадка широки и аналитик легко может регулировать температуру для предупреждения разложения. Растворимость осадка в промывной жидкости может не приводить к заметной ошибке, если промывание производится правильно, но ошибка может получиться большой при пользовании слишком большим количеством промывной жидкости. Ошибки, связанные с соосаждением, можно во многих случаях свести к ничтожным величинам, растворяя загрязненный осадок и вновь повторяя его осаждение. Но иногда бывает очень трудно или даже практически невозможно так изменить условия, чтобы получить лучшие результаты; в этих случаях получаемые ошибки могут быть названы методическими в истинном смысле этого слова. Различение методических и неметодических ошибок имеет очень большое значение для учащихся: за оперативные ошибки, превосходящие некоторый определенный минимум, студент должен отвечать, за методические ошибки он, конечно, не может нести ответственность.

Методические ошибки некоторых обычных аналитических определений будут нами подробно разобраны в следующих главах при обсуждении этих определений. Здесь мы должны только подчеркнуть, что методические ошибки составляют наиболее серьезную причину неточности количественных анализов, так как устранить такие ошибки очень трудно.

Следует сказать несколько слов об аддитивных и пропорциональных определенных ошибках.

Аддитивными называются ошибки, имеющие одинаковое абсолютное значение независимо от количества определяемого компонента. Пропорциональными называются ошибки, абсолютное значение которых зависит от количества определяемого компонента. В качестве поучительного примера приведем ряд опытов по определению Al в квасцах осаждением аммиаком и прокаливанием полученного осадка гидроокиси при высокой температуре до окиси алюминия $Al_2O_3$ [1]. В первой серии опытов брали разные навески калийных квасцов и получили следующие количества $Al_2O_3$:

| Навеска калийных квасцов *г* | Найдено $Al_2O_3$ *г* | Действительное содержание $Al_2O_3$ *г* | Разность *г* |
|---|---|---|---|
| 1,0000 | 0,1288 | 0,1077 | + 0,021 |
| 2,0000 | 0,2384 | 0,2154 | + 0,023 |
| 3,0000 | 0,3489 | 0,3231 | + 0,026 |
| 4,0000 | 0,4588 | 0,4308 | + 0,028 |
| Глухой опыт | 0,000 | 0,000 | + 0,00 |

[1] A. Benedetti-Pichler, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **8**, 373 (1936).

Как видно из таблицы, ошибки (последняя колонка) имеют почти одинаковое значение; они лишь очень незначительно возрастают, в то время как величина навески увеличивается в 4 раза. Было обнаружено, что ошибка объясняется содержанием кремнекислоты в примененном для анализа реактиве — растворе аммиака. Кремнекислота соосаждалась с гидроокисью алюминия почти полностью. Поскольку в каждом определении (независимо от величины навески) прибавляли одинаковый объем раствора аммиака, очевидно, что ошибка должна была быть аддитивной.

Во второй серии опытов для осаждения алюминия применили свежеперегнанный раствор аммиака и получили следующие результаты:

| Навеска калийных квасцов *г* | Найдено $Al_2O_3$ *г* | Действительное содержание $Al_2O_3$ *г* | Разность *г* |
|---|---|---|---|
| 1,0000 | 0,1087 | 0,1077 | +0,0010 |
| 2,0000 | 0,2178 | 0,2154 | +0,0024 |
| 3,0000 | 0,3258 | 0,3231 | +0,0027 |
| 4,0000 | 0,4352 | 0,4308 | +0,0044 |

Теперь получились ошибки пропорциональные, равные примерно 0,001 *г* на каждый грамм навески. Повышенные результаты в данном случае объяснялись наличием влаги в прокаленном осадке $Al_2O_3$. Окись алюминия даже после сильного прокаливания может удержать в себе некоторое количество влаги (стр. 000). Мы видим, таким образом, что в первой серии опытов получались ошибки суммарные, состоящие каждая из аддитивной и пропорциональной ошибок с преобладанием первой.

Этот пример показывает, какую ценность представляет анализ ошибок для нахождения источника неточности того или иного метода. Кроме того, он говорит о том, что при изучении какого-либо метода надо всегда брать различные по величине навески, чтобы возможные аддитивные и пропорциональные ошибки таким образом обнаружились.

**Неопределенные или случайные ошибки.** Этот класс ошибок, показывает те малые расхождения между результатами, какие получаются, когда какое-либо измерение производится с большой тщательностью тем же лицом по возможности в одинаковых условиях. Неопределенные ошибки нельзя заранее учесть или внести на них поправки, как в случае определенных ошибок, так как они не подчиняются какому-либо закону.

Обычно всегда утверждают, что предупреждение случайных ошибок вне власти наблюдателя, но следует понять, что утверждение это справедливо, если не менять условия и методы измерения. Работая в несколько отличных условиях и принимая особые меры предосторожности, или пользуясь иным ходом работы, можно иногда уменьшить колебания результатов ряда последовательных измерений до величин не имеющих значения. Иллюстрацией этого может служить взвешивание гигроскопического вещества. Предположим, что аналитик не знает о гигроскопических свойствах взвешиваемого вещества или недооценивает их и производит ряд последовательных высушиваний и взвешиваний для достижения постоянного веса. Результаты взвешиваний у него получатся колеблющимися, так как вес вещества при каждом взвешивании будет зависеть от времени, которое было затрачено на процесс взвешивания (это время определяет количество влаги, поглощенной веществом), и быть может от влажности атмосферы. Колеблющиеся результаты, полученные аналитиком, могут показаться ему необъяснимыми и он припишет их появлению случайных ошибок. В действительности же эти результаты объясняются колеблющимися, но определенными ошибками. Опытный аналитик сразу же поймет, что колебания в результатах взвешивания были вызваны гигроско-

личностью вещества, и будет дальше производить взвешивание в особых условиях, при которых поглощение веществом влаги из воздуха во время взвешивания будет исключено. Тогда различия в результатах взвешивания исчезнут или станут ничтожно малыми. Очевидно, что неопределенные ошибки имеют своим источником ограниченную способность наблюдателя контролировать условия работы или вводить поправки на изменения внешних условий или же его неспособность обнаружить появление новых факторов, влияющих на результат наблюдения или измерения.

Хотя введение определенных поправок на действие случайных ошибок и невозможно, все же некоторый вывод о наиболее вероятном результате целой серии измерений можно сделать на основе теории вероятностей.

Мы не будем здесь подробно излагать математическую сторону этой проблемы, прежде всего потому, что применение этих математических формул в обычном количественном анализе редко возможно и нужно. Все же каждый аналитик должен кое-что знать об общих методах вычисления наиболее вероятного результата из результатов многочисленных измерений и о степени надежности такого результата. Поэтому кратко этот вопрос мы все же рассмотрим.[1]

Изучение случайных ошибок основано на следующих положениях:

1) положительные и отрицательные отклонения одинаковой величины одинаково вероятны;

2) вероятность малого отклонения больше, чем вероятность большого отклонения;

3) очень большие отклонения очень мало вероятны.

Математическим анализом было найдено, что между вероятностью отклонения (а следовательно, и тем, как часто это отклонение будет повторяться) и величиной его существует следующее отношение.

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-h^2x^2}.$$

где $y$ — вероятность отклонения, $x$ — величина отклонения, вероятность которого равна $y$, $h$ — константа, значение которой зависит от характера измерения,[2] $\pi$ и $e$ — имеют свои обычные значения.

Рис. 68 представляет кривую, соответствующую этому уравнению, которая называется кривой вероятности или кривой ошибок. Кривая ясно показывает, что отрицательные и положительные отклонения от истинной величины одинаково вероятны и что малые отклонения встречаются чаще, чем большие; это вполне совпадает с опытными данными. Эта идеальная кривая соответствует бесконечно большому числу наблюдений; чем больше будет наблюдений, тем более их отклонения будут правильно выражаться кривой вероятности.

Кривая вероятности графически оправдывает обычно производимый выбор арифметического среднего из результатов серии наблюдений, в качестве наиболее вероятного значения, так как кривая эта имеет симметричную форму по отношению к оси $Y$. Расчет арифметического среднего основан собственно на положении, что положительные и отрицательные отклонения одинаково вероятны, положении, подтверждаемом опытом. Чем больше будет число наблюдений, тем ближе арифметическое среднее будет совпадать с наиболее вероятным значением. Если число наблюдений будет мало, разница между этими двумя величинами может быть значительной, особенно если воспроизводимость измерения не велика. Это надо всегда иметь в виду. Кроме того, не следует забывать, что *арифметическое среднее только тогда будет выражать истинное значение измеряемого количества, когда при измерении не производят никаких определенных ошибок.*

---

[1] Подробнее см.: T. Crumpler, J. Yoe, Chemical Computations and Errors, N. Y. 1940.

[2] $h = \dfrac{1}{\sqrt{2} \times \text{квадратичное отклонение}}$

Вернемся теперь к рис. 67. Мы видим, что арифметическое среднее $M$ не показывает нам истинного значения $T$. Отклонения от $M$ выражают неопределенные ошибки, а разность между $M$ и $T$ показывает определенную ошибку или сумму таких определенных ошибок, которые мы не учли или не могли учесть при анализе. *Только тогда, когда есть уверенность, что получаемые результаты колеблются по обе стороны от истинного значения определяемой величины, мы в праве придавать арифметическому среднему из этих результатов какое-либо значение.* Многие из ошибок количественного анализа всегда бывают одного знака. При взвешивании гигроскопического вещества в предыдущем примере мы можем получить только повышенный, а не пониженный результат. Если гигроскопическое вещество многократно взвешивалось каждый раз после его высушивания и таким образом был получен ряд цифр, то арифметическое среднее из них будет больше отклоняться от истинного значения, чем самый низкий из результатов взвешивания. Подобно этому при удалении

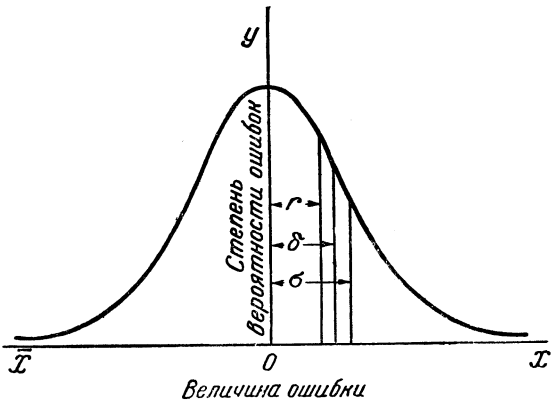



Рис. 68. Нормальная кривая ошибок: $\delta$ — среднее отклонение, $\sigma$ — стандартное отклонение и $r$ — вероятное отклонение.

осадка из сосуда, в котором производилось осаждение, мы можем сделать ошибку только отрицательного порядка, т. е. потерять часть осадка. В этих случаях мы имеем дело с псевдослучайными ошибками, являющимися в действительности ошибками определенными. Очень важно поэтому различать настоящие случайные ошибки, которые могут иметь положительное и отрицательное значение по отношению к истинной величине, и ошибки, которые только кажутся случайными, но в действительности всегда имеют одинаковый знак. В некоторых случаях мы не имеем возможности определить, являются ли колебания всегда «односторонними» или нет и в этих случаях принуждены принимать арифметическое среднее за наиболее вероятную цифру, не имея лучшей. Если измерение состоит из большого числа различных операций, вполне возможно, что даже в тех случаях, когда многие из этих операций имеют «односторонний» характер, все же средний результат получается очень близким к истине, так как односторонность одних операций может быть положительной, а односторонность других — отрицательной, и ошибки будут таким образом компенсировать друг друга. Степень взаимной компенсации зависит от числа отклонений и от их относительных значений. Если одна из стадий анализа дает односторонние отклонения бóльшие, чем отклонения, создаваемые другими стадиями анализа, мы в праве больше доверять результатам, несколько отклоняющимся от арифметического среднего в ту или иную сторону, в зависимости от знака главного отклонения. Иногда в этих случаях можно даже приблизительно учесть влияние этой главной ошибки и внести соответствующую поправку.

Принимая, что случайные ошибки ряда измерений следуют закону вероятности, мы должны найти, какой величины ошибку [1] дает нам арифметическое среднее из всех этих измерений. Можно доказать, что арифметическое среднее из результатов $n$ измерений, в которых вероятность ошибки одинакова, будет приближаться к истинному значению с вероятностью, в $\sqrt{n}$ раз превышающей вероятность совпадения с истинным значением какого-нибудь одного из этих измерений. Иначе говоря, если возможную ошибку одного измерения мы обозначаем буквой $u$, то возможная ошибка арифметического среднего будет равна $\frac{u}{\sqrt{n}}$.

Воспроизводимость одного измерения или ряда измерений можно выражать различными способами: средним отклонением, средней квадратичной и вероятной ошибками.

В химическом анализе чаще всего пользуются для этого так называемым средним отклонением одного измерения, т. е. средним из разностей между измеренными величинами и их арифметическим средним (причем на знаки разностей не следует обращать внимания!).

Среднее отклонение (абсолютное) одного измерения равно

$$\frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}.$$

Здесь $d$ — отклонение одного измерения, $n$ — число измерений.

* *Пример.* На титрование равных аликвотных частей раствора $Na_2CO_3$ были израсходованы следующие объемы HCl: 45,01; 45,07; 45,10 и 45,05 *мл*. Чему равно среднее отклонение одного титрования?

*Отв.:* Арифметическое среднее равно

$$\frac{45{,}01 + 45{,}07 + 45{,}10 + 45{,}05}{4} = 45{,}06 \text{ мл}.$$

Среднее отклонение одного титрования равно

$$\frac{0{,}05 + 0{,}01 + 0{,}04 + 0{,}01}{4} = 0{,}028 \approx 0{,}03 \text{ мл}^*.$$

*Среднее квадратичное отклонение одного измерения.* Квадрат этой величины является арифметическим средним из квадратов всех разностей между измеренными величинами их средним числом:

$$\sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n}}.$$

Если число измерений невелико, средняя квадратичная ошибка лучше выражается формулой [2]

$$\sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \ldots + d_n^2}{n-1}}.$$

---

[1] Термин „ошибка“ здесь применяется в широком значении, а не в том точном смысле, который определяется выражением $E = O - T$.

[2] Теоретическое среднее квадратичное отклонение основано на очень большом числе измерений. Если число измерений мало, вычисленное среднее может значительно отличаться от действительного. Принимая это в расчет, вместо фактора $\frac{1}{n}$, пользуются фактором $\frac{1}{n-1}$.

Среднее квадратичное отклонение является лучшим мерилом воспроизводимости, чем среднее отклонение, так как оно учитывает рассеяние ошибок (см. кривую на рис. 68).

*Вероятное отклонение одного измерения.* Эта величина ($r$) определяется следующим образом: если бы число измерений было бесконечным, то число ошибок, размер которых больше $r$, было бы равно числу ошибок, размер которых меньше $r$:

$$r = 0{,}67\sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \ldots + d_n^2}{n-1}}$$

В нормальной кривой ошибок вероятное отклонение представлено абсциссой линии, делящей площадь, охватываемую кривой в квадранте $XOY$ (или $XOY$) на две равные части (см. рис. 68).

Когда величина $n$ велика и рассеивание отклонений следует нормальной кривой ошибок, между тремя величинами, определяющими воспроизводимость, существует следующее отношение:

Среднее отклонение $= 0{,}80$ квадратичного отклонения $= 1{,}18$ вероятного отклонения.

Воспроизводимость самого арифметического среднего может быть выражена одним из следующих способов:

Средняя ошибка арифметического среднего $= \dfrac{\text{Среднее отклонение одного измерения}}{\sqrt{n}}$

Средняя квадратичная ошибка арифметического среднего $= \dfrac{\text{Среднее квадратичное отклонение одного измерения}}{\sqrt{n}}$

Вероятная ошибка арифметического среднего $= \dfrac{\text{Вероятное отклонение одного измерения}}{\sqrt{n}}$

*Пример.* Было сделано пять тщательных определений железа в железной руде объемным способом. Получились следующие результаты: 67,48; 67,37; 67,47; 67,43 и 67,40%. Надо найти средние отклонения, средние квадратичные ошибки и вероятные ошибки как отдельного определения, так и арифметического среднего.

Решение

| Найдено, % | $d$ | $d^2$ |
|---|---|---|
| 67,48 | 0 05 | 0,0025 |
| 67,37 | 0 06 | 0,0036 |
| 67.47 | 0,04 | 0 0016 |
| 67,43 | 0,00 | 0,0000 |
| 67,40 | 0,03 | 0,0009 |
| Арифметическое среднее 67,43 | $\sum d = 0{,}18$ | $\sum d^2 = 0{,}0086$ |

Среднее отклонение отдельного определения $= \dfrac{0{,}18}{5} = 0{,}036\%$ абс. или $0{,}05\%$ относит.

Среднее квадратичное отклонение отдельного определения $= \sqrt{\dfrac{0{,}0086}{4}} = 0{,}047\%$ абс. или $0{,}07\%$ относит.

Вероятное отклонение отдельного определения $= 0{,}67 \cdot 0{,}047 = 0{,}031\%$ абс. или $0{,}05\%$ относит.

Средняя ошибка арифметического среднего $= \frac{0{,}036}{\sqrt{5}} = 0{,}016\%$ абс. или 0,024% относительных.

Средняя квадратичная ошибка арифметического среднего $= \frac{0{,}047}{\sqrt{5}} = 0{,}021\%$ абс. или 0,031% относительных.

Вероятная ошибка арифметического среднего $= \frac{0{,}031}{\sqrt{5}} = 0{,}014\%$ абс. или 0,021% относительных.

В обычном количественном анализе воспроизводимость можно выражать средним отклонением отдельного определения. Так, в приведенном выше примере воспроизводимость анализа достаточно определяется тем, что среднее отклонение одного измерения составляет 0,05% относит.

Точность получаемого результата можно увеличить (поскольку дело касается случайных ошибок), произведя большое число измерений. Чем больше будет число измерений, тем ближе будет среднее арифметическое к истинному значению измеряемой величины. Следует, однако, помнить, что случайная ошибка арифметического среднего понижается не пропорционально числу измерений, а пропорционально квадратному корню из этого числа. Поэтому скоро наступает момент, когда дальнейшее увеличение точности за счет увеличения числа измерений становится столь малым, что не оправдывает связанной с ним затраты времени и труда. Если случайная ошибка среднего из $n$ определений равна $U$, то случайная ошибка $2n$ определений будет равна $0{,}71\,U$; $3n$ определений равна $0{,}58\,U$; $4n$ определений равна $0{,}50\,U$ и т. д. (рис. 69).

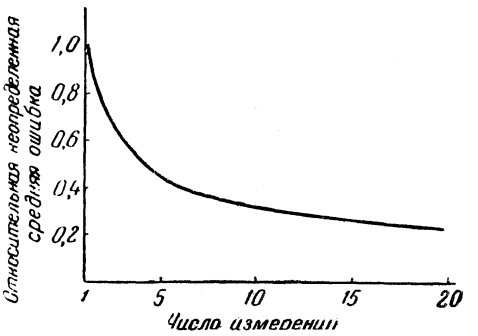



Рис. 69. Зависимость воспроизводимости среднего измерения от числа измерений.

Если произвести достаточное количество измерений, чтобы величина вероятного отклонения ($r$) была известна с достаточной точностью, можно рассчитать вероятность того, что ошибка определения окажется в заданных границах $\pm x$. Для этого пользуются табл. 35, которая дает эти возможности для различных значений $\frac{x}{r}$ ($r$ — вероятное отклонение). Предполагается, что различные отклонения рассеиваются в соответствии с нормальной кривой ошибок (см. рис. 68). Некоторые примеры пользования этой таблицей будут даны ниже.

**Отбрасывание отдельных результатов измерений.** Случается иногда, что один из результатов серии измерений какой-либо величины значительно отличается от всех других. Если все измерения производились одинаково тщательно, то возникает вопрос, можно ли этот сомнительный результат отбросить, если даже исследователь не знает, сделал ли он какую-либо ошибку при получении этого результата? На этот вопрос можно ответить утвердительно, ибо можно доказать на основании математической теории ошибок, что если отклонение этого сомнительного результата от среднего значения превосходит некоторую критическую величину, то очень мало вероятно, чтобы мы имели право на включение этого результата в общий ряд с другими результатами. Другими словами, мало вероятно, чтобы это большое отклонение объяснялось случайностью, т. е. случайным соединением многих малых присущих самому методу измерения ошибок и всех при этом одного знака. Более вероятно, что это некоторая неизвестная ошибка, относящаяся к классу определенных ошибок.

Так, например, получение одного высокого результата при выполнении серии весовых аналитических определений может объясняться тем, что в тигель, содержащий взвешиваемый осадок, попало какое-нибудь постороннее вещество.

Таблица 35. *Вероятность отклонений (P — вероятность того, что ошибка будет лежать в границах ± x; r — вероятное отклонение)*

| x/r | P | x/r | P |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,0538 | 4,4 | 0,9970 |
| 0,5 | 0,2641 | 4,5 | 0,9976 |
| 1,0 | 0,5000 | 4,6 | 0,9981 |
| 1,5 | 0,6883 | 4,7 | 0,9985 |
| 2,0 | 0,8227 | 4,8 | 0,9988 |
| 2,5 | 0,9082 | 4,9 | 0,9990 |
| 3,0 | 0,9570 | 5,0 | 0,9993 |
| 3,5 | 0,9818 | 5,1 | 0,9994 |
| 4,0 | 0,9930 | 5,2 | 0,9996 |
| 4,1 | 0,9943 | 5,3 | 0,9997 |
| 4,2 | 0,9954 | 5,4 | 0,9997 |
| 4,3 | 0,9963 | ∞ | 1,0000 |

До какой степени этот отличающийся от других результат должен отклоняться от среднего значения, чтобы его можно было отбросить, является несколько спорным вопросом. Различные авторы подходят к этому по-разному. Для общего применения в количественном анализе мы принимаем тот критерий, которым пользуется большинство статистиков[1]. Они считают, что *результат можно отбросить, если его отклонение от арифметического среднего дважды превышает среднее квадратичное отклонение отдельного измерения.*

Такой результат имеет вероятность, равную 0,045 (см. табл. 35). Другими словами, из тысячи измерений можно ожидать, что лишь 45 измерений покажут случайные отклонения этого порядка. Следовательно, возможность того, что данное отклонение вызвано лишь случайностью[2], равна 1 : 21.

Поскольку средняя квадратичная ошибка отдельного определения в пределе равна 1,25 × среднее отклонение, мы можем для большинства практических целей выразить критическое отношение, допускающее отбрасывание сомнительного результата, следующим образом:

$$\frac{\text{Отклонение сомнительного результата}}{\text{Среднее отклонение}} > 2{,}5.$$

[1] Этот критерий применяли Фишер и Поуэр для изучения точности и воспроизводимости микроаналитического определения углерода и водорода (R. Fisher, tatistical Methods for Research Workers 5 th. ed., p. 44, London 1934; F Power, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **11**, 662 (1939).

[2] Приведенный критерий для суждения о возможности отбросить сомнительную цифру, очевидно, зависит от числа сделанных измерений. Он не может быть применен к тем случаям, когда число измерений велико. В серии из 2? измерений какой-нибудь величины один результат вполне нормально (т. е. в соответствии с приведенной выше вероятностью) должен показать отклонение, в 2 ли больше раза превышающее среднюю квадратичную ошибку. Критерий Шовене (см. Mellor, Higher Mathematics for Students of Chemistry and Physics) принимает в расчет число сделанных измерений. Наш критерий вполне удовлетворителен для большинства случаев, встречающихся в количественном анализе, в котором обычно производят относительно небольшое число параллельных определений.

Мы можем, следовательно, при отбрасывании сомнительного результата в серии опытов руководиться следующим правилом.

*Надо вычислить арифметическое среднее и среднее отклонение, не включая в расчеты сомнительного результата опытов. Затем надо разделить отклонение сомнительного результата на среднее отклонение. Если частное от деления больше 2,5, то цифру, вызывающую сомнение, можно отбросить.* Для того чтобы применить это правило, надо иметь не менее четырех результатов. Если имеется всего лишь три результата, то среднее отклонение придется тогда находить по двум из них (один из трех результатов сомнителен), и оно будет слишком недостоверным, чтобы можно было из него выводить какие-либо заключения.

*Пример.* При определении содержания хлора в образце хлористой соли было найдено 30,34; 30,22; 30,42 и 30,48% хлора. Следует ли отбросить какой-нибудь из этих результатов?

Сомнительным, очевидно, будет результат 30,22. Арифметическое среднее остальных трех результатов равно 30,41. Среднее отклонение равно 0,05; отклонение сомнительного результата от среднего арифметического равно 0,19. Так как частное $\frac{0,19}{0,05} = 3,8$ (т. е. больше 2,5), результат 30,22 следует отбросить и не включать в расчет средней величины.

Выводы, которые делаются при применении этого правила, не следует считать очень достоверными, поскольку в большинстве случаев среднее отклонение вычисляется из небольшого числа измерений и оно может поэтому заметно отличаться от действительной величины среднего отклонения. Когда сомнительный результат получается среди ограниченного числа измерений, лучше всего произвести еще несколько измерений. Но если это сделать нельзя, то тогда следует непременно воспользоваться приведенным выше правилом и отбросить сомнительный результат [1].

**Ошибка в результате, выводимом из нескольких измерений.** Конечный результат анализа почти всегда выводится из измерений нескольких величин. Возникает важный вопрос: чему будет равна ошибка в таком результате, вычисленном из ряда чисел, каждое из которых имеет в себе известную или возможную ошибку? Ответ на этот вопрос кратко дан [2] в виде табл. 36.

Справедливость формул в этой таблице очевидна. Приведем несколько примеров.

*Пример 1.* Навеска пробы поглотила 1% влаги во время взвешивания, осадок был загрязнен 2% соосажденного вещества, оставшегося без изменения при прокаливании, а прокаленный осадок содержал 2% влаги. Если содержание определяемой составной части пробы оказалось равным 10,0%, чему равна ошибка в этом результате в абсолютных и относительных процентах?

*Отв.*: ошибка в относительных процентах $= -1 + 2 + 2 = +3\%$; ошибка в абсолютных процентах $= +\frac{3}{100} \cdot 10 = +0,3\%$.

---

[1] Иногда дают другой критерий для суждения о возможности отбросить сомнительный результат: отклонение этого результата должно в четыре раза превышать среднее отклонение. Вероятность нормального возникновения такого отклонения равна 0,0014. Это означает, что возможность случайного его появления равна лишь 1 : 700. Если мы будем руководствоваться этим правилом, то вполне вероятно, что включим ошибочный результат в свои расчеты среднего значения, что вызывает в такой же мере возражения, как и необоснованное отбрасывание того или иного результата. Можно далее заметить, что если число измерений невелико, то мы вправе отбросить при вычислении среднего тот результат, который больше всего отклоняется от других, даже если он является нормальным членом в ряду полученных результатов, так как при включении его в расчеты, он чрезмерно повлияет на величину получаемого среднего значения.

[2] A. Benedetti-Pichler, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 8, 376 (1936).

Таблица 36. *Ошибка в результате, выводимом из нескольких измерений*

$R$ — конечный результат
$A$, $B$, $C$ — измеренные количества, из которых выводится величина $R$
$r$, $a$, $b$, $c$ — абсолютные ошибки (или отклонения) в найденных $R$, $A$, $B$ и $C$
$r_r$, $a_r$, $b_r$, $c_r$ — относительные ошибки в величинах $R$, $A$, $B$ и $C$

| $R$ вычислено сложением или вычитанием | $R$ вычислено умножением или делением |
|---|---|
| $(R = A + B - C)$ | $\left(R = \frac{AB}{C}\right)$ |
| Определенные ошибки: $r = a + b - c$ | $r_r = a_r + b_r - c_r$ |
| Неопределенные ошибки: | |
| $r = \pm\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$ | $r_r = \pm\sqrt{a_r{}^2 + b_r{}^2 + c_r{}^2}$ |

*Пример 2.* Если в отдельном взвешивании ошибка может быть равна 0,0001 *г*, с какой воспроизводимостью можно определить массу какого-либо тела?

*Отв.*: ошибка в данном случае относится к классу неопределенных ошибок и математическая теория ошибок показывает, что воспроизводимость результата выражается величиной $\pm\sqrt{0{,}0001^2 + 0{,}0001^2} = \pm 0{,}00014$ *г*. Под корнем стоит сумма двух величин, так как нахождение веса тела сводится всегда к двум измерениям: нахождению точки равновесия при ненагруженных и нагруженных весах.

*Пример 3.* Принимая, что вероятная ошибка отдельного взвешивания равна 0,0001 *г*, надо определить, чему равна вероятная ошибка в результате определения иона $Cl^-$, если навеска хлорида была равна 0,20 *г*, а вес осадка AgCl был равен 0,25 *г*.

*Отв.*: найдем ошибку в относительных процентах; вероятная ошибка $= \pm\sqrt{(2 \cdot 0{,}05^2) + (2 \cdot 0{,}04^2)} = \pm\sqrt{0{,}0082} = \pm 0{,}09\%$ относит. (* $a_r = \frac{0{,}0001}{0{,}20} \cdot 100 = 0{,}05$; $b_r = \frac{0{,}0001}{0{,}25} \cdot 100 = 0{,}04$; квадраты этих цифр умножают на 2, так как результат каждого взвешивания находят двумя измерениями, см. предыдущий пример *). При желании иметь результат в абсолютных процентах, вычисляем: вероятная ошибка $= 0{,}09 \cdot \frac{Cl}{AgCl} \cdot \frac{0{,}25}{0{,}20} = \pm 0{,}03\%$ абсолютных.

**Величина навески.** В аналитической работе часто приходится встречаться с вопросом, какой величины надо брать навеску, чтобы ошибка в найденном процентном содержании определяемого компонента не превысила заданной величины? Принимается, что значения неопределенных ошибок во всех измерениях известны.

Подойдем к решению этой задачи, определив, прежде всего, какого размера должна быть навеска, чтобы среднее отклонение найденного процентного содержания определяемого компонента имело заданное значение. Процентное содержание определяемой составной части навески выражается следующим образом:

$$P = \frac{100\,FM}{S},$$

где $F$ — химический фактор пересчета; $M$ — *измеренная* составная часть (например, вес осадка; если определение производится весовым методом); $S$ — навеска пробы.

Абсолютные средние отклонения величин $P$, $M$ и $S$ обозначим через $p$, $m$ и $s$, а относительное среднее отклонение этих же величин через $p_r$, $m_r$ и $s_r$.

Абсолютное среднее отклонение каждого отдельного взвешивания обозначим через $w$.

Относительное среднее отклонение величины $P$ выражается формулой (см. табл. 36):

$$p_r = \pm\sqrt{m_r^2 + s_r^2} = \pm\sqrt{\left(\frac{m}{M}\cdot 100\right)^2 + \left(\frac{s}{S}\cdot 100\right)^2}. \qquad (1)$$

Это общее уравнение, которое может быть приложено одинаково и к весовому, и к объемному, и к другим видам количественного анализа. Для весового анализа это выражение принимает вид:

$$p_r = \pm\sqrt{\left(\frac{1{,}4\,w}{M}\cdot 100\right)^2 + \left(\frac{1{,}4\,w}{S}\cdot 100\right)^2}$$

(* величина $1{,}4\,w$ — ошибка взвешивания при учете, что каждое взвешивание производится два раза, см. решение примера 2, стр. 294 *).

Подставляя в это уравнение вместо $M$ его значение $\frac{PS}{100F}$ и решая это уравнение относительно $S$, получаем:

$$S = \frac{1400\,w}{p_r}\sqrt{\left(\frac{100F}{P}\right)^2 + 1}. \qquad (2)$$

Если $\frac{100F}{P} \leqslant 0{,}5$, этой величиной можно пренебречь [1] и тогда уравнение (2) принимает вид: $S = \frac{1400\,w}{P_r}$; если величина $\frac{100F}{R} > 2$, то можно отбросить единицу в подкоренном выражении и уравнение (2) примет вид: $S = \frac{1400\,wF}{P_r R}$.

Приведенное выражение дает вес пробы, которую надо взять, чтобы в найденном процентном содержании $P$ определяемой составной части среднее отклонение (из ряда параллельных определений) было в пределах $\pm p_r$, если ошибка взвешивания (абсолютная) равна $w$.

Обычно, однако, аналитики желают знать величину навески, которая должна быть взята, чтобы была практическая уверенность в том, что при выполнении одного определения (а не серии параллельных определений) не произойдет отклонение, выходящее за пределы $\pm p_r$. Очевидно, что если величина навески возрастает, то относительная случайная ошибка величины $P$ падает. Другими словами, с увеличением навески уменьшается вероятность того, что заданная допустимая величина ошибки будет превышена. Найти величину этой вероятности нетрудно.

Из уравнения (2) можно вывести, что

$$(p_r)_S = \frac{\text{Константа}}{\text{Навеска}},$$

где $(p_r)_S$ — отклонение, равное среднему отклонению при навеске $S$. Вероятность того, что какое-либо отклонение превысит величину среднего отклонения

[1] Если какая-нибудь величина $R$ находится двумя измерениями $A$ и $B$ и относительная неопределенная ошибка величины $B$ составляет 0,5 (или меньше) относительно неопределенной ошибки величины $A$, то можно пренебречь ошибкой измерения $B$, так как суммарная ошибка в величине $R$ будет в самом худшем случае лишь на 12% больше, чем ошибка, вызываемая одним лишь измерением $A$:

$$\left(\frac{\sqrt{1 + 0{,}5^2}}{\sqrt{1}} = 1{,}12\right).$$

при навеске $S$, мы можем найти по табл. 37. В этой таблице даны величины $\frac{x}{r}$, где $x$ — величина отклонения, а $r$ — вероятная ошибка. Поскольку мы знаем, что среднее отклонение = 1,18 × вероятная ошибка (стр. 290) = 1,18 $r$ $\frac{x}{r} = 1{,}18$, а соответствующая этой величине $\frac{x}{r}$ вероятность по табл. 35 равна 0,57. Если навеску увеличить вдвое (2 $S$), то новая величина среднего отклонения будет $(p_r)_{2S} = \frac{(p_r)_S}{2}$. Так как вероятность отклонения меньшего, чем $(p_r)_{2S}$, при навеске 2 $S$ будет, очевидно, та же, что и вероятность отклонения $(p_r)_S$ при навеске $S$, то вероятность получения отклонения в пределах $\pm (p_r)_S$ при навеске 2 $S$ будет отвечать $\frac{x}{r} = 2{,}36$, т. е. будет равна (по табл. 37). 0,889. Значения вероятностей ошибки $(p_r)_S$ при разных навесках даны в табл. 37.

Из этой таблицы можно сделать вывод, что если взять навеску, в 4 раза превышающую ту, которая дала бы (при достаточном числе определений) заданное среднее отклонение, то очень мало вероятно, чтобы ошибка, превышала это заданное среднее отклонение[1]. *Этот вывод сделан при условии, что единственным источником случайных ошибок в анализе является взвешивание.*

Таблица 37. *Вероятность что отклонение* $\pm (p_r)_S$ *не будет превзойдено при различных значениях величины навески (выраженных по отношению к навеске* $S$)

| Величина навески | Вероятность | Возможность того, что ошибка превысит допустимые границы |
|---|---|---|
| $S$ | 0,574 | 1 : 1,3 |
| 2 $S$ | 0,889 | 1 : 8 |
| 2,5 $S$ | 0,953 | 1 : 20 |
| 3 $S$ | 0,983 | 1 : 58 |
| 3,5 $S$ | 0,9946 | 1 : 184 |
| 4 $S$ | 0,9986 | 1 : 713 |
| 4,5 $S$ | 0,9997 | 1 : 3330 |

**Определение точности и воспроизводимости метода.** Аналитические методы значительно отличаются друг от друга по точности и воспроизводимости. Воспроизводимость метода определить гораздо легче, чем его точность. При анализе чистых растворов определяемого вещества и воспроизводимость и точность определить нетрудно. Но при анализе сложных материалов (как это бывает в практической работе) могут потребоваться разделения, и точность получаемого результата будет больше зависеть от всех предварительных ступеней анализа, чем последней операции определения.

Для нахождения воспроизводимости и точности метода берут заранее известное количество определяемого компонента в форме тщательно очищенного соединения определенного состава (или в виде элемента). Поскольку атомные веса определены с бóльшей точностью, чем та, которую можно ожидать от обыкновенного анализа, мы можем принять, что, взяв точную навеску такого соединения, мы будем знать истинное содержание в ней определяемого компонента. Затем в соответствующих условиях производят серию определений — от пяти до десяти. Арифметическое среднее полученных результатов даст среднее отклонение. По величине среднего отклонения отдельного определения можно судить о *воспроизводимости* метода. Разница между полученным средним результатом анализа и теоретически рассчитанным по составу взятого вещества даст постоянную ошибку метода.

Приведем пример[2]. При весовом микрохимическом определении алюминия с помощью 8-оксихинолина для анализов брали навески от 1,7 до 6,5 *мг* чи-

[1] A. Benedetti-Pichler, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **11**, 226 1939).
[2] A. Benedetti-Pichler, Mikroch. Pregl Festschrift, 6 (1929).

стых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Произведенные девять определений дали следующие результаты (процентное содержание $Al_2O_3$):

| | | |
|---|---|---|
| 10,74 | 10,77 | 10,77 |
| 10,77 | 10,81 | 10,82 |
| 10,73 | 10,86 | 10 81 |

Арифметическое среднее = 10,79% $Al_2O_3$; среднее отклонение = ±0,034%. Средняя ошибка арифметического среднего = 0,011%. Истинное процентное содержание $Al_2O_3$ = 10,77%. Не приводя всех этих цифр, можно результат исследования этого метода передать более коротко [1]: было сделано девять определений алюминия 8-оксихинолином в чистом $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (навески 1,7—6,5 *мг*); полученный средний результат = 10,79 ± 0,011% $Al_2O_3$; теоретическое содержание $Al_2O_3$ = 10,77%.

Постоянная ошибка метода равна, повидимому, +0,2% относительных. Для того чтобы определить, имеет ли эта величина какое-либо значение, можно воспользоваться правилом, изложенным на стр. 000:

$$\frac{\text{Истинное значение} - \text{найденное среднее}}{\text{Среднее отклонение арифметического среднего}} = \frac{0,2}{0,1} = 2.$$

Поскольку эта величина меньше 2,5, можно сделать вывод, что отклонение арифметического среднего от истинной величины вызвано случайными ошибками. Сделать же вывод о существовании постоянной ошибки метода мы по этим данным не можем.

Среднее отклонение отдельного определения равно ±0,034% абсолютных или ±0,3% относительных. Можно ожидать, что и в будущем, если производить определения в тех же условиях (включая и величину навески), то мы не получим ошибки, превышающей 0,3% относительных, а ошибка в 1,2% относительных может случиться лишь 1 раз на 700 определений.

## Точность, которую можно требовать в количественном анализе

Каковы границы допустимых ошибок в количественном химическом анализе? На этот вопрос нельзя дать общий ответ, охватывающий все случаи анализа. Прежде всего требуемая точность зависит от цели анализа, от того, где и как будут применяться результаты анализа. Анализы, производимые для нахождения значения некоторых природных констант (например атомных весов) или для открытия или проверки законов природы (например, законов Фарадея), должны, очевидно, выполняться с исключительной тщательностью. Особенно это относится к случаю определения атомных весов. Атомные веса имеют основное значение и в чистой науке и в прикладном знании. Точность атомных весов имеет огромнейшее значение в количественном анализе, так как от нее косвенно зависят результаты всех аналитических определений.

Следующими в порядке точности являются анализы, в которых определение главных компонентов требуется с точностью 1 : 1000. Сюда относятся многие научные анализы (анализы горных пород; анализы, производимые для установления формул искусственно приготовленных соединений и минералов и т. д.),

[1] A. Benedetti-Pichler, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 8, 374 (1936).

а также и многие производственные анализы. Однако и в этих случаях иногда допустимы ошибки в несколько десятых процента (относительных) и даже больше.

Затем существуют другие типы анализов, в которых к высшей степени точности не стремятся, так как она не нужна. Многие определения, например, в физиологическом анализе или анализе пищевых продуктов считаются вполне удовлетворительными, если результаты отклоняются от истины на несколько относительных процентов. Очевидно, выполнение определения в этом случае с большой точностью, если и возможно, будет все же излишней тратой времени и труда.

Вообще говоря, точность, которая может быть достигнута в каждом анализе, зависит от времени, какое можно посвятить этому анализу. Производя, например, двукратные или трехкратные осаждения при разделениях, можно обычно сильно увеличить точность разделений, за счет дополнительного времени и усилий. Если одно осаждение приводит к результатам достаточной точности, то было бы нелепо производить переосаждения, когда в большей точности нет нужды. Это все дело здравого смысла. Аналитик должен обладать известным чувством цифр. В этой книге мы будем уделять внимание главным образом методам, приводящим к результатам довольно большой точности. Аналитик, умеющий выполнять точные анализы и знающий все факторы, влияющие на точность этих анализов, поймет, какие изменения в ходе анализа допустимы в тех случаях, когда можно удовлетвориться результатами меньшей точности. В некоторых случаях мы покажем в таблицах размер ошибок, возникающих при отклонении от рекомендованного хода анализа.

При учете факторов, влияющих на степень точности, с какой данная составная часть пробы может быть определена данным методом, особое внимание следует обращать на вещества, сопровождающие определяемый компонент, и на их относительные количества. Чистые растворы солей обычно не составляют затруднений для анализа, и при внимательном отношении к технике работы, анализируя такие растворы, можно достичь очень большой точности. Другое дело, когда искомая составная часть сопровождается многими посторонними веществами, которые могут помешать ее определению. Определение, например, кальция в его чистой соли никаких особых трудностей не представляет, но если вместе с кальцием присутствует магний, как это обычно бывает, получение точных результатов осложняется. Поэтому естественно, что при анализе сложных природных материалов и промышленных продуктов можно ожидать бóльших ошибок, чем при анализе чистых растворов.

Как уже было отмечено, в обычном тщательном анализе при определении основных компонентов, т. е. тех составных частей пробы, которые находятся в ней в относительно больших количествах, стремятся к достижению точности 1 : 1 000. Нельзя, к сожалению, точно сказать, при каком наименьшем процентном

содержании определяемого компонента в пробе можно ожидать такой точности, так как это зависит в значительной мере от фактора пересчета (в весовом анализе). При прочих равных условиях относительные ошибки определения будут пропорциональны факторам пересчета. В общем, можно сказать, что при определении составной части пробы, содержащейся в последней в количестве 10%, не следует ожидать точности в 1 : 1 000, т. е. ± 0,01% абсолютных. С другой стороны, ошибка в 1 : 100 в этом случае была бы слишком велика. Требуемая точность лежит где-то между этими границами. Для составных частей, входящих в состав пробы в количествах, меньших 10%, возможная точность их определения показана ниже (*x* означает цифру, которая может изменяться):

| Процент составной части в пробе . . | 1,00 | 0,1 | 0,01 | 0,001 |
|---|---|---|---|---|
| Допустимые колебания . . . . . | 0,0 *x* | от 0,0 *x* до 0,00 *x* | 0,00 *x* | от 0,00 *x* до 0,000 *x* |

Эти данные имеют, конечно, весьма общий и приблизительный характер.

Для компонентов, присутствующих в пробе в больших количествах, важна величина относительной ошибки; при средних содержаниях определяемого компонента в пробе следует принимать в расчет и относительную и абсолютную ошибки; для очень малых количеств величина относительной ошибки обычно не имеет большого значения. Имеются случаи, однако, когда вещество находится в очень малых количествах в пробе, и все же оно должно быть определено с малой относительной ошибкой; примером может служить определение золота в руде.

Вещества, присутствующие в пробе в количествах от 0,01% до 0,001%, не могут быть определены с достаточной точностью весовым путем, так как точность аналитических весов не многим больше 0,0001 *г*. Это означает, что при навеске порядка одного грамма бесцельно ожидать точности, превышающей 0,01% абсолютных. Даже такая точность может быть не достигнута вследствие растворимости осадка, действия относительно больших количеств других веществ пробы и т. д. Для определения компонентов, присутствующих в пробе в очень малых количествах, надо пользоваться объемными и колориметрическими методами, особенно последними. Относительная ошибка колориметрических методов велика; это величина порядка 2—5%, но при малом содержании определяемого компонента (0,1—0,001%) такая ошибка не имеет значения. Для определения очень малых количеств большую ценность представляют спектроскопические методы (стр. 717), хотя и эти методы дают довольно большую относительную ошибку.

Когда для анализа имеется очень небольшое количество пробы, можно пользоваться микрометодами (стр. 17). При при-

менении техники микроанализа можно произвести анализ навески, в 100 раз меньшей по сравнению с обычной, примерно с той же точностью.

### Методы проверки точности анализов

**Параллельные определения.** Несколько параллельных определений одного и того же компонента в пробе служат для проверки получаемого результата, увеличивая уверенность в надежности полученной цифры (если результаты параллельных определений хорошо между собой сходятся); кроме того, арифметическое среднее из нескольких цифр ближе к истине, чем результат одного определения, поскольку речь идет о случайных ошибках.

Результаты параллельных определений должны достаточно хорошо сходиться друг с другом. В большинстве анализов, когда процентное содержание определяемой составной части пробы не слишком мало (главные компоненты пробы), разность между результатами параллельных определений не должна превышать трех частей на тысячу. Если результаты двух или трех определений отличаются друг от друга значительно, то ни одному из этих результатов доверять нельзя; надо произвести дальнейшие определения, пока не будет достигнуто удовлетворительное схождение результатов. Параллельные определения особенно ценны для обнаруживания грубых ошибок и промахов в работе. Но если результаты двух или нескольких определений сходятся прекрасно, то это ни в коем случае не является основанием для вывода, что эти результаты совпадают с истинным содержанием определяемого компонента. Учащиеся очень часто делают этот ложный вывод. Хорошее совпадение указывает лишь, что случайные ошибки или колебания определенных ошибок при всех этих параллельных определениях были почти одинаковыми. И все же полученный результат может содержать в себе довольно большую постоянную ошибку (см. рис. 67). Хорошее совпадение параллельных определений показывает только, что условия, в которых производились эти определения, были почти одинаковыми; точность анализа таким совпадением ни в коей мере не гарантируется. Но если параллельные определения не сходятся, это указывает на какие-то ошибки или промахи оперативного порядка, которые надо учесть.

На стр. 291 мы уже отмечали, что чем больше будет число сделанных измерений, тем меньше будет отклоняться от истинной величины среднее арифметическое из результатов этих измерений, если при измерении совершаются ошибки, относящиеся только к классу неопределенных или случайных. Число параллельных определений, которые должны быть сделаны, зависит в каждом отдельном случае от значения, какое придается получаемым результатам. При определении атомных весов, например, производят восемь, десять или даже больше определений. Большое число определений надо производить при проверке точности какого-либо метода анализа или пригодности какого-либо вещества в качестве исходного (стр. 460) при установке титра. В объемных ана-

лизах достаточно двух или трех определений. В большинстве случаев два параллельных определения следует предпочесть трем, потому что приобретение несколько большей уверенности в получаемом результате при трех определениях более чем уравновешивается дополнительным расходом времени, труда и необходимостью иметь большее количество приборов и посуды. Аналитик должен научиться работать так тщательно, чтобы разность между результатами двух параллельных определений была всегда очень малой и результат третьего определения не мог бы внести заметных изменений в арифметическое среднее между первыми двумя результатами. Начинающему студенту можно, однако, рекомендовать производить свой первый анализ (или первые два анализа) с тремя параллельными навесками пробы.

При установке титров различных растворов всегда следует проводить три параллельных определения, так как ошибка в титре должна быть возможно меньшей, потому что она будет в дальнейшем отражаться на всех последующих определениях с этим титрованным раствором.

**Суммирование результатов.** Когда все составные части пробы определены, можно проверить точность всего анализа, складывая друг с другом процентное содержание всех компонентов. При идеально выполненном анализе сумма должна быть равна 100% [1], но в действительности вследствие неизбежных ошибок мы точно 100% никогда не получаем. Получается сумма несколько выше или ниже 100%, в зависимости от знака ошибок. Хорошо сделанный анализ дает сумму, очень близкую к 100%. Насколько она может отклоняться от 100%, нельзя установить одинаково для всех случаев, так как это зависит от таких, например, факторов, как число компонентов в пробе. Одни анализы естественно труднее и сложнее других. При анализе горных пород, состоящих примерно из 20 компонентов, сумму можно считать удовлетворительной, если она лежит в пределах от 99,75 до 100,50%. При более простых анализах можно требовать лучшей суммы. Если сумма результатов анализа несколько превышает 100%, то такой анализ обычно считается более удовлетворительным, чем анализ, давший сумму несколько ниже 100%, так как во время анализа в раствор всегда попадают посторонние вещества из реактивов и посуды. Сумма значительно ниже 100% показывает, что какие-то составные части пробы не были определены.

Если сумма получилась очень хорошей, то такой результат может, конечно, иногда объясняться взаимной компенсацией довольно больших ошибок, но все же обычно может служить свидетельством достаточной точности анализа.

**Баланс ионов.** В неорганическом анализе часто имеют дело с пробами, состоящими из электролитов. Последние образуются анионами и катионами, которые, естественно, должны присутствовать в пробе в эквивалентных количествах, иначе проба не была бы электронейтральной. Этим можно воспользоваться для проверки точности анализов различных смесей электролитов в твердом виде или в растворе, если анализ сделан идеально правильно. Сумма всех катионов, выраженных в граммэквивалентах или миллиграммэквивалентах, должна, очевидно, быть равна также выраженной сумме всех анионов.

Для иллюстрации применения принципа баланса ионов рассмотрим следующий пример.

Состав раствора, содержащего кальций-, магний-, натрий-, калий-, хлор-сульфат- и бикарбонат-ионы, оказался следующим:

| Ионы . . . . . | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^{+}$ | $K^{+}$ | $Cl^{-}$ | $SO_4^{2-}$ | $HCO_3^{-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Содержание в 100 *мл* раствора, *г* . . . . . | 0,4080 | 0,1339 | 0,2070 | 0,0586 | 0,3736 | 0,9990 | 0,6322 |

[1] Предполагается, что атомные веса всех элементов известны точно. В действительности, мы недостаточно точно знаем атомные веса только некоторых редких элементов.

Для проверки баланса ионов надо пересчитать эти цифры на миллиграмм-эквиваленты и отдельно сложить катионы и анионы:

| Катионы | *мг*-эквиваленты в литре | Анионы | *мг*-эквиваленты в литре |
|---|---|---|---|
| $Ca^{2+}$ | 203,6 | $Cl^-$ | 106,1 |
| $Mg^{2+}$ | 110,1 | $SO_4^{2-}$ | 208,0 |
| $Na^+$ | 90,0 | $HCO_3^-$ | 103,6 |
| $K^+$ | 15,0 | | 417,7 |
| | 418,7 | | |

Схождение, как видно, вполне удовлетворительное, так как разность составляет только 1 на 400 или 0,25%. Этот анализ можно считать поэтому заслуживающим доверия. Если бы, с другой стороны, для суммы катионов было получено 420, а для суммы анионов 412, то анализ нельзя было бы признать удовлетворительным, так как разность составляла бы 2%, — величина слишком большая; очевидно, в этом случае определение одного или нескольких компонентов сделано с ошибкой или же некоторые ионы не были определены.

**Другие методы анализа.** Точность полученного результата можно иногда проверить, повторив анализ, но совершенно другим методом. Например железо можно сначала определить весовым путем, осаждая его в виде гидроокиси железа после удаления всех мешающих элементов и прокаливая осадок до окиси железа. Затем можно железо определить объемным путем, восстанавливая его до двухвалентного состояния и титруя раствором какого-нибудь окислителя, например бихромата калия. Если эти два метода, сильно отличающиеся друг от друга, приведут примерно к одинаковым результатам, то можно считать вполне вероятным, что полученные результаты будут очень мало отклоняться от истинного значения, так как методические и даже оперативные ошибки в этих методах совершенно различны. Это очень хороший способ подтверждения результата анализа, и им надо всегда пользоваться, когда цель анализа имеет большое практическое или теоретическое значение.

## Методы увеличения точности анализов

Уменьшение ошибок химических анализов, связанное с проверкой разновесок и мерной посуды, очисткой реактивов, применением посуды из химически устойчивого стекла и улучшением техники работы, само собой разумеется, и на этом мы останавливаться не будем. Так же очевидно, что навеску пробы надо брать подходящих размеров, чтобы при взвешивании осадка ошибка взвешивания меньше отражалась на результате. Здесь мы рассмотрим лишь, как можно уменьшить методические ошибки, так как это наиболее серьезные ошибки, которых труднее всего избежать. Об уменьшении случайных ошибок путем проведения параллельных определений было уже сказано (стр. 300).

1. **Внесение поправок.** Во многих случаях, когда устранение ошибки невозможно, можно внести в полученный результат соответствующую поправку. Так, например, можно определить количество примесей во взвешенном осадке и вес этих примесей вычесть из веса осадка. Часто определяют количество вещества, оставшееся в растворе после осаждения, и вносят таким образом поправку на растворимость осадка. Потерю в весе платинового тигля, происходящую при сильном прокаливании, можно определить, осторожно очистив тигель, прокалив его и снова взвесив. Во многих случаях нахождение поправки требует

такого большого труда, что в обычных анализах от внесения поправок отказываются. Поправки для приборов (особенно бюреток и разновесок) находятся сравнительно легко и ими пользуются часто.

**2. Проведение глухого опыта.** Поправку, на ошибки, возникающие от внесения в раствор примесей из реактивов и посуды, находят, проводя так называемый глухой опыт. В глухом опыте навески пробы не берут, а во всех других отношениях точно следуют ходу работы, какой применяется при анализе пробы: приливают те же количества реактивов, разбавляют раствор до того же объема, то же количество времени отдают каждой стадии анализа и т. д. Полученный в результате осадок взвешивают, если определение заканчивается весовым путем, и вес этого осадка вычитают из веса осадка, полученного при анализе пробы. Глухой опыт лучше всего проводить одновременно с анализом пробы. Хотя проведение глухого опыта и приводит часто к значительному уменьшению описанных выше ошибок, все же эти ошибки не всегда устраняются, а иногда даже мало уменьшаются, так как условия определения не могут быть в точности повторены в глухом опыте. Например, большой осадок, выпадающий при самом определении, увлекает с собою больше посторонних веществ, чем маленький осадок, образующийся в глухом опыте. Если в глухом опыте осадок совсем не выпадает, что может случиться, когда реактивы очень чисты, то потеря от растворимости осадка во время определения не будет, таким образом, учтена глухим опытом. Вообще можно сказать, что лучше иметь маленькую поправку на глухой опыт, чем ее вовсе не иметь. Большая поправка на глухой опыт нежелательна, так как точная величина этой поправки становится тогда неясной; в этих случаях надо повторить определение с более чистыми реактивами или уменьшить поправку на глухой опыт каким-либо другим путем.

Следует понять, что не все определения одинаково нуждаются в проведении глухого опыта. При одних определениях можно глухой опыт не проводить, в других определениях без глухого опыта обойтись нельзя. При весовом определении хлора осаждением его нитратом серебра глухой опыт не нужен, если дестиллированная вода и азотная кислота были предварительно испытаны на присутствие в них хлоридов. С другой стороны, при определении серы в сталях весовым способом, когда определение заканчивается взвешиванием серы в виде $BaSO_4$, глухой опыт необходим. В этом случае небольшие количества серы из реактивов или газов пламени могут привести к большой ошибке в результате анализа, так как процентное содержание серы в пробе относительно не велико.

**3. Контрольные определения.** Результат анализа можно проверить и внести в него соответствующую поправку следующим образом: приготовить раствор, содержащий определяемый компонент в точно известном количестве, и произвести определение этого компонента таким же методом, каким производилось

определение его в пробе. Так как количество вещества, которое должно быть найдено, заранее известно, мы, таким образом, сразу же находим ошибку такого контрольного определения, и эта величина может служить поправкой к результатам анализа неизвестного вещества, если соблюдены некоторые условия, о которых будет сказано ниже.

Количество определяемого компонента в контрольном анализе должно быть примерно тем же, как и при анализе неизвестного вещества, так как ошибки определения могут зависеть от количества компонента в растворе или от концентрации последнего. Определяемую составную часть в контрольном анализе вводят в раствор в виде точно отвешенной чистой соли определенного состава. Некоторые затруднения возникают в связи с тем, что в анализируемой пробе находятся еще и посторонние вещества. Контрольный раствор должен конечно содержать все эти вещества, причем в тех же количествах, в каких они содержатся в пробе. Главные ошибки метода могут происходить из-за присутствия этих посторонних веществ: они могут соосаждаться или даже осаждаться вместе с определяемой составной частью; они могут увеличивать растворимость осадка или мешать определению каким-либо иным путем. Таким образом, вполне надежное контрольное определение может потребовать предварительного полного анализа неизвестного вещества. Когда состав неизвестного вещества определен, легко можно приготовить синтетическую смесь примерно того же состава, какой имеет проба, и произвести анализ ее точно таким способом, каким производился анализ неизвестного вещества. Контрольное определение является чрезвычайно эффективным способом обнаружения методических ошибок и определения их размеров.

Затруднение, возникающее в тех случаях, когда состав пробы не вполне известен, может быть преодолено (хотя и менее удовлетворительным образом) добавлением к навеске пробы известного количества определяемого компонента в виде чистой соли. Полученную смесь анализируют и отдельно производят анализ одной только пробы. По результату, полученному при анализе одной пробы, можно рассчитать, какой результат должен был получиться при анализе указанной смеси. Разность между ожидаемым результатом и действительно полученным дает нам поправку. Такой способ часто оказывается очень полезным, но все же применять его надо с осторожностью, так как условия контрольного анализа здесь не вполне совпадают с условиями определения (например, ошибка, связанная с растворимостью осадка, таким способом не устраняется).

Внесение в раствор при контрольном анализе известного количества определяемого компонента производится, как мы уже указывали, обычно отвешиванием чистой соли, содержащей этот компонент в определенном отношении. Очень важно, чтобы такая соль была действительно чистой или содержала в себе так мало примесей, чтобы на результате анализа эти примеси не

отразились. Обычно для этой цели можно взять легко растворимую соль и затем очистить ее перекристаллизацией или каким-либо другим методом, как описано в гл. XI. Чистоту этого вещества нельзя точно проверить, определив содержание в нем главных составных частей; надо провести качественные пробы известной чувствительности на присутствие в нем примесей и найти, таким образом, максимальное количество возможных примесей в этой соли. В некоторых случаях содержание примесей приходится определять количественно, а затем, вычитая эти примеси, вычислять содержание главных составных частей соли. Особенно следует остерегаться присутствия в такой соли посторонней (нестехиометрической) воды. В веществах, которые должны быть безводными, присутствие такой воды может быть обнаружено и затем определено методами, описанными в гл. XVI.

Гидратированные вещества менее пригодны в качестве таких стандартов для контрольных определений, так как не всегда легко определить, находится ли в них вода в количествах, точно соответствующих их теоретическим формулам.

Проверка анализа или увеличение его точности путем проведения контрольного определения требует значительного времени и труда. Поэтому при анализе проб этот способ применяется редко, но, при проверке точности нового метода, он имеет очень большое значение.

*Стандартные образцы (нормали).* С методом контрольных определений связано пользование так называемыми стандартными образцами. Для контроля анализов более или менее сложных природных материалов или промышленных продуктов оказалось очень полезным изготовление большой однородной пробы такого материала и тщательный анализ его наиболее надежными методами, лучше всего несколькими искусными аналитиками. Средние цифры из результатов анализов, произведенных самым тщательным образом несколькими аналитиками, принимаются как наиболее вероятные значения соответствующих величин. Такая проанализированная проба и называется стандартным образцом или нормалью. Стандартные образцы служат для обнаруживания оперативных, личных и некоторых методических ошибок, производимых при анализе самой нормали или пробы, имеющей сходный с ней состав. Стандартные образцы оказывают также очень большую пользу при исследовании точности новых методов анализа. Они могут также применяться для установки титров различных растворов (стр. 457).

В США Бюро стандартов изготовляет нормали чугунов, сталей, руд и т. п., производит их анализ и выпускает в продажу.

* В СССР нормали изготовляются Уральским институтом металлов в г. Свердловске. *

Там же приготовляют и очень чистые вещества, служащие для установки титров различных растворов (оксалат натрия, бензойная кислота, кислый фталат калия, мышьяковистый ангидрид и т. п.).

*Эмпирические поправки, найденные рядом контрольных определений.* Взяв различные количества оперделяемого компонента (в виде чистой соли) и произведя их контрольные определения по стандартному ходу анализа, можно построить таблицу поправок и затем пользоваться этой таблицей при анализе неизвестных проб. Надо разыскать в такой таблице поправку, соответствующую найденному весу осадка, и затем эту поправку прибавить или вычесть, смотря по ее знаку. Были составлены [1] такие таблицы для определения кальция, магния, сульфатов и многих других ионов. При пользовании такими эмпирическими поправками надо очень внимательно следить, чтобы не было никаких отступлений от хода анализа, для которого эти поправки были рассчитаны. Главным возражением против применения таких поправок является то, что присутствие посторонних веществ может совершенно изменить все эти цифры. Тем не менее поправки этого рода имеют известное значение в практическом анализе, особенно в случае массовых анализов проб, состав которых в основном остается постоянным. Аналитик в таких случаях должен сам составить для себя таблицу поправок и определить, как отражаются на найденных им цифрах колебания в содержании других составных частей пробы.

**4. Изменение условий анализа.** Метод анализа можно часто улучшить, систематически изменяя условия, в которых анализ производится.

Если анализ требует выделения осадка, то важнейшие условия, какие мы можем изменять, следующие:

1) химический состав раствора, в котором образуется осадок;
2) концентрация этого раствора;
3) температура, при которой происходит осаждение;
4) метод осаждения: скорость добавления реактива, прибавление реактива к анализируемому раствору или обратно и т. п.;
5) обработка осадка после выделения: время между осаждением и фильтрованием, настаивание осадка в маточном растворе, применяемая промывная жидкость и т. п.

Наибольшее значение имеет первый фактор — состав раствора. Вещества, которые выпали бы в осадок вместе с определяемой составной частью, должны быть предварительно отделены или превращены в неосаждаемую этим реактивом форму. Чаще всего применяют разделение, которое проводят или осаждением мешающих веществ или осаждением самого определяемого компонента. В обоих случаях обычно требуется переосаждение. Иногда для разделения применяют физические или полуфизические методы. Точно определить какое-нибудь вещество в его чистом растворе почти всегда можно очень легко, но как мы отмечали уже несколько раз, определение того же вещества в присутствии других веществ часто оказывается

[1] См. L. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, S. 101, 104, 106, Stuttgart 1931.

чрезвычайно сложным делом. Методы разделения часто оказываются несовершенными, и здесь остается еще большое поле для дальнейших исследований.

Если посторонние вещества и не дают осадка с осаждающим реактивом, все же они часто захватываются выпадающим осадком в большем или меньшем количестве. Это явление называют соосаждением (гл. VIII). Из всех источников ошибок при осаждениях соосаждение — самое сложное и неприятное явление. Никогда нельзя заранее с уверенностью сказать, можно ли получить осадок достаточно чистым для количественного анализа, если в растворе находятся посторонние вещества, неосаждаемые в нормальных условиях. Поэтому, если какой-нибудь метод приводит к прекрасным результатам при анализе чистой соли, его все же с большой осторожностью надо прилагать к смесям, даже если другие вещества сами по себе и не выделяются в осадок осаждающим реактивом. Так, например, серу в растворе сульфата нельзя определить с достаточной точностью, осаждая ее в виде сульфата бария, если раствор содержит хлораты или нитраты. Несмотря на то что $Ba(ClO_4)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ легко растворяются в условиях, при которых происходит определение, все же относительно большие количества этих солей оказываются в осадке сульфата бария. Хороших результатов в этом случае можно добиться, только разрушая хлораты и нитраты перед осаждением ионов $SO^{2+}_4$ солью бария.

В некоторых случаях посторонние вещества увеличивают растворимость осадка и иногда в их присутствии осадок даже совсем не образуется (см., например, влияние больших количеств магния на осаждение $CaC_2O_4$, стр. 364).

Мешающее влияние посторонних веществ можно иногда предупредить очень простым способом, слегка изменив условия определения. Так, изменяя кислотность раствора или прибавляя комплексообразователи, часто можно избежать осаждения посторонних веществ. Многочисленные примеры этого рода будут нами приведены в последующих главах этой книги.

Влияние температуры и концентрации раствора во время осаждения будет разобрано детально дальше. Изменение этих условий приводит главным образом к увеличению или уменьшению количества соосаждаемых веществ и к переходу осадка в форму, более или менее легко отделяемую фильтрованием. Поэтому влияние этих факторов имеет большое значение.

Улучшения метода анализа можно часто достичь эмпирическим путем, изменяя по очереди, один за другим, перечисленные выше факторы, оставляя при этом другие факторы постоянными и отмечая, как эти изменения отражаются на результатах анализа.

Можно также на основании теоретических соображений сразу притти к заключению, какие условия анализа следует изменить, чтобы добиться лучших результатов. Последний путь в настоящее время становится все более основным методом развития

современной аналитической химии. Одной из целей, которые мы поставили себе в этой книги, было показать, как можно увеличить точность аналитических методов, применяя к ним открытия современной физической химии.

**5. Переход к другим методам.** Если данный метод анализа неудовлетворителен потому, что он не дает достаточно точных результатов или по каким-либо другим причинам, его отбросить и обратиться к другим методам. Примером могут служить методы определения алюминия. Старый, но все еще наиболее распространенный метод определения алюминия состоит в осаждении его аммиаком в виде водной окиси алюминия и прокаливании осадка до $Al_2O_3$. В новом методе алюминий осаждается в виде оксихинолята алюминия добавлением органического реактива 8-оксихинолина; осадок высушивают при 130° и взвешивают. Почему новый метод лучше старого в отношении точности? Прежде всего, в старом методе прокаливание окиси алюминия приходится производить при очень высокой температуре, чтобы сделать ее совершенно безводной; полученный прокаленный остаток все же гигроскопичен. Оксихинолят алюминия, наоборот, легко освободить от воды при низкой температуре и высушенный осадок совсем не гигроскопичен. Затем высокий молекулярный вес оксихинолята алюминия приводит к значительному уменьшению ошибки взвешивания и дает возможность определить даже малые количества алюминия с большой точностью:

$$\frac{2Al}{Al_2O_3} = 0{,}5291; \qquad \frac{Al}{Al(C_9H_6ON)_3} = 0{,}05872.$$

Не следует забывать, что когда определение одним методом не удается, можно часто добиться прекрасных результатов, заменив этот метод другим. Когда, например, не удаются весовые и объемные методы, к хорошим результатам часто приводит колориметрический метод.

### Точность косвенных анализов

Если анализируемая смесь состоит только из двух компонентов, то относительные количества каждого из них могут быть найдены так называемым косвенным анализом (стр. 35). Методы косвенного анализа никогда не приводят к очень точным результатам и применение их особенно недопустимо в тех случаях, когда один из компонентов находится в смеси в очень малых количествах. Косвенными методами иногда пользуются для проверки чистоты соли, но результаты таких анализов ни в коем случае не дают гарантии в том, что соль действительно чистая. Это будет ясно из следующего примера.

Предположим, что анализ смеси хлорида калия и хлорида натрия произвели косвенным методом. Определим сумму обоих компонентов, высушив смесь хлоридов и взвесив ее; вес оказался равным, скажем, 0,3000 *г*. Затем в этой же навеске определим содержаание хлора осаждением последнго в виде хлорида серебра. Если бы проба состояла из чистого хлорида калия, то вес хлорида серебра был бы равен 0,5768 *г*; если бы проба состояла из хлорида натрия, то вес AgCl был бы равен 0,7357 *г*. Разность между этими двумя весами равна 0,1589 *мг*. Каждые 1,589 *мг* разницы между 0,7357 *г* и действительным весом AgCl соответствуют 1% хлорида калия в хлориде натрия. Предположим теперь, что сумма ошибок взвешивания при нахождении веса смеси хлоридов и при определении хлора достигает 0,5 *мг*. Эта величина дает абсолютную ошибку в 0,31% хлорида калия в смеси. Если содержание KCl в смеси было равно только 1%, то относительная ошибка в этом определении составит 31%. При содержании хлорида калия в смеси, равном 10%, относительная ошибка будет равна 3,1% и, наконец, при анализе смеси равных частей KCl и NaCl (по 50%) относительная ошибка будет равна только 0,62%.

Абсолютная ошибка будет тем меньше, чем больше будет разность между факторами пересчета для обоих компонентов. В описанном примере можно было оба хлорида превратить в перхлораты и определить веса смеси хлоридов и смеси перхлоратов. 0,3000 *г* чистого хлорида калия дали бы 0,5575 *г* перхлората калия; 0,3000 *г* чистого хлорида натрия превратились бы в 0,6282 *г* перхлората натрия. Разность равна 0,0707 *г*. Предполагая, что сумма всех ошибок равна 0,5 *мг*, мы находим, что это дает абсолютную ошибку в 0,71% хлорида калия. При содержании KCl в смеси, равном 1%, относительная ошибка будет равна 71%; при 10%-ном содержании KCl относительная ошибка будет равна 7,1% и т. д.

Косвенный анализ состоит иногда в нахождении веса какой-либо смеси и определении какого-либо из компонентов этой смеси объемным путем. Предположим, например, что вес смеси хлорида калия и бромида калия равен 0,3000 *г*. Сумма ионов $Cl^-$ и $Br^-$ определяется титрованием 0,1000*N* раствором нитрата серебра по Мору (стр. 488). На титрование 0,3000 *г* чистого хлорида калия должно пойти 40,24 *мл* 0,1*N* раствора нитрата серебра, на титрование 0,3000 *г* чистого бромида калия потребуется 25,21 *мл* того же раствора. Разность между этими двумя цифрами равна 15,03 *мл*. Если сумма всех ошибок в объемном определении составит 0,05 *мл*, то это дает абсолютную ошибку в определени KBr, равную $\frac{0,05}{0,15} = 0,33\%$. При содержании KBr в смеси, равном 1%, относительная ошибка будет равна 33%, при содержании KBr, равном 10%, величина ошибки понизится до 3,3% и т. д. Итак, определение малых количеств бромида калия в хлориде калия косвенным методом не может привести к точным результатам. Компоненты смесей, находящиеся в них в малых количествах, следует всегда определять прямыми методами.

## Точность в вычислениях

Остановимся коротко на точности, с которой надо производить вычисления результатов анализа. Не следует, конечно, снижать точность полученного результата, производя вычисления с недопустимыми приближениями. С другой стороны, конечный результат должен быть выражен так, чтобы точность его была ясно видна, т. е. чтобы число цифр в результате анализа указывало на вероятную воспроизводимость анализа.

**Значащие цифры.** Как показывает само название, значащие цифры в каком-либо числе — это цифры, имеющие практическое значение. Число значащих цифр в экспериментально найденной величине должно выражать воспроизводимость, с которой производилось измерение. *Результат должен содержать в себе все цифры после запятой, в которых нет сомнений, и одну цифру (но только одну), которая может варьировать.* Если, например, какое-либо тело было взвешено на аналитических весах с точностью до 0,1 *мг*, то вес его надо записать так, чтобы четвертый знак после запятой был указан, например 12,1230 *г*. В этом числе шесть значащих цифр. Было бы неправильно представлять результат в виде 12,123 *г*, ибо в таком виде он показывал бы, что взвешивание произведено с точностью только лишь до миллиграмма и что воспроизводимость взвешивания равна ± 1 *мг*. С другой стороны, если предмет взвешивался на грубых весах, чувствительность которых не превышает 0,01 *г*, результат взвешивания должен быть записан только с двумя знаками после запятой, т. е. в виде 12,12 *г*, а не 12,120 *г*. На нули в конце

чисел следует обращать особое внимание; их нельзя опускать, когда они являются значащими цифрами и нельзя их ставить, когда они значения не имеют. Учащиеся часто ошибаются в этом отношении.

Когда нули стоят перед запятой, а после запятой никаких цифр нет, то в этом случае нельзя, конечно, сказать, являются ли эти нули значащими цифрами. Известно, например, что 1 фарадей равен 96 500 кулонам. Мы не можем сказать, будут ли эти нули значащими цифрами, так как если бы только первые три цифры были значащими, все равно надо было бы за ними поставить оба нуля, чтобы правильно выразить число. В действительности только первый нуль в числе 96 500 является значащей цифрой, потому что измеренная величина лежит где-то между 96 490 и 96 510. Воспроизводимость измерения можно в этом случае показать следующим образом: $96\,500 \pm 10$.

Нули, стоящие сейчас же после запятой, не являются значащими цифрами; так, например, число 0,0019 содержит в себе только две значащие цифры.

Относительно обозначения последней значащей цифры было сделано следующее предложение [1]:

«Быть может лучшим способом выразить сомнительность последней значащей цифры, было бы печатание ее более мелким шрифтом. В этом случае цифра 21,23 означала бы воспроизводимость (среднее отклонение отдельного определения), равную $\pm 0{,}01$. Если среднее отклонение превышает эту величину, то тогда следовало бы писать $21{,}2_3$. Принятие этого предложения свело бы все правила о пользовании значащими цифрами к следующему. При писании или печатании числа, представляющего результат измерения, надо дать столько значащих цифр, чтобы они выражали действительную воспроизводимость измерения, причем последнюю цифру надо дать меньших размеров, если ее воспроизводимость меньше $\pm 1$».

**Вычисления.** Если найденное число будет принимать участие в дальнейших вычислениях, в нем следует оставить один знак после последней значащей цифры, чтобы значащая цифра не была искажена при последующих арифметических расчетах. Так, например, среднее из чисел 25,05, 25,07 и 25,07 должно быть записано в виде 25,063, если этим числом будут пользоваться в вычислениях; в противном случае надо оставить только последнюю значащую цифру 25,06. При округлении результата до значащей цифры надо следующую за ней цифру просто отбросить, если она меньше 5, а если она равна 5 или больше 5, то предыдущую (значащую) цифру надо при этом увеличить на 1. Например, среднее из 0,1246, 0,1244 и 0,1247 равно 0,1246 (0,12456).

Производя умножения и деления, следует помнить, что на результат переносятся о т н о с и т е л ь н ы е ошибки чисел, принимающих участие в этих действиях, а не абсолютные ошибки. Например $(10{,}01 \pm 0{,}01) \cdot (10{,}01 \pm 0{,}01) = (100{,}2 \pm 0{,}2)$. Поэтому произведение $5 \cdot 23{,}41$ надо записывать в форме 117,1, и только

[1] F. Hurley, J. Ch. Educ. 17, 334 (1940).

в тех случаях, когда эта величина должна принимать участие в дальнейших вычислениях, можно оставить два знака после запятой: 117,05. Пользование логарифмами, когда надо произвести ряд делений и умножений, чрезвычайно удобно не только потому, что таким путем мы сокращаем время, затрачиваемое на вычисления, но и потому, что при применении логарифмов автоматически отбрасываются все лишние цифры и последняя значащая цифра округляется. Для большинства вычислений в аналитической химии вполне достаточны четырехзначные логарифмы, но их удобнее брать из таблиц пятизначных логарифмов, отбрасывая последнюю цифру, так как при этом мы избегаем интерполирования. Логарифмической линейкой можно пользоваться для проверки результатов с целью обнаружить ошибки в вычислениях порядка 0,1%, но для основного расчета логарифмическая линейка непригодна, потому что она не может дать требуемой точности.

**Выражение результатов анализа.** Результат вычислений, связанных с некоторыми экспериментально найденными величинами, не может быть более точным, чем наименее точно определенная из всех этих величин. Для иллюстрации изложенного возьмем определение натрия осаждением его в виде тройной соли (ацетата натрия, цинка и уранила) и взвешиванием осадка. Предположим, что навеска равна 0,0496 *г*, а вес полученного осадка — 1,0220 *г*. Процентное содержание натрия:

$$\frac{1{,}0220 \cdot \frac{Na}{NaC_2H_3O_2 \cdot Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 6H_2O} \cdot 100}{0{,}0496} =$$

$$= \frac{1{,}0220 \cdot 0{,}014^{0}5 \cdot 100}{0{,}0496} = 30{,}8^{0}/_{0}.$$

Заметьте, что результат анализа дается в виде 30,8%, а не 30,80% или 30,802%. Это сделано по многим основаниям. Прежде всего, ошибка взвешивания при взятии пробы может достигать 0,2 *мг* (0,1 *мг* при каждом взвешивании, см. стр. 208). По одной этой причине в результате анализа может быть ошибка, достигающая 1 : 250 (т. е. 2 : 496). Ошибка при взвешивании сухого осадка составляет только 1 часть на 5000, но эту большую точность мы не можем принимать в расчет при определении числа значащих цифр в конечном результате, так как она более чем погашается ошибкой при взятии навески. Затем надо учесть возможную точность м е т о д а. В опытных руках метод дает точность, приблизительно равную 1 : 500. Принимая все это во внимание, приходим к заключению, что точность определения не может превышать 1 : 300 и что, следовательно, результат анализа должен быть выражен числом 30,8%. Цифра, следующая сейчас же после запятой, это первая цифра, которая может вызывать сомнения. Было бы неправильно записывать результат анализа в виде 30,80%, так как это означало бы полную достоверность первого знака после запятой, что не соответствует дей-

ствительности. Кроме того, можно сделать вывод, что высушивание осадка до тех пор, пока постоянный вес не будет достигнут с точностью до 0,1 *мг*, было бы излишней тратой времени; взвешивание с точностью до 1 *мг* вполне достаточно, потому что такое взвешивание может дать ошибку, не превышающую 1 : 500.

Обычные анализы редко приводят к результатам, точность которых превышает ± 0,1% (относительная ошибка); поэтому выражать эти результаты более чем четырьмя значащими цифрами не имеет смысла. Во многих случаях вполне достаточно трех значащих цифр. При решении, сколько значащих цифр следует оставить в арифметическом среднем из результатов нескольких параллельных определений, надо учитывать величину отклонений. Если два параллельных определения дали, скажем, 62,04% и 62,39%, было бы абсурдным выводить среднее в виде 62,22%, так как уже третья цифра сомнительная. Среднее должно быть записано в форме 62,2%. Если параллельные определения привели к результатам 62,03% и 62,09%, мы вправе написать среднее в виде 62,06%, так как это означало бы, что результат, безусловно, верен, кончая первой цифрой после запятой, а вторая может вызывать сомнения. Ни в каких случаях результат анализа не должен содержать в себе двух сомнительных цифр.

### *ЗАДАЧИ*

1. Какие ошибки, аддитивные или пропорциональные (или и те и другие вместе, или ни те, ни другие) возникают по следующим причинам: вследствие нечистых реактивов; растворимости осадка; поглощения влаги прокаленным осадком; поглощения влаги бюксом или тиглем; электризации взвешиваемого предмета; соосаждения; улетучивания определяемой составной части во время разложения пробы; применения непрокалиброванных разновесок; применения неправильного химического фактора пересчета; взвешивания в воздухе вместо взвешивания в пустоте; неравноплечия весов?

2. В чистом KBr определено 67,03% Br. Чему равна абсолютная и относительная ошибки в этом результате?
   *Отв.*: Абсолютная ошибка = —0,12%; относительная ошибка = —0,18%.

3. При исследовании пригодности некоторого метода определения натрия были получены следующие результаты:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Взято NaCl, *г* . . | 0,01263 | 0,01127 | 0,01215 | 0,01185 | 0,01317 | 0,01258 |
| Получено NaCl, *г* | 0,01257 | 0,01128 | 0,01207 | 0,01186 | 0,01312 | 0,01252 |

   а) Найдите среднюю ошибку в этих определениях.
   б) Можно ли сделать вывод, что изучаемый метод даст постоянную ошибку?

4. Установка титра HCl по $Na_2CO_3$ с помощью весовой бюретки дала следующие значения нормальности этой кислоты: 0,18070; 0,18087; 0,18087; 0,18091; 0,18083; 0,18085; 018083. Найдите среднее отклонение, среднее квадратичное отклонение и вероятное отклонение отдельного титрования. Вычислите также среднее квадратичное и вероятное отклонение по найденной величине среднего отклонения. Можно ли отбросить какой либо из этих результатов?
   *Отв.*: Среднее отклонение = 0,000029, среднее квадратичное отклонение = =0,000035 (0,000036 — если вычислить по среднему отклонению), вероятное отклонение = 0,000025 (и столько же, если ее вычислить по среднему отклонению). Ни один из результатов титрований нельзя отбросить.

5. Установка титра той же кислоты (задача 4) была сделана по буре и по $NaHCO_3$. Были получены следующие значения ее нормальности:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| По $Na_3BO_3$ . | 0,18081 | 0,18080 | 0,18081 | 0,18085 | 0,18085 |
| По $NaHCO_3$ . | 0,18064 | 0,18067 | | | |

а) Имеют ли примененная бура и $Na_2CO_3$ (в задаче 4) одинаковую чистоту (в пределах экспериментальной точности титрования)?

б) Если принять, что $Na_2CO_3$ был абсолютно чистым, какой можно сделать вывод о чистоте $NaHCO_3$?

в) Какие можно сделать выводы о *точности* полученного значения нормальности HCl, если основываться на установках ее титра по $Na_2CO_3$ и по буре?

*Отв.*: а) Средняя нормальность кислоты и вероятное отклонение при установке титра по карбонату натрия равна $0{,}180850 \pm 0{,}000009$; средняя нормальность при установке титра по буре равна $0{,}180824 \pm 0{,}000008$. Для определения, имеет ли эта разность статистическое значение, делим ее на квадратный корень из суммы квадратов вероятных отклонений:

$$\frac{0{,}180850 - 0{,}180824}{\sqrt{(9\cdot 10^{-6})^2 + (8\cdot 10^{-6})^2}} \approx 2.$$

Вероятность, отвечающая этому числу, несколько больше 0,8 (см. табл. 35). Эта вероятность недостаточно велика, чтобы можно было с уверенностью говорить о различии в чистоте между двумя применимыми исходными веществами.

6. Четыре параллельных определений некоторого компонента дали результаты: 20,20; 20,17; 20,23 и 20,14%. Какова вероятность того, что неопределенная ошибка арифметического среднего из этих цифр не превысит 0,2% относительных?

7. а) Если среднее отклонение отдельного взвешивания равно 0,1 *мг*; какой величины надо взять навеску для весового определения Cl в виде AgCl в пробе, содержащей 30% $Cl_2$, чтобы среднее отклонение результатов ряда параллельных определений было бы равно 0,1% относительных?

б) Какой величины должна быть навеска, чтобы быть уверенным, что в отдельных определениях это среднее отклонение практически не будет превышенным? (Учитываются лишь ошибки взвешивания.)

*Отв.*: а) 0,18 *г*; б) 0,7 *г*.

8. Покажите, что если

$P$ — процентное содержание определяемого компонента;
$N$ — нормальность применяемого титрованного раствора;
$E$ — эквивалентный вес определяемого компонента в реакции титрования;
$w$ — среднее отклонение отдельного взвешивания в *г*;
$v$ — среднее отклонение при отсчете показания бюретки в *мл*, то величина навески $S$, которую надо взять для объемного определения, чтобы среднее отклонение было равно $\pm p_r$ в относительных процентах, определяется формулой

$$S = \frac{14}{p_r}\sqrt{100\,w^2 + \left(\frac{NEv}{P}\right)^2}$$

а) Какой величины должна быть навеска, чтобы среднее отклонение в процентном содержании определяемого компонента было равно 0,1% относительных, если титрование производится 0,1 $N$ раствором; процентное содержание определяемого компонента близко к 100, эквивалентный вес его равен 50, взвешивание производится с средним отклонением $\pm 0{,}1$ *мг*, а показания бюретки отсчитываются с точностью $\pm 0{,}01$ *мл*?

б) Какой величины должна быть навеска, чтобы быть уверенным в том, что и отдельные определения не дадут ошибки, превышающей 0,1%?

в) Потребуется ли более 50 *мл* титрованного раствора для титрования навески (б).

*Отв.:* а) 0,15 *г*; б) 0,6 *г*.

9. а) Было сделано пять определений $ZrO_2$ в глине. Получены результаты: 0,21; 0,23; 0,24; 0,22 и 0,23%. Какую среднюю величину надо дать? Почему?

*Отв.:* 0,23%.

б) При определении воды в $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, навеску в 0,2402 *г* этого вещества прокаливали для удаления влаги и определяли потерю при прокаливании. Если взвешивания производились с средним отклонением $\pm 0{,}1$ *мг*, сколько значащих цифр надо оставить в полученном результате процентного содержания воды?

# ВЕСОВЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

## ГЛАВА XVI

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

В гл. IX мы описали различные формы, в виде которых вода встречается в твердых телах. Определение воды в твердом веществе — одно из наиболее важных аналитических определений. Очень часто вода является основной составной частью вещества, входящей в его состав в стехиометрических отношениях. В тех случаях, когда вода не является таким основным «стехиометрическим» компонентом анализируемого вещества, как например гигроскопическая вода, количество ее все же надо очень точно определять, так как знание содержания воды в веществе необходимо для правильного расчета результатов определения процентного содержания в нем других компонентов (стр. 251). При полном анализе вещества надо всегда определять в нем содержание воды.

В отличие от определения всех остальных компонентов анализируемого вещества определение воды в нем основано обычно на физических свойствах последней. Воду можно определять прямыми и косвенными методами.

### Косвенные методы определения воды

Во многих случаях воду можно определить косвенно по потере в весе пробы, которая происходит, когда из нее удаляют воду нагреванием или помещением пробы в эксикатор. Этот метод, очевидно, можно применять только в случае, если: 1) вещество не содержит других летучих веществ кроме воды и 2) остаток не изменяется в весе в результате окисления, гидролиза и т. п.

Гигроскопическую воду или влажность пробы обычно определяют по потере в весе после нагревания взятой навески пробы до постоянного веса, при определенной условной температуре, чаще всего при 105° (стр. 251). Следует помнить, что вода, входящая в состав анализируемого вещества («стехиометрическая»), может при этом также улетучиваться, например при анализе гидратированных солей (кристаллизационная вода). С другой стороны, очень тонко измельченные вещества иногда не отдают полностью и гигроскопическую воду при 105°.

Косвенный метод может быть также применен и для определения стехиометрической воды и общего содержания воды (связанной и не связанной) в веществах, дающих физически и химически устойчивые остатки, при нагревании их до температуры, при которой полностью удаляется вода. Примерами таких веществ могут служить гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), дигидрат хлорида бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), гидроокись кальция и т. д. Температура, до которой надо нагреть вещество, чтобы сделать его безводным, зависит, конечно, от свойств этого вещества. Многие соли теряют кристаллизационную воду при 105°, но некоторые удерживают ее при этой температуре. Для полного удаления воды, химически связанной в виде гидроокисей, требуется высокая температура. Гидроокись алюминия, например, прочно удерживает следы воды даже при температуре паяльной горелки.

Обезвоженные вещества, получаемые при применении косвенного метода определения воды, часто бывают очень гигроскопичными, и при взвешивании их надо применять особые меры предосторожности.

Органические вещества, разлагающиеся при относительно низких температурах, могут быть освобождены в некоторых случаях от содержащейся в них воды нагреванием при возможно более низкой температуре в вакууме (сушильный шкаф, из которого выкачивается воздух) или высушиванием в эксикаторе, содержащем сильное высушивающее вещество, например $H_2SO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, $P_2O_5$, или еще лучше пропусканием над пробой хорошо высушенного воздуха. Такими методами можно иногда определить в указанных веществах как связанную, так и свободную воду.

В некоторых случаях можно косвенным методом определить содержание воды и в таких веществах, которые при нагревании разлагаются, если перед нагреванием прибавить к ним подходящий плавень (флюс). $Al_2(SO_4)_3$, например, нельзя обезвоживать непосредственно, так как при нагревании он выделяет $SO_3$. Но если его предварительно смешать с прокаленным пировольфраматом натрия $5Na_2O \cdot 12WO_3$, то затем из этой смеси можно удалить всю воду, нагревая ее до высокой температуры, так как прибавленный плавень удерживает $SO_3$, образуя с ним устойчивый $Na_2SO_4$. Потеря в весе такой смеси при нагревании равна содержанию в ней воды [1].

**Определение кристаллизационной воды в дигидрате хлорида бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$).** В качестве типичного примера косвенного метода определения воды рассмотрим определение кристаллизационной воды в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Упругость паров воды над $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ при 20° равна 1,3 *мм* рт. ст.; при 35° она равна 11,6 *мм* рт. ст. Гидрат этот, следовательно, должен быть устойчивым на воздухе, за исключением таких случаев, когда воздух имеет необычно малую влажность. Кристаллический $BaCl_2$, легко теряет кристаллизационную воду при температурах, немного превышающих 100°, но для обезвоживания его можно пользоваться и значительно более высокими температурами, так как безводный $BaCl_2$ очень устойчив и не улетучивается при самом сильном прокаливании. Кристаллическая водная соль трудно окклюдирует воду в своих кристаллах внутри пустот (вакуол),

[1] S. Kuzirian, Am. J. Sci. (4), **36**, 401 (1913); Z. anorg. Ch. **85**, 127 (1914).

поэтому потеря в весе при высушивания этой соли довольно правильно передает содержание в ней кристаллизационной воды. Так как $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ отвешивают обычно в виде крупных кристаллов, то и количество адсорбированной на поверхности этих кристаллов воды будет ничтожно малым.

*Ход анализа.* Продажную соль $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ («чистую для анализа» или х. ч.) измельчают в ступке до грубого порошка и отвешивают (приблизительно) около 1 *г* (берут две параллельные навески). Бюкс емкостью 15 *мл* с притертой стеклянной крышкой высушивают в сушильном шкафу при 105°, охлаждают в эксикаторе и определяют его вес вместе с крышкой с точностью до 0,1 *мг*. Затем переносят в него с помощью шпателя отвешенную соль и снова взвешивают бюкс вместе с навеской с точностью до 0,1 *мг*. После этого помещают бюкс в сушильный шкаф, нагретый до 105° или выше. Крышку бюкса кладут на него боком так, чтобы водяные пары могли свободно из него удаляться [1]. Нагревают 1 час при 105° (или 0,5 часа при 150—200°), затем закрывают бюкс крышкой и помещают его в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры (стр. 000). Перед взвешиванием приподнимают на момент крышку бюкса для уравнения давления внутри его с атмосферным. Во время взвешивания бюкс должен быть закрыт крышкой. После взвешивания снова открывают бюкс, ставят его вместе с крышкой в сушильный шкаф и высушивают второй раз в течение 0,5—1 часа. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и, если нужно, повторяют высушивание, пока вес бюкса не будет постоянным с точностью до 0,2 *мг*. По потере в весе бюкса с пробой вычисляют процентное содержание воды. Каждая из двух параллельных навесок должна дать результат, отличающийся от теоретического $\left(\frac{2H_2O \cdot 100}{BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 14{,}75\%\right)$ не более, чем на 0,05% абс.

## Прямые методы определения воды

Если анализируемое вещество улетучивается или разлагается при нагревании до температуры, при которой количественно удаляется из него влага, то косвенный метод определения воды не может быть применен. В этих случаях пользуются обычно прямым методом, при котором выделяющиеся пары воды поглощаются подходящим высушивающим веществом. Это вещество взвешивают до и после поглощения; увеличение в весе поглотителя показывает количество воды, содержавшейся в пробе, если только высушивающее вещество не поглощает других составных частей пробы помимо воды. Иногда анализируе-

[1] Если кристаллы при нагревании растрескиваются, то бюкс в начале нагревания должен быть неплотно прикрыт крышкой, чтобы частицы высушиваемого вещества не могли из него вылететь. В данном случае (при анализе $BaCl_2 \cdot 2H_2O$) эта предосторожность не требуется.

мое вещество смешивают перед определением с безводным плавнем, который удерживает летучие продукты разложения и в то же время способствует выделению воды. При определении, например, воды прямым методом в $Fe_2(SO_4)_3$ нагревание приводит к выделению не только воды, но и $SO_3$. Если $SO_3$ не будет удержан в навеске пробы, то он в значительной мере поглотится высушивающим веществом и будет принят за воду. Улетучивание $SO_3$ можно предупредить, смешивая $Fe_2(SO_4)_3$ перед определением в нем влаги с пировольфраматом натрия; последний удерживает $SO_3$ с образованием $Na_2SO_4$, не разлагающегося при довольно высоких температурах.

Вещество, удерживающее выделяющиеся из пробы летучие продукты, иногда помещают на пути между нагреваемой пробой и поглотителем воды. Так, например, в конце печи, в которой ведется прокаливание навески, часто помещают окись свинца (обычно смесь $PbO + PbO_2$), которая при температурах выше 250° удерживает $SO_3$ и $SO_2$, образуя с ними $PbSO_4$. Это же вещество поглощает и другие кислые газы, например хлороводород. Поэтому PbO очень часто применяют в органическом элементарном анализе. С помощью окиси свинца можно определить воду в гидролизующихся солях, например в хлориде магния. При нагревании гидраты таких солей распадаются с образованием окиси или основной соли, например $MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftarrows MgO + 2HCl + H_2O$. Таким образом, часть водорода, которая должна была бы удалиться при нагревании в виде воды, улетучивается в виде хлороводорода. Но если пропустить выделяющиеся газы над накаленной окисью свинца, то образуется хлорид свинца с выделением эквивалентного количества воды, и результаты определения воды в пробе получаются правильными:

$$PbO + 2HCl \rightarrow PbCl_2 + H_2O.$$

В этом и других подобных ему случаях гидролиз анализируемой соли можно предупредить, производя нагревание ее в токе сухого хлороводорода.

*Прибор.* Рис. 70 показывает установку для прямого определения воды в твердых веществах.

Промывалка для газов *1* содержит концентрированную $H_2SO_4$. Эта промывалка служит для удаления большей части влаги из входящего в прибор воздуха и, кроме того, она показывает скорость, с которой воздух проходит через прибор. Сушильная колонка или U-образная трубка *2* наполнена перхлоратом магния или другим хорошо высушивающим веществом, давление водяного пара над которым меньше, чем над $H_2SO_4$. Трубка *3* может быть сделана из тугоплавкого стекла, из стекла пайрекс, фарфора или плавленого кварца, в зависимости от температуры, до которой надо нагревать навеску пробы. Длина трубки равна обычно 400—500 *мм*, а диаметр равен 15 *мм*. Желательно, чтобы трубка к концу была сужена так, чтобы ее можно было непосредственно присоединять к поглотительным приборам. Навеску пробы нагревают в фарфоровой или платиновой лодочке *4*. Смесь PbO и $PbO_2$, перемешанную со стеклянной ватой (или другим подобным материалом) и заключенную между двумя тампонами из той же стеклянной ваты *5* вкладывают в трубку только тогда, когда проба выделяет при нагревании окислы серы, хлороводород и другие газы, имеющие кислотные свойства. Трубку *3* можно нагревать горел-

ками, но лучше помещать ее в специальную трубчатую электрическую печь. Перед началом работы надо определить, какой температуре в горячей зоне печи соответствует каждое положение ручки реостата (или каждая высота пламени расставленных под трубкой горелок). Это производят, вставляя в трубку с переднего ее конца термометр или термопару; еще лучше, если любой из этих приборов будет соединен с трубкой во все время определения. Окислы свинца *5* должны быть нагреты до 300—350°.

Трубка *3* соединена отрезком толстой резиновой трубки с поглотителями *6, 7* и *8;* концы трубок должны прикасаться друг к другу. Поглощающее влагу вещество обычно помещают в U-образные трубки[1]. В поглотительную цепь обычно включают две такие трубки (*6, 7*). Последняя из взвешиваемых трубок (*7*) должна содержать то же высушивающее вещество, которое было применено в трубке *2,* но в трубке *6* может содержаться и менее сильный сушитель. Поэтому в первую трубку часто помещают более дешевый $CaCl_2$, а во вторую трубку *7* — $Mg(ClO_4)_2$. Если при нагревании пробы выделяется $CO_2$, то нельзя применять в трубке *6* $CaCl_2$, так как последний часто содержит CaO, поглощающую $CO_2$. Эту примесь в $CaCl_2$ можно, однако, удалить предварительной обработкой его $CO_2$ (стр. 400). Поглотительные трубки *6* и *7* перед

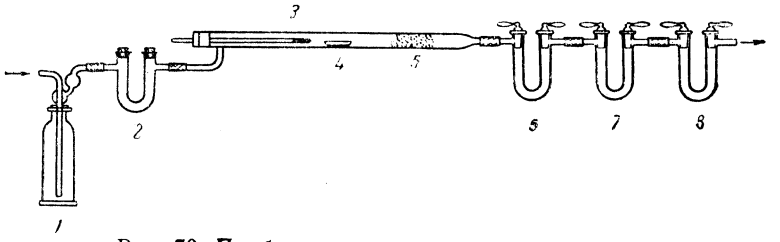



**Рис. 70. Прибор для прямого определения воды.**

определением взвешивают, поместив на противоположную чашку весов подобные же трубки в качестве тары. Последняя трубка 8 в цепи служит для защиты трубки *7* от водяных паров воздуха. Она содержит то же высушивающее вещество, которое находится и в трубке *7.* Трубка *8* соединена со специальной лабораторной установкой для получения разрежения или с аспиратором. Нами уже было указано, что воздух можно пропускать через систему или отсасыванием его у трубки *8* или нагнетанием его с противоположного конца, у промывалки *1.* Последнее, быть может, следует предпочесть. Всю систему надо перед началом определения проверить на герметичность (стр. 403).

**Определение конституционной воды в бикарбонате натрия**[2]. Примером применения прямого метода определения воды может служить определение ее в $NaHCO_3$ (или вернее определение водорода и кислорода, соответствующих формуле $H_2O$).

$NaHCO_3$ при нагревании до 270—300° количественно разлагается на $Na_2CO_3$, воду и $CO_2$:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Если воздушно-сухая проба $NaHCO_3$ содержит гигроскопическую воду или воду включений, то эта вода будет, конечно,

[1] Если проба содержит большое количество воды, то в качестве поглотителя *6* рекомендуется брать U-образную трубку с шаровым расширением у входа. В этом месте задерживается влага и таким образом сохраняется высушивающее вещество.

[2] Вместо $NaHCO_3$ можно взять малахит (основной карбонат меди) или свинцовые белила.

также определена вместе со связанной водой, входящей в состав молекул $NaHCO_3$.

*Ход анализа.* Собирают прибор, как показано на рис. 70 (см. стр. 319). В промывалку *1* наливают концентрированную $H_2SO_4$; трубки *2, 6, 7* и *8* заполняют безводным перхлоратом магния или безводным сульфатом кальция. Поглотитель *5* исключают. Поместив в трубку *3* пустую лодочку *4* (рис. 70) и отъединив трубки *6, 7* и *8*, нагревают центральную часть трубки *3* приблизительно до 300° в течение 10 мин., пропуская одновременно воздух через *1, 2,* и *3* со скоростью 2—3 пузырьков в секунду. Затем присоединяют трубки *6, 7* и *8* и продолжают пропускать воздух через нагретую трубку *3* еще в течение 10 мин. После этого прекращают ток воздуха, закрывают кранами трубки *6, 7* и *8* и помещают трубки *6* и *7* вблизи шкафчика весов. Через 15 мин. открывают на мгновение краны в обеих трубках и взвешивают каждую из них, поместив на противоположную чашку весов подобную же трубку — тару. Поместив затем обе трубки на их места в поглотительной цепи, открывают их, снова пропускают воздух через систему в течение 10 мин. и опять взвешивают трубки *6* и *7*, как и в первый раз. Если вес их изменился не больше, чем на 0,3 *мг*, приступают к определению. Если изменение в весе трубок более значительное, то опять включают их в систему на 10 мин., и так продолжают до достижения постоянного веса, показывающего, что вся влага из прибора полностью удалена [1].

Охладив трубку *3* и лодочку, отвешивают в последнюю 0,5 *г* «чистого для анализа» бикарбоната натрия и снова вставляют ее в охлажденную трубку *3*. Присоединив трубки *6, 7* и *8*, начинают пропускать через систему воздух со скоростью 2—3 пузырьков в секунду и нагревают постепенно среднюю часть трубки *3*. Если между лодочкой *4* и входным отверстием трубки *3* конденсируется вода, увеличивают скорость пропускания воздуха. Температуру постепенно доводят до 300° и поддерживают ее 15—30 мин. Если вода начинает конденсироваться на внутренних стенках трубки *3*, между лодочкой и выходным отверстием трубки, ее заставляют перейти в трубку *6*, проводя осторожно по трубке *3* пламенем.

После прекращения нагревания продолжают еще пропускать воздух, пока трубка *3* не остынет и в ней нигде не будет видно капелек воды. Затем закрывают трубки *6, 7* и *8*, разъединяют их, оставляют трубки *6* и *7* вблизи шкафчика весов в течение 15 мин. и взвешивают их, как раньше, поместив тару на противоположную чашку весов. Взвешенные трубки снова ставят на их места в приборе, пропускают воздух и так продолжают до получения постоянного веса (в пределах 0,3 *мг*). Затем про-

[1]) При очень точной работе прибор проверяют еще раз, производя в нем прокаливание контрольной навески материала с известным содержанием влаги (стр. 303).

изводят такое же определение со второй навеской пробы, вычисляют процент влаги и сравнивают полученный результат с теоретическим, рассчитанным по формуле.

Примечание. При желании можно одновременно с определением воды произвести и определение выделяющейся $CO_2$. Для этого надо между трубками *7* и *8* включить еще одну трубку, содержащую аскарит[1] и высушивающее вещество (стр. 403), и найти увеличение в весе этой трубки. Кроме того, надо такую же трубку с аскаритом ввести и в очистительную часть прибора между *1* и *2* для очистки воздуха, входящего в прибор, от углекислого газа. Потеря в весе взятой для анализа пробы должна быть равна (в пределах ошибок опыта) сумме найденных весов $H_2O$ и $CO_2$.

Подобным же образом определяют в органических веществах водород и углерод, сжигая эти вещества и взвешивая образующуюся воду и $CO_2$.

### Другие прямые методы определения воды

К прямым методам определения воды можно отнести метод, при котором поглотительные трубки не применяются. Этот метод очень удобен для определения воды в твердых веществах, которые содержат воду в малых количествах и отдают ее при не слишком высоких температурах. Метод описан на стр. 788.

При определении содержания воды в органических веществах часто встречаются с затруднением — исследуемое вещество в большей или меньшей степени летуче (метанол и этанол, эфиры, эфирные масла и т. д.). Для определения воды в таких веществах очень трудно найти подходящий прямой или косвенный метод. Если надо определить воду в органических растворителях алифатического ряда (например, в спирте, в ледяной уксусной кислоте), можно часто пользоваться тем, что чистые безводные растворители этого ряда смешиваются с жидкими веществами ароматического ряда, например ксилолом, бензолом, толуолом. Вода понижает их растворимость друг в друге, и смесь в присутствии воды становится мутной. При нагревании мутная смесь становится прозрачной, и если затем дать ей остыть, то при некоторой определенной температуре появится снова опалесценция. Температура эта зависит главным образом от содержания воды в смеси, в меньшей степени от отношения между количеством взятого исследуемого вещества и количеством добавленного ароматического соединения. Этот физико-химический метод очень чувствителен; он дает возможность определить следы воды в этиловом спирте, метаноле, ледяной уксусной кислоте и т. д.

Для определения содержания воды в органических веществах, которые разлагаются или улетучиваются при температуре удаления воды, часто пользуются следующим методом. Навеску пробы смешивают с органической жидкостью, не смешивающейся с водой и имеющей температуру кипения 100—150° (например с ксилолом), и полученную смесь дестиллируют. Дестиллат собирают в градуированной пробирке и отмечают объем перегнанной воды, которая, будучи более тяжелой, чем ксилол, скопляется на дне пробирки. Этим методом можно определять влагу в веществах, с которыми она не прочно связана. Его применяют при анализе эфирных масел и органических веществ,

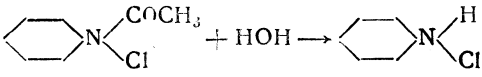
[1] * Аскарит — натронный асбест. Приготовляют его следующим образом. 1 *кг* NaOH растворяют в 1 *л* воды. На каждые 500 *мл* полученного раствора прибавляют по 1 *кг* NaOH, предварительно измельченного в порошок. Когда порошок пропитается жидкостью, всыпают постепенно при помешивании волокнистый асбест, пока смесь не перестанет пропитывать вновь прибавляемые порции. После этого переносят всю смесь в воздушную баню, где нагревают 4 часа при 150—180°. В начале нагревания, когда масса станет снова жидкой, прибавляют время от времени еще некоторое количество асбеста до тех пор, пока смесь не будет иметь тот же вид, какой она имела до нагревания. По охлаждении массу растирают до зерен, проходящих через сито в 10 меш.

разлагающихся при низких температурах (мука, патока), *а также при анализе нефтяных продуктов, главным образом смазочных масел и твердого топлива*.

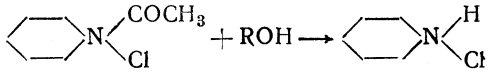
Некоторые методы определения воды основаны на количественных химических реакциях, происходящих между водой, содержащейся в пробе, и прибавленным к пробе реактивом. Так, например, вода количественно реагирует с карбидом кальция: $CaC_2 + H_2O \rightarrow CaO + C_2H_2$. По количеству выделившегося ацетилена (определяемого газометрическим или объемным методами) рассчитывают содержание воды в навеске пробы [1]. Белл [2] воспользовался реакцией между водой и $\alpha$-нафтооксидихлорфосфином:

$$C_{10}H_7OPCl_2 + 2H_2O \longrightarrow C_{10}H_7OP(OH)_2 + 2HCl.$$

Образующийся хлороводород удаляется током воздуха, поглощается водой и определяется титрованием щелочью. Этот метод пригоден для определения воды в органических веществах, не содержащих гидроксильных групп. Более специфичен метод,[3] основанный на реакции между ацетилхлоридом и водой в среде пиридина:



Избыток реактива (ацетилхлорида) удаляется спиртом:



Полученная уксусная кислота титруется щелочью с фенолфталеином в качестве индикатора. Разность в объемах израсходованной щелочи при определении воды в исследуемом веществе и в глухом опыте показывает содержание воды в пробе.

Объемный метод определения воды в органических жидкостях и некоторых неорганических твердых телах (включая гидратированные соли) состоит в следующем [4, 5]. Навеска титруется раствором иода, сернистого газа и пиридина в метаноле до появления коричневого цвета свободного иода. Если для простоты пренебречь солеобразующим действием пиридина, то происходящую реакцию можно представить следующим образом:

$$H_2O + J_2 + SO_3 + CH_3OH \longrightarrow 2HJ + CH_3HSO_4.$$

## *ЗАДАЧИ*

Предложите методы для следующих определений:

а) гигроскопической влаги в $NH_4Cl$;
б) общего содержания воды в $FeCl_3$;
в) гидратной воды в $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$;
г) воды в концентрированной $H_2SO_4$;
д) влаги в газообразном $SO_2$.

---

[1] См. F. Heul, B. **53**, 719 (1920). Автор дает обзор всех предложенных ранее методов.

[2] W. Bell, J. Ch. Soc. **1932**, 2903.

[3] D. Smith, W. Bryant, J. Am. Ch. Soc. **57**, 841 (1935).

[4] K. Fischer, Angew. Ch. **48**, 394 (1935).

[5] См., например, D. Smith, W. Bryant, J. Mitchell, J. Am. Ch. Soc. **61**, 2407 (1939); W. Bryant, J. Mitchell, D. Smith, E. Ashby, ibid. **63**, 2924 (1941); E. Almy, W. Griffin, C. Wilcox, Ind. Eng., Ch., Anal. Ed. **12**, 392 (1940).

ГЛАВА XVII

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В РАСТВОРИМЫХ ХЛОРИДАХ

## Сущность метода

Хлор в растворимых хлоридах определяют весовым путем, осаждая его в виде AgCl добавлением избытка $AgNO_3$ к раствору хлорида, подкисленному $HNO_3$:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl.$$

Осадок переносят в фильтрующий тигель, промывают сильно разбавленной $HNO_3$ для удаления растворимых солей, высушивают при 100—200° и взвешивают в виде AgCl. Присутствие $HNO_3$ препятствует осаждению других солей серебра, нерастворимых в воде и нейтральных растворах (карбоната серебра, фосфата серебра и т. п.).

## Растворимость хлорида серебра

Растворимость AgCl в воде равна 1,8 *мг* в 1 *л* при 25° и 21,1 *мг* при 100°. В присутствии $AgNO_3$ растворимость значительно падает (см. гл. V). Оптимальная концентрация $AgNO_3$ в растворе равна 0,05 *г* на литр [1]. При этой концентрации растворимость AgCl равна 0,05 *мг* на 1 *л* при 20°. При большей концентрации $AgNO_3$ в растворе растворимость AgCl начинает возрастать (ср. стр. 60), но все же остается ничтожно малой, даже если концентрация ионов $Ag^+$ равна 0,01 *М*. Следовательно, при осаждении хлора в виде AgCl можно прибавить довольно большой избыток $AgNO_3$. Чрезмерно большого количества $AgNO_3$ все же надо избегать.

Электролиты, не имеющие общих ионов с осадком AgCl, несколько увеличивают его растворимость (стр. 60). Так действуют $HNO_3$ и нитраты щелочных металлов. Но возрастание растворимости AgCl, происходящее от действия этих веществ так мало́, что оно не создает ошибок при обычной аналитической работе, если прибавлен некоторый избыток $AgNO_3$. При определении атомных весов и при других особенно точных аналитических исследованиях, требующих осаждения и взвешивания AgCl, надо определить и то количество AgCl, которое осталось

[1] G. Baxter, F. Hilton, J. Am. Ch. Soc. 45, 698 (1923).

в растворе после осаждения и перешло в него во время промывания осадка. Определение это производят нефелометрическим методом (стр. 713) [1].

## Коагулирование и «старение» осадка. Его адсорбционные свойства

AgCl является хорошим примером коллоидного осадка. При образовании из холодных разбавленных растворов он состоит вначале из исключительно малых, только частично агломерированных частиц. Коагуляции этих частиц и сопутствующей ей агломерации их, так же как и старению осадка, особенно способствуют нагревание и перемешивание суспензии в присутствии $HNO_3$ и $AgNO_3$. Осадок падает на дно в виде тяжелой творожистой массы, оставляя над собой почти прозрачный раствор.

Хотя AgCl и осаждается количественно сейчас же после добавления $AgNO_3$ к исследуемому раствору, полученную суспензию все же нагревают и дают ей постоять в течение нескольких часов, чтобы завершить коагуляцию осадка и вызвать его старение. Так как осадок AgCl состоит из очень мелких частиц, можно было бы ожидать адсорбции им бо́льших количеств других хлоридов и солей серебра. В действительности, однако, осадок AgCl очень слабо адсорбирует посторонние соли, даже если он старел при комнатной температуре всего лишь несколько минут после осаждения AgCl. Осажденный в условиях аналитического определения AgCl не захватывает с собой в заметной степени ни солей щелочных и щелочноземельных металлов, если они присутствовали в растворе, ни нитрата серебра. Содержание щелочных металлов в осадке AgCl, полученном в растворе солей этих металлов, ничтожно мало [2].

При промывании чистой водой AgCl может пептизироваться (стр. 99). Образующиеся мелкие первичные частицы будут проходить сквозь фильтр, и фильтрат станет мутным. Пептизации можно избежать, применяя в качестве промывной жидкости разбавленную $HNO_3$. При высушивании осадка оставшаяся в нем $HNO_3$ легко испаряется. Концентрация промывного раствора $HNO_3$ не должна превышать 0,01 *M*, так как в более концентрированной $HNO_3$ возрастает растворимость AgCl.

Полноту промывания осадка хлорида серебра проверяют, определяя, удален ли из него полностью избыток осаждающего реактива, т. е. нитрата серебра. Для этого к 3—5 *мл* промывных вод прибавляют 1—2 капли (не более) 0,1 *N* раствора HCl. Если раствор остается прозрачным или показывает только слабую опалесценцию, то можно принять, что весь нитрат серебра (а также и другие растворимые соли) полностью отмыт. Надо иметь в виду, что насыщенный раствор чистого хлорида серебра также станет опалесцирующим, если к нему добавить немного нитрата серебра или соляной кислоты. Но так как промывная жидкость обычно не соприкасается с осадком достаточное время, чтобы получился насыщенный раствор AgCl, то, если промыв-

---

[1] См. например: T. Richards, R. Wells, Pub. Carnegie Inst. of Washington, № 28 (1905); J. Am. Ch. Soc. 45, 695 (1923); G. Baxter, F. Hilton, J. Am. Ch. Soc. 45, 698 (1923).

[2] G. Hüttig, E. Menzel, Z. anal. Ch. **68**, 354 (1926).

ные воды не содержат нитрата серебра, они остаются прозрачными после добавления к ним разбавленной HCl и при рассматривании пробирки при обыкновенном свете [1].

### Действие света на хлорид серебра

Хлорид серебра чувствителен к свету; на свету он медленно разлагается на серебро и хлор, причем серебро остается коллоидально диспергированным в массе хлорида серебра, окрашивая его в фиолетово-синий цвет, а хлор в большей своей части улетучивается. Это разложение на сильном свету (при прямом действии солнечных лучей) происходит довольно быстро, но и при рассеянном свете оно достаточно заметно. В аналитической работе надо считаться с этим явлением, чтобы не получить серьезной ошибки.

При определении ионов $Cl^-$ или хлоридов, выделяющийся из осадка в результате фотохимической реакции свободный хлор реагирует с избытком $AgNO_3$, находящимся в растворе, осаждая еще некоторое количество AgCl:

$$3Cl_2 + 3H_2O + 5Ag^+ \longrightarrow 5AgCl + ClO_3^- + 6H^+.$$

Результаты, таким образом, получаются п о в ы ш е н н ы м и. Если раствор содержит избыток ионов $Cl^-$, как, например, при определении с е р е б р а осаждением AgCl избытком HCl, то результаты будут, наоборот, п о н и ж е н н ы м и, так как хлор, выделяющийся при действии света на AgCl, будет просто улетучиваться. При изучении действия света на AgCl с аналитической точки зрения, было установлено [2], что при выставлении раствора с выпавшим осадком AgCl на сильный свет можно получить большую ошибку в определении. Даже тогда, когда осадок стоял в отраженном солнечном свете от окна, выходящего на север, в течение 3 час. (при производимом изредка помешивании), результат в определении хлорида оказался повышенным на 0,2%. Те же авторы обнаружили, что и сухой AgCl очень медленно теряет в весе, если его выставить на свет. Очевидно, что все операции с AgCl надо производить при возможно более слабом свете и ни в коем случае не на солнечном свету. Когда раствор с выпавшим осадком оставляют стоять, его надо перенести в темное место (в шкафчик стола), а не оставлять на столе. При очень точной работе следует совершенно исключить дневной свет и все операции производить при свете красной лампы. В обычной тщательной аналитической работе, при которой точность в 0,1% вполне достаточна, осаждение AgCl можно делать при слабом дневном свете, но, как уже было сказано, не оставлять выпавший осадок на этом свету слишком долго.

### Высушивание осадка

Мы уже отмечали (стр. 147), что при точной аналитической работе нельзя высушивать и взвешивать осадок на бумажном фильтре. Если фильтрование производили через бумажный,

---

[1] Если промывные воды содержат в себе столько растворенного AgCl что при добавлении к ним разбавленной HCl появляется опалесценция, то промывание можно считать законченным в тех случаях, когда ряд последовательных испытаний промывных вод показывает одинаковую степень помутнения.

[2] G. L u n d e l l, J. H o f f m a n, Bur. Standards J. Research **4**, 109 (1930).

фильтр, то фильтр вместе с осадком надо сжечь, и определить таким образом вес прокаленного остатка (предполагается, что фильтр беззольный). В случае AgCl прокаливание осадка вместе с бумагой приводит к восстановлению AgCl (в той или иной степени) до металлического серебра в результате действия углерода и восстановительных газов, образующихся при сгорании бумаги. Это затруднение можно преодолеть, отделяя осадок возможно полнее от фильтра и сжигая фильтр отдельно, без осадка (осадок при этом сохраняют). То небольшое количество AgCl, которое останется с фильтровальной бумагой, будет, конечно, в значительной мере восстановленным до металлического серебра при сжигании бумаги. Его надо снова превратить в AgCl обработкой остатка сначала $HNO_3$, потом HCl, выпариванием досуха и прокаливанием. После этого надо прибавить в тигель главную массу осадка и все осторожно прокалить до начала плавления вещества.

Описанный ход работы отнимает, однако, так много времени и создает столько возможностей потерь, что значительно лучше совсем не пользоваться фильтровальной бумагой, а собирать осадок AgCl в фильтрующем тигле. Такой тигель можно для высушивания осадка нагреть в электрическом сушильном шкафу. Для большинства практических целей вполне достаточно высушивания осадка при температуре в 100° или немного выше. Наши опыты показали, что AgCl, высушенный при 110—120° до постоянного веса, содержит в себе 0,03—0,04% влаги. Гиллебранд и Лендель утверждают [1], что AgCl, высушенный при 280°, содержит еще в себе 0,01% воды. Для удаления последних следов воды осадок надо нагреть до точки плавления (455°). При этом за температурой надо очень внимательно следить, так как при температуре выше точки плавления AgCl начинает быстро улетучиваться и даже при температуре, точно равной точке плавления, происходит медленное его улетучивание. Если присутствуют органические вещества, произойдет восстановление AgCl.

Таким образом, доведение осадка AgCl до плавления сопряжено с большой опасностью возможных потерь и в то же время для обыкновенного анализа оно совершенно не нужно. Высушивание при 200—300° или даже при 100—200° приводит к вполне удовлетворительным результатам. Высушенный AgCl не обладает заметной гигроскопичностью. Было также предложено [2] высушивать осадок, не нагревая его, а обрабатывая последовательно спиртом и эфиром и предоставляя последнему испаряться при комнатной температуре. Таким способом вода полностью не удаляется, но результаты получаются повышенными не больше, чем на 0,1%, и для быстрой рядовой работы можно считать этот метод пригодным.

---

[1] Гиллебранд, Лендель, loc. cit., стр. 187.
[2] J. Dick, Z. anal. Ch. **77**, 352 (1929).

## Мешающие вещества

Анионы, образующие с серебром соли, не растворимые в разбавленной азотной кислоте, должны конечно отсутствовать. К таким анионам относятся: бромид-, иодид-, роданид-, цианид-, гексацианоферрат(II)-, гексацианоферрат(III)-, сульфид- и тиосульфат-ионы. Такие анионы, как карбонат-, фосфат-, хромат-, арсенат- и оксалат-ионы, могут присутствовать, так как их серебряные соли растворимы в слабых растворах $HNO_3$, в которых производят осаждение AgCl. Но некоторые из этих анионов (например оксалат-ион) требуют более высокой концентрации $HNO_3$ в растворе, чем приведенная далее в ходе анализа.

Тяжелые металлы могут помешать определению, и поэтому их надо удалить перед осаждением AgCl. Мешающее влияние тяжелых металлов состоит в следующем:

1) они могут гидролизоваться в слабоазотнокислом растворе и загрязнить осадок AgCl своими основными солями (Sb, Bi, Sn и др.);

2) может произойти соосаждение этих металлов вместе с AgCl (платина);

3) тяжелые металлы могут помешать полноте осаждения AgCl, связывая ионы $Cl^-$ в комплексные ионы или малодиссоциированные молекулы ($Hg^{2+}$, Cr).

Вещества, восстанавливающие $AgNO_3$ в кислой среде (например гипофосфит), нужно окислить перед осаждением хлорида. Если хлор присутствует в растворе в неионизированном состоянии, как, например, во многих органических веществах, то эти вещества надо сначала разрушить соответствующими методами и превратить содержащийся в них хлор в ионы $Cl^-$. Следует также разрушать и органические гидрофильные коллоиды, вроде желатины или агар-агара, так как эти вещества удерживают AgCl в коллоидном состоянии.

Ход определения, который мы сейчас даем, можно применять без изменения только при определении иона $Cl^-$ в растворах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов и соляной кислоты.

*Ход анализа*[1]. Предполагается, что раствор анализируемого растворимого хлорида не содержит мешающих веществ.

Отвешивают две навески пробы (вес каждой из них должен быть 0,2—0,3 *г*, что соответствует приблизительно 0,1 *г* хлора) и помещают их в стаканы емкостью 250—300 *мл*, снабженные стеклянными палочками для перемешивания и часовыми стеклами. Приливают в каждый стакан 150 *мл* воды, перемешивают до растворения пробы[2] и подкисляют 1 *мл* разбавленной (1 : 1) $HNO_3$. Применяемую воду и $HNO_3$ надо предварительно испытать на содержание в них хлоридов посредством раствора $AgNO_3$.

В полученном слабоазотнокислом растворе осаждают хлор в виде AgCl, приливая медленно при помешивании (стр. 262) и на холоду небольшой избыток 0,1 *N* раствора $AgNO_3$. Если приблизительное содержание хлора в пробе заранее известно, вы-

[1] Прежде чем начать это определение, учащиеся должны внимательно перечитать гл. XIV, в которой описано, как надо производить осаждение, фильтрование, промывание осадков и т. п. К этой главе следует постоянно обращаться во время работы.

[2] Если раствор проб имеет щелочную реакцию, его нужно сначала нейтрализовать по лакмусу азотной кислотой, а затем прилить указанный избыток последней.

числяют требуемый объем 0,1 *N* раствора $AgNO_3$, приливают это количество в стакан и сверх того еще 5—10 *мл*. Если содержание хлора в анализируемом веществе неизвестно, предполагают, что вся проба состоит из NaCl, вычисляют на основе этого предположения требуемый объем 0,1 *N* $AgNO_3$ и, как в предыдущем случае, дают избыток последнего 5—10 *мл*. *Осаждение AgCl и все последующие операции надо производить при затененном дневном свете.*

После добавления раствора $AgNO_3$ нагревают полученную суспензию почти до кипения и перемешивают ее 1—2 мин. для лучшей коагуляции осадка. Затем снимают стакан с огня и дают осадку собраться на дне, после чего раствор испытывают на полноту осаждения, приливая к прозрачной жидкости над осадком несколько капель раствора $AgNO_3$. Если осадок дальше не выпадает, помещают стакан в темное место, не меньше чем на 1—2 часа.

После этого осадок фильтруют, перенося его во взвешенный фильтровальный тигель (Гуча или пористый фарфоровый, или стеклянный), высушенный при той же температуре, при которой будет высушиваться осадок (от 100 до 200°). Как надо производить фильтрование, описано на стр. 263 и сл. Осадок AgCl промывают 2—3 раза декантацией (стр. 266), приливая в стакан холодный 0,01 *N* раствор $HNO_3$, а затем переносят осадок в тигель. Последние маленькие части AgCl, оставшиеся в стакане, удаляют с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником (стр. 269), после чего внимательно просматривают стакан на свет, не остались ли в нем неудаленные частицы осадка. Осадок в тигле промывают 0,01 *N* $HNO_3$, добавляя последнюю маленькими порциями, как описано на стр. 274, пока проба на полноту промывания, производимая добавлением одной капли 0,1 *N* HCl к нескольким миллилитрам промывных вод, не даст прозрачного раствора или только очень слабой опалесценции. После этого для удаления из осадка большей части $HNO_3$ его еще промывают 1—2 маленькими порциями воды.

Затем тигель с содержимым нагревают при 110—200° до постоянного веса, следуя указаниям, данным на стр. 277, и вычисляют процентное содержание хлора в пробе.

### Другие определения, основанные на том же принципе

Ионы $Br^-$, $J^-$ и $CNS^-$ могут быть также определены весовым методом путем осаждения их $AgNO_3$ и взвешивания осадка соответствующей соли серебра. Ход определения очень близок к данному нами ходу определения иона $Cl^-$. Подобным же образом могут быть определены и ионы кислородных кислот галогенов (хлорат-ион, бромат-ион и т. д.) после восстановления их подходящими восстановителями до галоген-ионов.

Применяя соляную кислоту в качестве осаждающего реактива, можно определить серебро с такой же большой точ-

ностью, с какой определяется ион $Cl^-$. В этом случае надо тщательно регулировать прибавляемый избыток соляной кислоты, так как AgCl заметно растворим в более концентрированных растворах HCl (стр. 64). Ртуть также иногда определяют, осаждая ее в виде $Hg_2Cl_2$, но результаты получаются несколько пониженными, так как осадок $Hg_2Cl_2$ заметно растворим в избытке реактива и, кроме того, он улетучивается при относительно низких температурах.

### Определение хлора в нерастворимых хлоридах

Если анализируемый хлорид нерастворим, его надо прокипятить с раствором $Na_2CO_3$ или лучше сплавить с $Na_2CO_3$ и выщелочить сплав водой. Ионы $Cl^-$ в обоих случаях переходят в раствор. Фильтрат, подкисленный $HNO_3$, анализируют обычным путем. Об определении хлора в силикатах см. на стр. 793.

## *ЗАДАЧИ*

1. Какой объем 0,10 *N* раствора $AgNO_3$ требуется для осаждения ионов $Cl^-$ из 0,500 *г* NaCl?
   *Отв.:* 85,5 *мл.*
2. а) Какова будет максимальная потеря вследствие растворимости осадка AgCl, если его промыть 100 *мл* воды при комнатной температуре?
   $S_{AClg} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$.
   б) Принимая, что эта потеря (см. п. а) произошла при определении иона $Cl^-$ в 0,4422 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, вычислите, чему будут равны абсолютная и относительная ошибки в этом определении?
   в) Почему действительная потеря будет всегда меньше вычисленной?
   *Отв.:* а) 0,00015 *г;* б) абсолютная ошибка равна —0,01%; относительная ошибка равна —0,03%.
3. Навеска в 1,000 *г* серебряного сплава дала 0,5721 *г* AgCl. Чему равно процентное содержание серебра в этом сплаве?
4. Какой величины надо взять навеску для определения иона $Cl^-$, чтобы 1 *мг* AgCl соответствовал 0,10% Cl?
   *Отв.:* 0,247 *г.*
5. 0,2500 *г* смеси безводных NaCl и KCl дали сухой осадок хлорида серебра, весящий 0,5248 *г*. Вычислите процентное содержание NaCl и KCl в этой смеси.
   *Отв.:* 33,4% NaCl; 66,6% KCl.
6. В растворе $KBrO_3$ последний был восстановлен до бромида и осажден избытком $AgNO_3$. Если вес полученного осадка AgBr равен 0,4681 *г*, чему был равен вес $KBrO_3$ во взятом растворе?
   *Отв.:* 0,4160 *г.*
7. Принимая, что химические реакции превращения происходят по теоретическому уравнению, вычислите, какой объем 0,100*N* раствора $AgNO_3$ можно получить из 10,00 *г* чистого осадка AgCl?
   *Отв.:* 698 *мл.*
8. Какой объем раствора $AgNO_3$, содержащего 2,000 *г* серебра в литре, требуется для осаждения ионов Cl и $Br^-$ из 0,5000 *г* смеси 60% NaCl и 40% NaBr?
9. Осадок AgCl, содержащий некоторое количество металлического серебра, вследствие того, что он был выставлен на свет, показал видимое содержание в 40,00% хлора в некоторой соли. Если взвешенный осадок содержал 0,75% Ag, к какой это привело абсолютной ошибке?

ГЛАВА XVIII

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

## Сущность метода

Анализируемый раствор, содержащий железо в трехвалентном состоянии[1], обрабатывают небольшим избытком раствора аммиака; осаждается водная окись железа (III) $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают, прокаливают до $Fe_2O_3$ и взвешивают. Другие элементы, осаждаемые аммиаком, должны, конечно, отсутствовать.

## Свойства водной окиси железа

Растворимость водной окиси железа точно не известна: она частично зависит от того, как было произведено осаждение. Произведение растворимости $[Fe^{3+}][OH^-]^3$ имеет значение порядка $10^{-36}$ или еще менее. Эта величина показывает, что растворимость водной окиси железа исключительно мала, и объясняет количественное осаждение ее даже из слабокислой среды. При комнатной температуре и кислотности, соответствующей pH = 4, концентрация ионов $OH^-$ в растворе равна, примерно, $10^{-10}$. В условиях равновесия $[Fe^{3+}][OH^-]^3 < 10^{-36}$, а так как $[OH^-] = 10^{-10}$, то, следовательно, количество остающегося в растворе железа меньше, чем $10^{-6}$ *M*, или 0,05 *мг* Fe на литр. Мы видим, что ошибки от неполноты осаждения и растворимости осадка при его промывании ничтожно малы.

Исключительно малая растворимость водной окиси железа приводит к тому, что относительное пересыщение во время осаждения ее очень велико и, следовательно, образующийся осадок должен иметь огромнейшую поверхность (см. главу об образовании и свойствах осадков, особенно стр. 107). Осадок, полученный добавлением избытка аммиака при комнатной температуре, не показывает определенного строения при просвечивании его рентгеновскими лучами; иначе говоря, он аморфен. Если водную окись железа осадить при температуре кипения, то получится осадок, дающий рентгенограмму в виде очень слабых линий, указывающих на его кристаллическое строение. Но кристаллические частицы здесь исключительно малы, значительно меньше тех, какие можно различить под микроскопом. Даже при старении осадка размеры этих частиц возрастают очень медленно. Иначе говоря, мы имеем здесь случай, когда скорость агрегации значительно превышает скорость

[1] В присутствии аммонийных солей $Fe^{II}$ количественно не осаждается аммиаком.

ориентации (стр. 107). Водная окись железа является типичным примером флокулированного (собранного в хлопья) коллоида. Первичные частички, соединясь друг с другом, образуют крупные агломераты, удерживающие большое количество воды в адсорбированном состоянии. Поэтому правильнее рассматривать этот осадок как водную окись железа, а не как гидрат окиси или гидроокись железа, содержащую в себе определенное число молекул воды [1]. Поскольку растворимость водной окиси железа так исключительно мала, нельзя увеличить кристаллы осадка очень медленно добавляя $NH_4OH$ к раствору соли железа или, наоборот, так же медленно добавляя раствор соли железа к раствору $NH_4OH$. Будет ли реактив прибавляться медленно или быстро, размеры кристаллов и фильтруемость осадка остаются одинаковыми. Но температура осаждения имеет большое значение для получения легко фильтруемого осадка. Коагуляция коллоидального осадка, и особенно агломерации его первичных частиц значительно способствует повышение температуры. Поэтому осаждение производят при температуре, близкой к кипению, и дают еще жидкости с осадком постоять после осаждения некоторое время при 100°. Не следует, однако, кипятить раствор после осаждения, так как осадок становится слизистым и плохо фильтруемым, очевидно в результате частичного распада образующихся агломератов.

Для фильтрования таких студенистых осадков, как водная окись железа, всегда пользуются бумажными фильтрами. Фильтрование с отсасыванием через фильтрующие тигли приводит к забиванию фильтрующей пластинки осадком, так как субмикроскопически мелкие частицы осадка всасываются в поры пластинки.

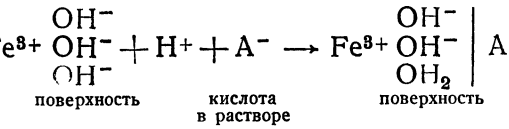
По тем же причинам не следует применять отсасывание и при пользовании бумажными фильтрами. Добавление бумажной массы (стр. 197) помогает отфильтровыванию осадка, а также и последующему промыванию его.

Вследствие объемистого характера осадков водных окисей их лучше промывать сначала декантацией (стр. 266). Осадок водной окиси железа можно промывать одной горячей водой, так как осадок не легко пептизируется. Но если промывание должно продолжаться долго, лучше всего вместо воды применять 1%-ный раствор $NH_4Cl$. Ни в коем случае не следует оставлять осадок на фильтре не вполне промытым, так как, частично высыхая, он быстро сморщивается и вследствие этого в нем образуются каналы, по которым протекает промывная жидкость, не вымывая из осадка примесей. Водная окись железа (а также и другие водные окислы) благодаря большей поверхности обладает значительной адсорбционной способностью.

Следует помнить, что при осаждении из кислых растворов сначала происходит адсорбция аниона. Поверхность водной окиси притягивает к себе про-

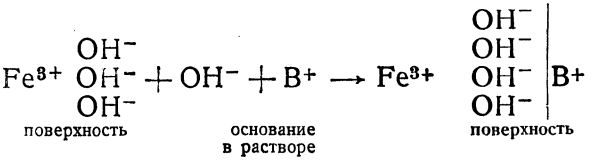
[1] Термины водная окись и гидроокись часто применяют как синонимы. Строго говоря, гидроокисью металла надо называть соединение, имеющее постоянный состав, отвечающий его химической формуле $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и т. п. Но осадки гидроокисей четырехвалентных, трехвалентных и многих двухвалентных металлов не имеют такого определенного состава. Эти объемистые осадки состоят из окисей или гидроокисей и большого неопределенного количества воды. Вода в них частью связана химически, частью удерживается физическими силами (адсорбцией), причем общее количество воды в осадке зависит от метода осаждения и от старения осадка перед фильтрованием.

тоны (ионы водорода) и в результате этого адсорбируется эквивалентное количество аниона (стр. 100):




Адсорбция анионов возрастает с увеличением их валентности. Так, например, было найдено, что ионы $SO_4^{2-}$, $CrO_4^{2-}$, $C_2O_4^{3-}$ поглощаются значительно сильнее, чем ионы $Cl^-$, $NO_2^-$ и т. п. Кроме того, адсорбция возрастает с увеличением концентрации водородных ионов. Мы можем, следовательно, ожидать, что при осаждении водной окиси железа из кислых растворов будет происходить соосаждение анионов. Это действительно и наблюдается. При очень медленном добавлении аммиака к раствору соли трехвалентного железа происходит всегда соосаждение анионов, потому что раствор, в котором остались неосажденные ионы $Fe^{3+}$, имеет кислую реакцию вследствие гидролиза соли. Соосажденные анионы при добавлении избытка аммиака переходят снова в раствор с большей или меньшей скоростью.

В аммиачной или вообще в щелочной среде водная окись железа адсорбирует гидроксил-ионы, в результате чего ею захватывается эквивалентное количество катионов:




Таким образом, при осаждении водной окиси железа из аммиачной среды должно происходить соосаждение катионов. Адсорбция катионов возрастает с увеличением валентности и с уменьшением растворимости их гидроокисей. Так, например, кальций, магний, медь $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$, цинк $[Zn(NH_3)_4^{2+}]$ адсорбируются и соосаждаются значительно сильнее, чем натрий, калий и аммоний. Большой избыток аммиака понижает адсорбцию и соосаждение других катионов. При адсорбции катионов происходит некоторое соревнование между ионами аммония и другими катионами; увеличение концентрации аммиака вызывает большую адсорбцию ионов аммония, но соответственно этому понижается адсорбция остальных катионов. Значительно эффективнее в этом отношении комбинация из малого избытка аммиака и больших количеств аммонийных солей. В этих условиях замещающее действие ионов аммония так велико, что во многих случаях можно уменьшить адсорбцию и соосаждение двухвалентных катионов до чрезвычайно малых величин.

## Свойства окиси железа

Водная окись железа при сильном прокаливании (800—1000°) превращается в окись железа:

$$Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + x H_2O.$$

Прокаливание осадка надо производить в окислительных условиях, особенно во время сжигания бумаги фильтра, так как иначе может произойти частичное восстановление окиси железа углеродом или восстанавливающими газами до магнитной окиси

$Fe_3O_4$ или даже до металла. Эти продукты восстановления можно превратить снова в $Fe_2O_3$ продолжительным прокаливанием остатка при свободном доступе воздуха, хотя, если образовалось большое количество $Fe_3O_4$, такое обратное окисление происходит очень медленно. Во время прокаливания надо принять меры, чтобы в тигель не могли попасть восстанавливающие газы пламени (стр. 276). При пользовании платиновыми тиглями горячие восстанавливающие газы пламени могут проникать сквозь стенки тиглей.

При сильном прокаливании окись железа разлагается на магнитную окись и кислород:

$$6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + O_2.$$

К счастью, можно достигнуть очень высокой температуры, прежде чем это разложение примет размеры, имеющие значение при анализе. Найдено [1], что проба чистой окиси железа, прокаленная на воздухе при 1100° до постоянного веса, потеряла в своем весе только 0,004%, что соответствует образованию 0,12% $Fe_3O_4$. Получающаяся при таком прокаливании $Fe_3O_4$ образует с $Fe_2O_3$ твердый раствор [2], и, следовательно, давление кислорода над этой системой при равновесии зависит от отношения двухвалентного железа к трехвалентному в твердой фазе (ср. эту систему с системой $CaCO_3 — CaO — CO_2$, стр. 369). При более высоких температурах степень разложения возрастает. Образование твердого раствора объясняет также, почему обратное окисление $Fe_3O_4$, полученной при прокаливании, такой медленный процесс.

$Fe_2O_3$ становится безводной при 1000°. Осадок можно прокаливать в закрытом фарфоровом или платиновом тигле на горелке Теклю. Прокаленный осадок не обладает заметной гигроскопичностью в противоположность окиси алюминия, которую надо прокаливать по крайней мере до 1200°, чтобы сделать ее безводной и негигроскопичной (стр. 339).

Очень часто приходится определять в пробе сумму весов окиси железа и окиси алюминия. Так, при определении железа и алюминия обычно осаждают оба металла в виде их водных окисей и прокаливают до окисей. Определив таким образом суммарный вес прокаленных окисей, переводят прокаленный остаток в раствор, определяют в последнем железо объемным путем (см., например, стр. 777) и находят содержание алюминия по разности. В этих случаях очень важно выбрать правильную температуру при прокаливании смеси окисей железа и алюминия. Если эта температура будет слишком низка, то окись алюминия не станет вполне безводной, так как она, как уже указывалось, очень прочно удерживает в себе воду до температуры в 1200° или несколько выше. С другой стороны, если температура прокаливания будет слишком высокой, есть опасность превращения части $Fe_2O_3$ в $Fe_3O_4$ и имеются данные [3], что это разложение при температуре в 1200° может иметь значение для анализа.

Раньше иногда утверждалось, что осадок водной окиси железа содержащий в себе хлориды (например из раствора $NH_4Cl$ для промывания), теряет железо при прокаливании вследствие улетучивания хлорида железа при высоких температурах. Было доказано [4], однако, что потеря эта не происходит,

[1] G. Baxter, C. Hoover, J. Am. Ch. Soc. **34**, 1657 (1912).

[2] R. Sosman, J. Hostetter, J. Am. Ch. Soc. **33**, 807 (1916); **38**, 1188 (1916).

[3] Циммерман (K. Zimmermann, Ch. Weekbl. **31**, 317 (1934)) утверждает, что $Fe_2O_3$ разлагается весьма заметно уже при 1050°.

[4] H. Daudt, J. Ind. Eng. Ch. **7**, 847 (1915).

если осадок содержит только небольшое количество хлоридов. Можно совершенно безопасно прокаливать осадок водной окиси железа, промытой 1%-ным раствором $NH_4Cl$.

## Мешающие вещества. Разделения

В растворе, в котором определяют железо весовым путем, должны, конечно, отсутствовать другие элементы, осаждаемые аммиаком (например, Al, $Cr^{III}$, Ti, Zr и т. д.). Анионы, образующие с железом в слабокислом растворе основные соли, как фосфат-, арсенат-, ванадат-, и силикат-ионы, должны также отсутствовать. Кремнекислота является очень обычным загрязнением водной окиси железа; она может попасть в осадок из раствора аммиака, применявшегося при осаждении, или из стеклянной посуды.

Следует остерегаться также присутствия в растворе веществ, образующих с трехвалентным железом комплексные соединения, из которых железо не осаждается аммиаком. К таким веществам относятся органические соединения, содержащие в себе гидроксильные группы, например оксикислоты (винная, лимонная и т. д.) и сахара. Эти органические соединения можно разрушить прокаливанием пробы или окислением их в растворе подходящим реактивом.

Из неорганических кислот, образующих устойчивые комплексы с ионами $Fe^{3+}$, можно отметить пирофосфорную и плавиковую кислоты.

В присутствии двухвалентных металлов надо принять меры для предупреждения соосаждения или даже осаждения их в виде гидроокисей при осаждении железа аммиаком. В присутствии некоторых из этих металлов удовлетворительное разделение вообще невозможно. В общем, во всех этих случаях благоприятное действие оказывает высокая концентрация аммонийных солей в растворе. Понижение соосаждения таких металлов, как магний или кальций в этих условиях в значительной мере объясняется замещающим действием ионов аммония (стр. 128 и 331). Отделение трехвалентного железа от щелочных и щелочноземельных металлов [1] осаждением его аммиаком особых затруднений не встречает, так же как и отделение от магния, если присутствует достаточное количество аммонийных солей. Двукратное осаждение дает осадок водной окиси железа, практически свободный от всех этих металлов (при очень большом количестве магния иногда требуется трехкратное осаждение). Также удовлетворительно происходит отделение железа от никеля и марганца, если избыток прибавленного раствора аммиака сведен к минимуму [2]. Отделение железа от меди, цинка и кобальта добавлением большого избытка аммиака не дает удовлетворительных результатов.

Осаждение железа ацетатным методом (стр. 75) при соблюдении требуемых условий дает достаточно хорошее отделение его от цинка, никеля, кобальта и марганца [3]. Двукратное осаждение железа бензоатом аммония в го-

---

[1] В присутствии кальция или других щелочноземельных металлов надо для осаждения железа пользоваться раствором аммиака, не содержащим карбонатов, чтобы не произошло осаждения $CaCO_3$.

[2] G. Lundell, H. Knowles, J. Am. Ch. Soc. **45**, 676 (1923).

[3] Willard, Furman, Elementary Quantitative Analysis, p. 301; авторы упоминают о методе отделения алюминия (и должно быть также железа) от вышеуказанных металлов, основанном на слабой нейтрализации кислого раствора благодаря гидролизу прибавленной к ней мочевины.

рячем слабо уксуснокислом растворе[1] приводит к очень хорошему отделению его от цинка, марганца, никеля, кобальта, кальция и магния.

## Определение железа в соли Мора[2]

*Ход анализа.* Отвешивают две навески соли Мора по 1,0 *г* каждая (или такое количество анализируемого вещества, чтобы содержание железа в навеске было равно 0,15—0,2 *г*) и помещают их в стаканы из стекла пайрекс емкостью 400 *мл* каждый, снабженные стеклянными палочками и часовыми стеклами. Каждую навеску растворяют в 50 *мл* воды и 10 *мл* разбавленной (1 : 1) HCl, нагревают растворы до кипения и обрабатывают каждый из них следующим образом. В мерном цилиндре на 5 или 10 *мл* отмеривают 1 *мл* концентрированной (16*N*) $HNO_3$ и приливают ее по каплям к раствору пробы, перемешивая в то же время последний стеклянной палочкой[3]. Во время прибавления реактива раствор должен очень слабо кипеть. Сначала после добавления $HNO_3$ раствор темнеет вследствие образования $FeSO_4 \cdot NO$, но скоро это соединение разлагается и раствор становится желтым. Обычно для полного окисления железа достаточно кипячения раствора в течение 3—5 мин. Раствор проверяют на полноту окисления в нем железа. Для этого переносят каплю раствора с помощью палочки в пробирку и разбавляют водой до 1 *мл*. Затем помещают маленькую каплю полученного разбавленного раствора на специальную пластинку для капельных проб или на часовое стекло и прибавляют к ней каплю свежеприготовленного 0,01—0,02%-ного раствора $K_3Fe(CN)_6$. Если появится синее окрашивание, это означает, что раствор пробы все еще содержит закисное железо. Тогда прибавляют к нему еще азотной кислоты и продолжают кипячение до полного окисления железа. Оставшийся в пробирке разбавленный раствор выливают обратно в стакан, где находится главная масса раствора пробы.

Когда все железо будет окислено до трехвалентного состояния, разбавляют раствор до 200 *мл*, нагревают почти до кипе-

---

[1] I. Kolthoff, V. Stenger, B. Moskovitz, J. Am. Ch. Soc. 56, 812 (1934).

[2] Взятая для анализа проба может быть как чистой солью Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, так и продуктом ее выветривания, содержащим некоторое количество железа в трехвалентной форме. Указания, которые мы даем дальше, приложимы к анализу как любой чистой соли железа, так и различных смесей, растворимых в воде или в разбавленных кислотах и не содержащих элементов, осаждаемых аммиаком или заметно соосаждаемых вместе с водной окисью железа (стр. 334). Для отделения железа от двухвалентных металлов надо ввести некоторые изменения в ход анализа (см. выше). Если в фильтрате после осаждения надо определить сульфатионы, то метод осаждения следует совершенно изменить (стр. 332).

[3] Вместо $HNO_3$ можно для окисления железа пользоваться бромной водой или чистой перекисью водорода. Последнюю удобно применять в виде 3%-ного раствора (пергидроля); 1 *мл* этого раствора достаточно для окисления. Избыток перекиси водорода надо разрушить кипячением раствора.

ния и при помешивании медленно приливают к нему из маленького стакана чистый разбавленный (1 : 1) раствор аммиака до тех пор, пока при помахивании рукой над стаканом не обнаружится присутствие аммиака [1] по запаху.

Тогда снимают стакан с огня и дают осадку собраться на дне стакана. Затем декантируют жидкость с осадка через неплотный (красная лента) беззольный фильтр диаметром 9 *см*, стараясь, насколько это возможно, оставить осадок в стакане. Осадок промывают три или четыре раза декантацией порциями (стр. 266) горячей воды по 75—100 *мл*, и переносят на фильтр (стр. 267). Оставшиеся на стенках стакана частицы осадка снимают палочкой с резиновым наконечником (стр. 269) и присоединяют к главной части осадка, после чего внимательно просматривают стакан, не остались ли на его стенках пленки осадка. Осадок на фильтре (стр. 272) промывают горячей водой пока промывные воды, подкисленные $HNO_3$, не перестанут давать реакцию с $AgNO_3$ (или дадут только очень слабую опалесценцию [2]).

Хорошо промытый осадок рекомендуется оставить на некоторое время, даже на ночь, чтобы с него стекла вода и осадок немного высох. Такое высушивание на воздухе ни в коей мере нельзя считать обязательным, но оно сокращает время при последующем медленном нагревании осадка в тигле для удаления из него воды. Свернув края фильтра к центру, помещают фильтр с осадком во взвешенный фарфоровый тигель. Дальше анализ продолжают, как описано на стр. 275, нагревая тигель маленьким пламенем горелки Теклю для удаления воды и остерегаясь резкого и сильного выделения пара, которое почти неизбежно приводит к потере осадка. Когда осадок станет сухим, обугливают фильтр при температуре ниже красного каления и сжигают образовавшийся уголь при возможно низкой температуре, следуя указаниям, данным на стр. 275; затем увеличивают пламя и прокаливают тигель 15 мин. на полном пламени горелки Теклю. Надо следить, чтобы газы пламени не попадали внутрь тигля. Охладив тигель до температуры ниже красного каления, его закрывают крышкой и переносят в эксикатор. Через 30 мин. взвешивают тигель и повторяют его прокаливание (каждый раз в течение 10—15 мин.) до получения постоянного веса (в пределах $\pm$ 0,2 *мг*). По найденному весу $Fe_2O_3$ вычисляют процент железа.

---

[1] В этом месте хода определения очень полезно (хотя и не необходимо) прибавить к раствору немного беззольной бумажной массы, чтобы помочь, таким образом, последующему фильтрованию и промыванию выделенного осадка (стр. 197). Одной четверти таблетки бумажной массы, разбитой на волокна взбалтыванием в пробирке с водой, вполне достаточно для одной навески. Добавление бумажной массы имеет особенно большое значение в тех случаях, когда прокаленный остаток надо затем переводить в раствор, например при анализе горных пород (стр. 770 и сл.).

[2] Такое тщательное промывание, конечно, совершенно излишне при анализе чистой соли Мора или других солей, не содержащих заметных количеств нелетучих веществ.

## Другие металлы, определяемые осаждением их в виде водных окисей

Из более часто встречающихся металлов можно количественно осадить аммиаком: алюминий, хром (трехвалентный), титан (четырехвалентный) и цирконий[1]. Получающиеся осадки можно затем прокалить до соответствующих окислов: $Al_2O_3$, $Cr_2O_3$, $TiO_2$ и $ZrO_2$. При определении этим способом алюминия или хрома надо точно регулировать pH раствора, так как гидроокиси этих металлов, будучи амфотерными, несколько растворимы в $NH_4OH$. Осаждение водной окиси алюминия подробно описано в гл. XIX. Весовое определение хрома имеет то неудобство, что при желании получить точные результаты надо прокаливать осадок в токе водорода. При прокаливании на воздухе $Cr_2O_3$ несколько окисляется с образованием $Cr_2(CrO_4)_3$, что приводит к повышенным результатам. Значительно лучше определять хром объемным методом, окисляя его до хромовой кислоты и титруя последнюю (см., например, стр. 754).

### *ЗАДАЧИ*

1. Навеска в 1,000 *г* частично выветрившейся соли Мора дала осадок $Fe_2O_3$, весящий после сильного прокаливания 0,2140 *г*. Чему было равно процентное содержание воды в пробе?
   *Отв.:* 23,86%.
2. Принимая, что $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-36}$, вычислите концентрацию железа в водном растворе, находящемся в равновесии с осадком $Fe(OH)_3$ и имеющем pH = 4,5; $K_w = 10^{-14}$.
   *Отв.:* $3 \cdot 10^{-8}$ *M*.
3. При определении железа в пробе путем взвешивания его в виде $Fe_2O_3$ был получен результат 10,11% Fe. Если прокаленный осадок содержал 3,00% $Fe_3O_4$, чему было равно действительное содержание Fe в пробе?
   *Отв.:* 10,12%.
4. а) Какой объем бромной воды (3,5 *г* брома в 100 *мл* раствора) требуется теоретически для окисления железа, содержащегося в 1,000 *г* $FeCl \cdot 4H_2O$?
   б) Какой объем 16 *M* $HNO_3$ требуется для окисления железа в 1,000 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$? Предполагается, что $HNO_3$ восстанавливается до NO.
   *Отв.:* а) 11,5 *мл*.
5. Некоторый окисел железа содержит 24,12% железа в закисном состоянии и 48,24% железа в окисном состоянии. Какова формула этого окисла?

---

[1] В присутствии окислителей, например брома или персульфата аммония, количественно соосаждается также и двухвалентный марганец в виде водной двуокиси марганца. При прокаливании полученный осадок дает остаток, имеющий состав, приблизительно соответствующий формуле $Mn_3O_4$. Так как состав прокаленного остатка не всегда одинаков даже при очень тщательно регулируемых условиях, этот метод определения марганца применяется редко. * Его применяют при анализе горных пород, содержащих малое количество марганца, для определения суммы окислов: $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + TiO_2 + Mn_3O_4$ и т. д., но и в этом случае содержание самого марганца определяют в отдельной навеске колориметрически. *

ГЛАВА XIX

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Существуют два основных метода определения алюминия: 1) осаждение водной окиси алюминия и взвешивание в виде $Al_2O_3$, 2) осаждение 8-оксихинолином и взвешивание полученного осадка.

## 1. Определение алюминия в виде окиси алюминия

При определении алюминия осаждением его в виде водной окиси и прокаливанием последней до $Al_2O_3$ имеются три главных источника ошибок: 1) растворимость водной окиси алюминия в избытке осаждающего реактива — растворе аммиака, 2) гигроскопичность прокаленной $Al_2O_3$ и 3) соосаждение гидроокисей других металлов, которые в обычных условиях растворимы в избытке $NH_4OH$.

**Количественное осаждение водной окиси алюминия раствором аммиака.** Согласно исследованиям Блюма [1], подробно изучившего определение алюминия в виде окиси, осаждение водной окиси алюминия начинается при pH, равном 3, и достигает полноты при pH, равном 7. При дальнейшем прибавлении аммиака осадок начинает растворяться и растворение это становится заметным при pH, равном 9. Отсюда видно, что аммиак можно добавлять к раствору только в определенном количестве, иначе результаты получатся пониженными. Применяя соответствующий индикатор, можно производить осаждение точно при требуемом значении pH. Прекрасным индикатором для этой цели является фенолкрасный [2] [изменение окраски происходит при pH, равном 6,4 (желтая) — 8,0 (красная)].

Гидроокись алюминия (или водная окись алюминия) обладает как кислыми, так и основными свойствами:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3H_2O, \qquad (1)$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow AlO_2^- + 2H_2O. \qquad (2)$$

По уравнению (1) $Al(OH)_3$ растворяется в кислотах с образованием ионов $Al^{3+}$. Так как гидроокись алюминия присутствует в виде твердого вещества,

[1] W. Blum, J. Am. Ch. Soc. 38, 1282 (1916).
[2] J. Frers, Z. anal. Ch. 95, 119 (1933).

то растворимость ее должна возрастать пропорционально третьей степени концентрации водородных ионов:

$$\frac{[Al^{3+}]}{[Al(OH)_3][H^+]^3} = K,$$

или

$$\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3} = K',$$

или

$$[Al^{3+}] = [H^+]^3 K'.$$

В щелочной среде растворимость $Al(OH)_3$ возрастает пропорционально концентрации ионов $OH^-$ или обратно пропорционально концентрации $H^+$. Из уравнения (2) находим:

$$[AlO_3^-] = [OH^-]\,K'' = K_w \frac{1}{[H^+]}.$$

Очевидно, должна существовать концентрация водородных ионов, при которой $Al(OH)_3$ имеет минимальную растворимость. pH, отвечающий этой минимальной растворимости, носит название *изоэлектрической точки*. Для $Al(OH)_3$ эта точка не очень резко определяется, но лежит в пределах pH между 6,5 и 7,5. Итак, при осаждении алюминия в виде водной окиси его надо прибавлять избыток аммиака, точно регулируемый по индикатору.

Раствор во время осаждения должен содержать относительно большое количество $NH_4Cl$. Аммонийная соль, с одной стороны, действует как буфер, помогая приведению pH раствора к требуемой величине; с другой стороны, эта соль способствует коагуляции выпавшего осадка. Кроме того, большое количество аммонийной соли сводит к минимуму соосаждение таких двухвалентных металлов как кальций и магний, так и ионы аммония замещают другие катионы при адсорбции (см. выше стр. 332). Для получения легко отделяемого фильтрованием осадка осаждение надо производить в горячем растворе. Осадок водной окиси алюминия нельзя промывать одной водой, так как он пептизируется при таком промывании и проходит сквозь фильтр. Промывание надо производить разбавленным раствором $NH_4Cl$ предварительно подщелоченным аммиаком до изменения окраски фенолкрасного.

**Прокаливание осадка**. Окись алюминия, получающаяся при прокаливании водной окиси алюминия, обладает неприятным свойством очень большой гигроскопичности. Гигроскопичность эта, однако, исчезает, если прокаливание производить при чрезвычайно высоких температурах. Для полного удаления влаги из осадка достаточно температуры в 1100—1150°. При прокаливании осадка 5—10 мин. в платиновом тигле при этой температуре, было установлено, что осадок стал безводным [1]: он не терял уже больше в весе, когда температуру подняли до 1450°, через

[1] W. Blum, loc. cit.; см. однако, W. Miehr, P. Koch, J. Kratzert Z. angew. Ch. 43, 250 (1930).

10 мин. взвесили и эти десятиминутные прокаливания при 1450° повторили еще 2 раза. (При этом надо было ввести поправки на потерю в весе платинового тигля). Но осадок, прокаленный при 1100—1150°, все еще гигроскопичен. И охлаждать и взвешивать его надо с большой осторожностью, принимая специальные меры для предупреждения адсорбции им влаги из воздуха. Только прокаливая при 1200° или более высокой температуре, мы получаем не гигроскопичный осадок [1], который можно легко взвешивать, как и все обыкновенные осадки [2].

Заметное понижение гигроскопичности осадка при нагревании его выше 1 200° объясняется быстрым превращением $\gamma$-формы $Al_2O_3$ (образующейся в результате прокаливания водной окиси алюминия при температурах ниже 1000°) в $\alpha$-форму (корунд).

Утверждение, которое иногда делалось, что водная окись алюминия, содержащая хлориды (из промывной жидкости), теряет $AlCl_3$ при прокаливании, не имеет никаких оснований. Осадки водной окиси алюминия, выделенные из растворов, содержащих в себе сульфат-ионы, всегда бывают загрязненными основным сульфатом алюминия, который распадается при сильном прокаливании на $Al_2O_3$ и $SO_3$. Но прокаливание в этом случае надо производить при высокой температуре и продолжительное время. Водную окись алюминия, не содержащую сульфата, можно вполне довести до постоянного веса при 1200° в течение 10 мин.; такой же осадок, но содержащий в себе небольшое количество основного сульфата, требует прокаливания при той же температуре в течение получаса.

**Соосаждение других элементов.** Как известно, многие элементы количественно осаждаются аммиаком подобно алюминию; при присутствии их в анализируемом растворе они выпадут в осадок вместе с алюминием при добавлении аммиака. Кроме этих элементов есть много других, которые не осаждаются аммиаком из растворов чистых солей, но в присутствии алюминия соосаждаются частично вместе с водной окисью последнего в виде соответствующих водных окисей или гидроокисей.

Некоторые из соосаждающихся элементов, как, например, Co, Cu, Ni и Zn, удерживаются осадком настолько прочно, что даже переосаждение не дает вполне чистого осадка водной окиси алюминия.

---

[1] J. Frers, Z. anal. Ch. 95, 131 (1933).

[2] При этом (согласно Фрерс) надо считаться с гигроскопичностью фарфорового тигля. Фрерс нашел, что сильно прокаленные фарфоровые тигли становятся заметно гигроскопичными. Если взвешивание следует немедленно после взятия тигля из эксикатора, то может получиться ошибка в результатах анализа, так как тигель особенно сильно адсорбирует влагу в первые минуты после соприкосновения его с влажным воздухом атмосферы. Фрерс рекомендует поэтому охлаждать тигель в течение часа в эксикаторе, затем оставлять его на 10 мин. внутри шкафчика весов и только потом взвешивать. Такой метод можно применять, конечно, только при взвешивании совершенно не гигроскопичных прокаленных остатков.

В условиях приводимого ниже хода анализа достигается хорошее отделение алюминия от щелочных металлов [1] кальция, бария, стронция и магния, особенно при растворении полученного осадка и вторичном его осаждении. Из этих металлов сильнее всех соосаждается магний. Блюм [2], осаждая в таких же условиях 0,1 *г* окиси алюминия в присутствии 0,2 *г* окиси магния (в виде растворимой соли), обнаружил в осадке около 1,0 *мг* MgO. Вторичное осаждение свело это количество к неуловимой величине.

В присутствии магния обычное требование заключается в том, чтобы раствор содержал достаточное количество аммонийных солей: оно имеет особенно большое значение.

Если раствор содержит кобальт, цинк и никель, осаждение алюминия лучше производить из слабокислого раствора в виде основного бензоата (стр. 75). Двукратным осаждением этим способом (иногда достаточно и одного осаждения) можно совершенно отделить алюминий от двухвалентных металлов.

В тех случаях, когда раствор содержит кроме алюминия другие элементы, осаждаемые аммиаком, надо производить дальнейшие разделения в полученном смешанном осадке (см. стр. 778).

*Ход анализа.* К 200 *мл* раствора, содержащего подходящее количество алюминия ( * 0,1—0,15 *г* * ), прибавляют 4—5 *г* чистого $NH_4Cl$ и 0,5 *мл* 1%-ного раствора фенолкрасного. Раствор нагревают почти до кипения и приливают по каплям разбавленный (1 : 1) раствор аммиака, пока окраска не перейдет из желтой в оранжевую [3]. После этого раствор оставляют при температуре кипения в течение 2—3 мин., а затем фильтруют через неплотный фильтр (красная лента). Осадок промывают горячим 2%-ным раствором $NH_4Cl$, предварительно нейтрализованным аммиаком по фенолкрасному. При необходимости переосаждения осадок растворяют в HCl и вновь осаждают аммиаком в тех же условиях. Затем помещают фильтр с осадком во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, высушивают его, обугливают фильтр, сжигают полученный уголь и прокаливают остаток в муфельной печи при температуре 1200° или (что менее рекомендуется) на паяльной лампе [4]. Прокаливание повторяют, каждый раз в течение 10 мин., до получения постоянного веса. Хотя $Al_2O_3$ и не должна быть гигроскопична, если прокаливание производилось при температуре 1200° или выше, все же лучше применять все меры предосторожности, необходимые

---

[1] При малых количествах щелочных металлов достаточно одного осаждения; но если раствор содержит большое количество этих металлов, например после сплавления с пиросульфатом калия, необходимо двукратное осаждение.

[2] W. Blum, loc. cit.

[3] При отсутствии фенолкрасного можно пользоваться метилкрасным, окраска которого изменяется от красного к желтому.

[4] Если прокаливание производится на паяльной лампе, надо пользоваться платиновым тиглем.

при взвешивании гигроскопических веществ. Охлаждение тигля производят в эксикаторе с $H_2SO_4$ или каким-либо другим энергичным высушивающим веществом.

## 2. Определение алюминия осаждением его 8-оксихинолином [1*]

При добавлении ацетатного раствора 8-оксихинолина к ацетатному раствору соли алюминия, содержащему ацетат аммония, происходит осаждение алюминия в виде $Al(C_9H_6ON)_3$. Осадок можно взвешивать после высушивания при 100—150°; или же его можно прокаливать до образования $Al_2O_3$, но это невыгодно. Оксихинолиновый метод определения алюминия, даже при применении его к чистым растворам, имеет ряд преимуществ перед методом осаждения аммиаком. Осадок $Al(C_9H_6ON)_3$ кристаллический, и потому он легче отфильтровывается, чем водная окись алюминия. Его можно высушить при низкой температуре, он не гигроскопичен и процентное содержание алюминия в этой весовой форме очень мало, что дает благоприятный фактор пересчета на алюминий.

При пользовании этим органическим реактивом можно произвести ряд очень важных отделений алюминия от других элементов. Так, осаждая алюминий 8-оксихинолином в слабокислом растворе, мы отделяем его от щелочных металлов, магния, кальция и бериллия [2]; осаждение в аммиачном растворе отделяет алюминий от фосфора, мышьяка, фтора и бора; в аммиачном растворе, содержащем перекись водорода, алюминий отделяется от тантала, ниобия, титана и молибдена, а в растворе карбоната аммония — от урана [3]. С другой стороны, в растворах, содержащих винную кислоту, 8-оксихинолин осаждает медь, кадмий, цинк и магний, а алюминий остается в растворе [4].

**Ход осаждения алюминия 8-оксихинолином в растворах алюминевых солей, не содержащих других посторонних катионов, кроме щелочных металлов, щелочноземельных металлов и магния.** Реактив: 5%-ный раствор 8-оксихинолина в 2*N* уксусной кислоте.

К горячему (70—80°) раствору соли алюминия (в 100 *мл* раствора должно быть не более 0,05 *г* Al), очень слабо подкисленному HCl или $H_2SO_4$, прибавляют реактив в количестве 1 *мл* на каждые 3 *мг* присутствующего алюминия и затем медленно приливают 2*N* раствор ацетата аммония до прекращения выделения осадка (если он не образовался сразу) и сверх того еще по 25 *мл* на каждые 100 *мл* анализируемого раствора. Если раствор над осадком желтый, это означает, что реактив был прилит в достаточном количестве; в противном случае прибавляют еще немного реактива. После этого жидкости дают

---

[1] * Этот реактив называют также о-оксихинолином, 8-гидроксихинолином оксихинолином, оксином и т. д.*

[2] I. Kolthoff. E. Sandell. J. Am. Ch. Soc. **50**, 1900 (1928).

[3] Отделения в аммиачном растворе описаны: G. Lundell, H. Knowles, Bur. of Standards J. Research, **3**, 91 (1929).

[4] R. Berg, Z. anal. Ch. **71**, 370 (1927).

постоять в течение часа, не нагревая ее больше, и переносят осадок в фильтрующий тигель. Затем осадок промывают холодной водой и высушивают при 120—140°. Высушенный осадок имеет состав $Al(C_9H_6ON)_3$ и содержит 11,10% $Al_2O_3$. Можно также заканчивать определение объемным путем — титрованием полученного осадка (стр. 659).

### *ЗАДАЧИ*

1. Навеска в 0,5000 *г* бокситовой руды дала 0,2508 *г* $Al_2O_3$. Вычислите процентное содержание боксита в руде, принимая, что его формула $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$.
   *Отв.:* 67,89%.
2. При анализе 0,5047 *г* смеси $Fe_2O_3$ и $Al_2O_3$ было найдено в ней 0,0946 *г* Fe. Вычислите процентное содержание $Al_2O_3$ в смеси.
   *Отв.:* 0,3694 *г*.
3. Навеску в 1,000 *г* вещества, содержащего 10% $Fe^{III}$, 5% Al и 2% Ti, перевели в раствор, осадили все эти металлы в виде гидроокисей и промытый осадок прокалили до окисей. Каков вес полученного прокаленного осадка?
4. Какой величины надо брать навеску, чтобы каждый миллиграмм оксихинолята алюминия соответствовал 0,10% $Al_2O_3$?

ГЛАВА XX

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ВИДЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ

## Сущность метода

К анализируемому раствору, содержащему серу в виде сульфата, прибавляют разбавленный раствор $BaCl_2$:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4.$$

Осаждение $BaSO_4$ производят в растворе, слегка подкисленном уксусной кислотой, и при температуре, близкой к кипению. Осадок отфильтровывают, промывают водой, прокаливают при температуре красного каления и взвешивают в виде $BaSO_4$.

## Растворимость сульфата бария. Роль соляной кислоты в процессе осаждения

Растворимость $BaSO_4$ в воде очень мала. При комнатной температуре она равна только 0,3—0,4 *мг* соли в 100 *мл* насыщенного раствора. Минеральные кислоты заметно увеличивают эту растворимость. Ниже приведены некоторые значения растворимости $BaSO_4$ и HCl различной концентрации[1]:

| Нормальность соляной кистоты, *N* . . . . . | 0,00 | 0,10 | 0,30 | 0,50 | 1,00 |
|---|---|---|---|---|---|
| Содержание $BaSO_4$ в 100 *мл* насыщенного раствора, *мг* . . . . . | 0,4 | 1,0 | 2,9 | 4,7 | 8,7 |

Присутствие небольшого количества соляной кислоты в растворе при осаждении из него $BaSO_4$ требуется по многим причинам. Во-первых, соляная кислота препятствует осаждению ряда анионов, бариевые соли которых нерастворимы в нейтральных и щелочных растворах, но растворяются в кислотах (например, карбонат- и фосфат-ионов). Во-вторых, производя осаждение $BaSO_4$ в слабокислой среде, мы предупреждаем соосаждение $Ba(OH)_2$. И, наконец, в-третьих, соляная кислота способствует образованию относительно грубозернистого, легко фильтруемого осадка. Сульфат бария, осажденный из нейтраль-

[1] Z. Karaoglanow, Z. anal. Ch. 56, 241 (1917). Температура насыщения не указана.

ных растворов, даже очень разбавленных, всегда состоит из настолько мелких частиц, что осадок легко проходит сквозь фильтр. Так как растворимость $BaSO_4$ в кислой среде больше, чем в нейтральной, то при осаждении его в присутствии HCl образуется меньшее количество зародышей кристаллизации и в результате этого кристаллы получаются более крупными (стр. 106). Очень важно, чтобы осаждение происходило при температуре кипения, так как относительное перенасыщение всегда меньше при высоких температурах. Концентрация соляной кислоты, допустимая в растворе при осаждении $BaSO_4$, ограничена растворимостью осадка в кислой среде. Было найдено, что наиболее подходящей концентрацией является приблизительно 0,05 *N*. В присутствии избытка $BaCl_2$ растворимость $BaSO_4$ при такой кислотности ничтожно мала. Осадок можно промывать холодной водой. Во всех случаях, за исключением особо точной работы, растворимостью $BaSO_4$ в промывной воде можно пренебречь.

Так как $BaSO_4$ не растворяется легко ни в какой кислоте, кроме концентрированной $H_2SO_4$, то очистить его переосаждением невозможно.

### Соосаждение различных солей вместе с осадком $BaSO_4$

Сульфат бария является замечательным примером осадка, всегда содержащего в себе посторонние вещества вследствие соосаждения. Так как определение сульфат-иона имеет большое практическое значение, проблеме получения чистого осадка сульфата бария было уделено значительное внимание со стороны аналитиков, и в аналитической литературе имеются сотни статей, посвященных этому вопросу. Но несмотря на колоссальную работу, произведенную аналитиками для разрешения этой задачи, определение сульфат-иона все еще остается одним из наименее точных определений в количественном анализе.

Этот параграф мы посвящаем краткому общему рассмотрению процесса соосаждения различных веществ вместе с $BaSO_4$, детальное же исследование этого вопроса, особенно в связи с возможностями уменьшения связанных с ним ошибок анализа, мы переносим в следующий раздел этой главы.

Сульфат бария, осажденный в условиях количественного анализа, имеет вид микрокристаллического осадка. Вещества, загрязняющие осадок, большей частью находятся внутри кристаллов, а не на их внешней поверхности. Мы имеем здесь, следовательно, дело с окклюзией посторонних веществ (стр. 118), происходящей в результате включения в кристаллы различных ионов и молекул, адсорбируемых этими кристаллами во время их роста. С аналитической точки зрения соосаждение следующих веществ имеет практическое значение:

1. Посторонние анионы: ионы $Cl^-$, $NO_2^-$, $ClO_4^-$. Эти анионы соосаждаются в виде соответствующих солей бария.

2. Посторонние катионы: ионы водорода, щелочных металлов, кальция и трехвалентного железа. Катионы соосаждаются в виде их сульфатов или бисульфатов.

3. Вода. $BaSO_4$ окклюдирует и адсорбирует воду. При прокаливании осадка он отдает всю содержащуюся в нем воду, если температура прокаливания достаточно высока. Осадки, высушенные при 105—120°, могут еще содержать в себе воду в количестве нескольких десятых долей процента.

В общем, можем сказать, что соосаждение различных ионов и молекул вместе с сульфатом бария происходит так, как это можно было бы предугадать на основании теории соосаждения (стр. 128). При изучении этого явления надо принять во внимание следующие факторы: специфическую склонность различных ионов адсорбироваться осадком $BaSO_4$, концентрацию и температуру растворов, способ прибавления реактива и обработку, которой подвергается осадок после образования.

$BaSO_4$ настолько сильно адсорбирует как растворимые соли бария, так и растворимые сульфаты, что часто и те и другие одновременно обнаруживаются в одном и том же осадке, причем относительные количества примесей обеих этих групп зависят от того, как производилось осаждение (* медленно или быстро, прибавлялся ли раствор $Ba^{2+}$ к раствору $SO_4^{2-}$, или наоборот *). Чем больше будет количество посторонних веществ в растворе, тем больше будет и соосаждение их. Поэтому в обычных методах осаждения растворы разбавляют настолько, насколько это практически возможно. Поскольку осаждение в большинстве случаев надо производить в горячем растворе для получения достаточно грубозернистого осадка, чтобы его можно было отфильтровать, возможное влияние различных температур на процесс соосаждения большого значения не имеет и на этот счет было собрано сравнительно немного данных.

Согласно общим законам соосаждения (стр. 131), можно сказать, что захват посторонних анионов осадком $BaSO_4$ будет больше, когда раствор сульфата прибавляется к раствору соли бария, и меньше, когда соосаждение происходит в обратном порядке. Относительно соосаждения посторонних катионов имеет место противоположное правило: соосаждение больше, когда раствор ионов $Ba^{2+}$ прибавляется к раствору ионов $SO_4^{2-}$, и меньше, когда раствор ионов $SO_4^{2-}$ приливается к раствору ионов $Ba^{2+}$.

Как уже указывалось, в одном и том же осадке $BaSO_4$ можно обнаружить и посторонние катионы и посторонние анионы, но все же, согласно теории соосаждения, соосаждение катионов будет преобладать над соосаждением анионов, если $BaCl_2$ прибавляется к раствору $SO_4^{2-}$. При обратном способе приливания реактивов осадок будет больше содержать посторонних анионов, чем посторонних катионов, особенно если оба раствора разбавлены и соединение их происходит медленно при перемешивании палочкой. Возможны и исключения из этого правила

в тех случаях, когда посторонние катионы и анионы обладают сильно отличающимися специфическими свойствами адсорбироваться осадком. Одновременно добавление растворов соли бария и сульфата к разбавленному раствору соляной кислоты (метод Гана) [1] приводит к образованию очень загрязненного осадка [2]. Такой метод осаждения не может быть рекомендован; получающийся осадок состоит из очень крупных кристаллов, но это не является преимуществом данного метода, так как осадки, получающиеся обычным методом, достаточно крупнозернисты и легко отфильтровываются. Особый «метод настаивания», при котором осаждение производят в холодном концентрированном растворе, затем смесь разбавляют и нагревают в присутствии небольшого количества HCl, не был еще настолько изучен, чтобы можно было сказать, дает ли он более чистые осадки, чем обычный метод, но есть указания [3] на то, что метод этот заслуживает внимания.

Сульфаты щелочных металлов соосаждаются с $BaSO_4$ очень сильно; $K_2SO_4$ больше, чем сульфаты натрия и лития, хотя разница и не очень велика. В кислых растворах соосаждаются серная кислота и кислые сульфаты. Увеличение концентрации ионов $H^+$ приводит к уменьшению адсорбции катионов, но одновременно увеличивается соосаждение $H_2SO_4$.

Таблица 38[4]. *Соосаждение сульфатов различных металлов вместе с* $BaSO_4$ [1]

Условия осаждения: объем каждого раствора 350 *мл* при содержании в нем **2** *мг* 2%-ной HCl; каждое осаждение продолжалось 4 мин.; $BaCl_2$ приливался к раствору сульфата; после осаждения и перед фильтрованием растворы стояли 18 час.

| Металл, сульфат которого присутствовал в растворе | Количество сульфата постороннего металла в 1 *г* осадка $BaSO_4$, выраженное в *мг* | |
|---|---|---|
| | Раствор не содержал хлоридов | Раствор содержал 5 *г* хлорида соответствующего металла |
| Na | 4,1 | 8,7 |
| Li | 3,7 | 6,4 |
| K | 5,6 | 6,7 |
| Cu | 6,6 | 8,8 |
| Cd | 16,2 | 20,8 |
| Zn | 6,4[а] | 6,1[а] |
| Ni | 4,8 | 7,7 |
| Mn | 9,6 | 14,8 |
| $Fe^{II}$ | 5,7[б] | 12,5 |
| Mg | 1,5 | — |
| Al | 5,8 | 8,5 |

Примечание: *а* — 5 *мл* 20%-ной HCl; *б* — 6 *мл* 2%-ной HCl.

[1] F. Hahn, R. Otto, Z. anorg. Ch. **126**, 257 (1923).
[2] I. Kolthoff, M. Cittert, Z. anal. Ch. **63**, 392 (1923).
[3] V. Njegovan, V. Marjanović, Z. anal. Ch. **73**, 271, 1928; **74**, 191 (1928);
[4] По данным: J. Johnston, L. Adams, J. Am. Ch. Soc. **33**, 529 (1911).

$CaSO_4$, будучи мало растворимой солью, захватывается осадком $BaSO_4$ сильнее, чем сульфаты щелочных металлов. Другие двухвалентные металлы также соосаждаются в большей или меньшей степени (табл. 38). Ионы $Fe^{3+}$ увлекаются осадком сильнее, чем ионы $Fe^{2+}$.

Причины этого явления будут рассмотрены в следующем параграфе.

Соосаждение различных анионов показано в табл. 39. Захватывание хлоридов осадком $BaSO_4$ вносит некоторые затруднения, но все же меньшие, чем соосаждение нитратов и хлоратов.

Таблица 39. *Соосаждение ионов $Cl^-$ с осадком*[1] *$BaSO_4$*

| Условия осаждения | Количество ионов $Cl^-$ в осадке $BaSO_4$ (1 *г*) *мг*AgCl |
|---|---|
| 1. Раствор $BaCl_2$ (около 20 *мл*) прибавляли медленно к раствору $H_2SO_4$ (около 50 *мл*) при температуре кипения, пока $BaSO_4$ не осел и не остался небольшой избыток $BaCl_2$. Первоначальный раствор содержал 0,25 *мл* концентрированной HCl . . . . . | 1,2; 1,3 |
| 2. Как в п. 1, но $BaCl_2$ был прибавлен в количестве, в два раза превышающем требуемое для осаждения . . . . . | 1,2 (средн.) |
| 3. Обратное осаждение: $H_2SO_4$ приливалась к $BaCl_2$ . . . . . | 4,6 (средн.) |
| 4. Как в п. 1, но раствор содержал 10 *мл* концентрированой HCl . . . . . | 4,7; 4,2 |
| 5. Как в п. 1, но раствор содержал 20 *мл* концентрированной HCl . . . . . | 9,1; 7,6 |
| 6. Как в п. 1, но осаждение производилось в четыре раза более разбавленном растворе | 0,7; 0,7 |
| 7. Как в п. 1, но раствор $BaCl_2$ прибавлялся очень быстро . . . . . | 1,8; 1,7 |

Следует отметить еще, что после прокаливания осадок $BaSO_4$, загрязненный примесями, можно освободить от части окклюдированных им веществ, промывая водой или разбавленной соляной кислотой (ср. стр. 133). Для количественного анализа это не имеет большого значения, так как полностью отмыть загрязняющие вещества невозможно.

В главе о соосаждении (стр. 133) мы уже отмечали, что настаивание осадка в растворе, из которого он выделен, перед фильтрованием способствует уменьшению количества соосажденных веществ.

[1] T. Richards, H. Parker, Z. anorg. Ch., 8, 419, 420, 421 (1895).

## Ошибки в обычном методе определения сульфат-ионов в виде $BaSO_4$ и уменьшение этих ошибок

Под словами «обычный метод» мы подразумеваем осаждение смешением разбавленных растворов соли бария и сульфата при температуре, близкой к 100°.

Для обсуждения возможных с аналитической точки зрения ошибок при применении этого метода мы разделяем все случаи анализа на три или четыре группы, в зависимости от состава анализируемого раствора.

**1. Осаждение $BaSO_4$ добавлением $BaCl_2$ к серной кислоте (или наоборот) при отсутствии других катионов и анионов.** Это самый простой случай. При медленном добавлении разбавленного раствора $BaCl_2$ к горячему разбавленному раствору чистой $H_2SO_4$ образуется $BaSO_4$, содержащий заметные количества ионов $Cl^-$ в виде $BaCl_2$. Если осаждение производят в обратном порядке (т. е. приливают раствор $H_2SO_4$ к раствору $BaCl_2$), количество соосажденного $BaCl_2$ будет еще больше. Это ясно видно из табл. 39, содержащей некоторые результаты [1], полученные при изучении соосаждения $BaCl_2$ вместе с осадком $BaSO_4$.

Было найдено также, что осадки $BaSO_4$ всегда содержат $H_2SO_4$, причем осадки, полученные добавлением $BaCl_2$ к $H_2SO_4$ содержат больше $H_2SO_4$, чем осадки, выделенные обратным методом осаждения. Адсорбция серной кислоты осадком $BaSO_4$ не исключает одновременной адсорбции им $BaCl_2$ и наоборот. Адсорбция $BaCl_2$ является результатом адсорбции ионов $Ba^{2+}$.

Когда $BaCl_2$ добавляется по каплям и при сильном перемешивании к $H_2SO_4$, образующиеся кристаллы $BaSO_4$ будут иметь вблизи себя четыре вида ионов: $H^+$, $SO_4^{2-}$, $Ba^{2+}$ и $Cl^-$. Ионы $Ba^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ будут притягиваться кристаллами и кристаллографическая решетка $BaSO_4$ будет соответственно увеличиваться. Но так как раствор хорошо перемешивается, то непосредственно у поверхности кристаллов будет больше ионов $SO_4^{2-}$, чем ионов $Ba^{2+}$, и для ионов $H^+$ будет больше возможности быть втянутыми внутрь кристаллов, чем для ионов $Cl^-$. Отношение между соосажденными количествами $H_2SO_4$ и $BaCl_2$ зависит не только от относительных концентраций этих двух веществ у поверхности растущих кристаллов $BaSO_4$, но также и от их относительной способности адсорбироваться. Во всяком случае всегда можно ожидать адсорбции обоих веществ, причем то вещество, которого больше, будет сильнее адсорбироваться и соосаждаться. При недостаточном перемешивании может произойти и обратное явление.

Абсолютные количества $BaCl_2$ и $H_2SO_4$, захваченные осадком, зависят от концентраций реагирующих растворов, скорости перемешивания и температуры. Медленное добавление реактива и тщательное перемешивание раствора во время осаждения приводят к уменьшению окклюзии.

[1] T. Richards, H. Parker, Z. anorg. Ch. 8, 413 (1895).

При нагревании осадка $BaSO_4$, содержащего в себе $BaCl_2$ и $H_2SO_4$, эти примеси реагируют друг с другом с образованием $BaSO_4$ и выделением хлороводорода. Если оба эти вещества вначале присутствовали в осадке в эквивалентных количествах, мы ошибки в определении не получим. Но почти всегда количества этих веществ очень разнятся, и если преобладал $BaCl_2$, то часть его останется после прокаливания осадка, если же преобладала $H_2SO_4$, то избыток ее улетит и в осадке будет чистый $BaSO_4$. В первом случае мы получим повышенные результаты (если определялось содержание $SO_4^{2-}$), так как $BaCl_2$ при умеренном прокаливании не изменяется; во втором случае результаты будут пониженными, так как часть $H_2SO_4$ улетучится. Если определялось содержание $Ba^{2+}$, а не $SO_4^{2-}$, то результаты в первом случае будут пониженными, потому что молекулярный вес $BaCl_2$ меньше молекулярного веса $BaSO_4$, а во втором случае результаты будут правильными.

При определении серной кислоты в ее чистых растворах надо приливать $BaCl_2$ к $H_2SO_4$, а не наоборот, так как специфическая способность адсорбироваться у $BaCl_2$ больше, чем у $H_2SO_4$. При таком методе осаждения результаты получаются вполне удовлетворительными, так как происходит взаимная компенсация двух небольших, противоположных по знаку ошибок. В прокаленном остатке $BaSO_4$ остается незначительное количество $BaCl_2$, которое компенсирует потерю $BaSO_4$ от его растворимости. Так, Ричардс и Паркер [1], осаждая чистую разбавленную серную кислоту хлоридом бария, получили два осадка $BaSO_4$, весившие по 0,8 *г* каждый, в которых содержание $BaCl_2$ после прокаливания было равно 0,5 и 1,7 *мг*, а потеря от растворимости была соответственно равна 1,1 и 1,7 *мг*. При желании получить результаты с очень большой точностью надо определить содержание хлора в прокаленном остатке и в то же время определить потерю от растворимости $BaSO_4$. Содержание хлора в прокаленном остатке определяют обычно сплавлением его с $Na_2CO_3$, выщелачиванием сплава водой и определением хлора в водной вытяжке весовым методом [2]: осаждением в виде AgCl после подкисления $HNO_3$. Можно определить содержание хлора в остатке $BaSO_4$ и другим способом: растворить остаток в горячей концентрированной $H_2SO_4$, пропуская одновременно через эту смесь воздух и поглощая выделяющийся сероводород раствором $AgNO_3$. Избыток раствора $AgNO_3$ определяют затем титрованием или взвешивают выпавший осадок [3] AgCl. Найденное содержание хлора перечисляют на $BaCl_2$ и вычитают из веса прокаленного остатка $BaSO_4$. Для определения потери от растворимости $BaSO_4$ фильтрат и промывные воды выпаривают досуха, остаток растворяют в небольшом объеме воды, слегка

[1] T. Richards, H. Parker, Z. anorg. Ch. **8**, 41 (1895).
[2] T. Richards, H. Parker, loc. cit.
[3] G. Hulett, L. Duschak, Z. anorg. Ch. **40**, 196 (1904).

подкисленной соляной кислотой, фильтруют, нерастворимый остаток промывают, прокаливают и взвешивают. Описанные выше сложные операции для нахождения двух поправок приходится проводить только в очень редких случаях.

Определение бария в чистом растворе соли бария значительно легче, чем определение $SO_4^{2-}$, так как в этом случае можно смочить прокаленный остаток $BaSO_4$ серной кислотой, осторожно отогнать избыток последней и снова прокалить. Таким образом, соосажденный $BaCl_2$ превращается в $BaSO_4$ и результаты получаются точными. То же мы будем иметь при анализе любой другой соли бария и летучей кислоты, например нитрата бария.

**2. Осаждение сульфата бария в присутствии катионов (в виде их хлоридов или сульфатов).** Этот случай сложнее предыдущего, так как осадок может содержать $BaCl_2$, сульфаты или бисульфаты посторонних металлов и $H_2SO_4$, причем количества этих веществ в осадке зависят от состава анализируемого раствора, метода осаждения и промежутка времени между осаждением и отфильтровыванием полученного осадка. Такой загрязненный осадок теряет при прокаливании HCl и $H_2SO_4$, а остаток содержит сульфаты посторонних металлов или продукты их разложения, а также и $BaCl_2$, если содержание последнего в осадке преобладало над содержанием серной кислоты или бисульфатов.

а) В присутствии щелочных металлов. Определение $SO_4^{2-}$ в сульфатах щелочных металлов или в $H_2SO_4$ в присутствии хлоридов щелочных металлов имеет очень большое значение в аналитической химии. Влияние различных факторов на определение $SO_4^{2-}$ в присутствии щелочных металлов было тщательно изучено Лланом и Джонстоном [1], а также Джонстоном и Адамсом [2]. Первые два автора, исследуя осаждение $BaSO_4$ прибавлением раствора $BaCl_2$ к раствору $Na_2SO_4$, пришли к следующим заключениям о величине окклюзии сульфата натрия выпадающим осадком:

1. Понижение концентрации сульфата натрия в растворе мало уменьшает соосаждение.

2. Изменение скорости прибавления раствора $BaCl_2$ к анализируемому раствору мало отражается на количестве соосажденного вещества: при быстром приливании реактива количество захваченного $Na_2SO_4$ несколько понижается.

3. Приливание раствора $Na_2SO_4$ к раствору $BaCl_2$ не понижает окклюзии в заметной степени.

4. Увеличение концентрации HCl в растворе вызывает понижение количества соосажденного $Na_2SO_4$.

5. Оставление осадка перед фильтрованием на некоторое время в жидкости, из которой он был осажден, значительно уменьшает количество окклюдированного сульфата натрия. На-

[1] E. Allen, J. Johnston, J. Am. Ch. Soc. **32**, 588 (1910).
[2] J. Johnston, L. Adams, J. Am. Ch. Soc. **33**, 829 (1911).

стаивание осадка в воде, растворе $BaCl_2$ или растворе $Na_2SO_4$ не вызывает в нем заметных изменений.

6. Присутствие хлорида натрия в растворе заметно увеличивает соосаждение сульфата натрия. Сам NaCl не соосаждается.

7. Прокаленный осадок $BaSO_4$ содержит в себе только следы хлора, даже если осаждение происходило в присутствии 30 *г* NaCl, но перед прокаливанием в осадке может содержаться много хлорида.

Те же авторы исследовали улетучивание свободной $H_2SO_4$ из осадков (полученных в солянокислом растворе в присутствии $Na_2SO_4$) при прокаливании их и нашли, что:

1. Все осадки, получаемые в кислом растворе, теряют $H_2SO_4$ при прокаливании выше 500°.

2. Потеря $H_2SO_4$ при прокаливании осадка $BaSO_4$ возрастает с увеличением концентрации кислоты в растворе во время осаждения вплоть до 0,1*N*, а затем она начинает падать.

3. При обратном методе осаждения (добавление $SO_4^{2-}$ к $Ba^{2+}$) получается осадок, теряющий значительно меньшее количество $H_2SO_4$ во время прокаливания.

4. Потеря $H_2SO_4$ при прокаливании возрастает с увеличением концентрации NaCl в растворе.

5. Эту потерю кислоты можно понизить, увеличивая скорость прибавления раствора $BaCl_2$.

6. Оставление осадка $BaSO_4$ на некоторое время в жидкости перед фильтрованием уменьшает количество $H_2SO_4$, улетучивающейся во время прокаливания.

При изучении осаждения $BaSO_4$ из растворов $K_2SO_4$ Аллен и Джонсон получили подобные же результаты. Соосаждение $K_2SO_4$ было почти такое же, как и соосаждение $Na_2SO_4$, но потеря при прокаливании была больше в случае присутствия в растворе KCl, чем тогда, когда добавлялся NaCl.

Определение $SO_4^{2-}$ в растворе сульфатов щелочных металлов медленным добавлением $BaCl_2$ к слабокислому раствору дает всегда пониженные результаты при прокаливании осадка, так как осадок содержит в себе сульфат щелочного металла и не содержит такого количества $BaCl_2$, которое могло бы компенсировать разницу в молекулярных весах ($Na_2SO_4 < BaSO_4$; $K_2SO_4 < BaSO_4$), не говоря уже о потере $SO_4^{2-}$ в виде $H_2SO_4$, улетучивающейся при прокаливании. Если раствор содержит сульфат аммония, то ошибка обычно больше, чем при содержании в растворе сульфатов других щелочных металлов, так как осадок $BaSO_4$, содержащий $(NH_4)_2SO_4$, теряет последний полностью при прокаливании.

Ошибку, происходящую от окклюзии осадком $BaSO_4$ сульфатов щелочных металлов и $H_2SO_4$, можно уменьшить одним из следующих способов:

1. Производить осаждение обратным способом, т. е. приливать раствор сульфата щелочного металла к подкисленному рас-

твору хлорида бария. При таком методе осаждения количество окклюдированных сульфатов щелочных металлов и $H_2SO_4$ понижается, а количество захваченного $BaCl_2$ увеличивается; эти две ошибки, противоположные по знаку, значительно компенсируют друг друга. При осаждении обычным путем (добавление $BaCl_2$ к $SO_4^{2-}$ количество соосажденного сульфата всегда значительно перевешивает количество соосажденного хлорида бария [1].

2. Прибавлять раствор хлорида бария к раствору сульфата сразу, а не медленно [2].

а) Сравнение различных методов осаждения $BaSO_4$ показало [3], что наиболее точные результаты при определении серы в $Na_2SO_4$ (особенно в присутствии NaCl) получались, когда $BaCl_2$ прибавлялся к раствору сульфата быстро, как это следует по прописи Хинца и Вебера. Хотя вес прокаленного осадка, получаемого методом Хинца и Вебера, близок к теоретическому, все же нельзя быть уверенным, что этот хороший результат не является следствием компенсации противоположных по знаку ошибок. Необходимо произвести определение действительных количеств окклюдированных веществ в осадках сульфата бария, получаемых разными методами. Основываясь на хороших результатах, полученных Риманом и Хагеном, мы предлагаем метод быстрого осаждения для определения серы в растворимом сульфате (стр. 356).

Если требуется очень точное определение $SO_4^{2-}$ в присутствии сульфатов щелочных металлов, надо найти целый ряд поправок: на растворимость $BaSO_4$, присутствие хлора и щелочных металлов в осадке и улетучивание $H_2SO_4$ при прокаливании. Методы нахождения этих поправок описаны в статье Аллена и Джонстона [4].

б) В присутствии двухвалентных металлов (см. табл. 38). Ионы магния очень мало окклюдируются сульфатом бария. В присутствии кальция можно получить большую ошибку, так как сульфат кальция соосаждается в значительном количестве вследствие малой его растворимости [5].

Осаждение $BaSO_4$ в присутствии умеренных количеств ионов двухвалентного железа и цинка обычно не приводит к серьезным ошибкам, если анализируемый раствор сильно разбавлен.

в) В присутствии трехвалентных металлов. Важнейшие трехвалентные металлы, с которыми приходится встречаться в количественном анализе, — это алюминий, хром

---

[1] S. Popoff, E. Neumann, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **2**, 45 (1930).

[2] E. Hintz, H. Weber, Z. anal. Ch. 45, **31** (1906).

[3] W. Rieman, G. Hagen, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **14**, 150 (1942).

[4] E. Allen, J. Johnston, J. Am. Ch. Soc. **32**, 588 (1910); ср. J. Johnston, L. Adams, J. Am. Ch. Soc. **33**, 843, (1911); см. также: В. Гиллебранд, Г. Лендель, loc. cit., стр. 622, 623.

[5] Метод определения $SO_4^{2-}$ в присутствии кальция, дающий лучшие результаты, чем обычный метод, описан в статье: J. Johnston, L. Adams. J. Am. Ch. Soc. **33**, 829 (1911).

и трехвалентное железо. Ионы $Fe^{3+}$ очень легко могут увлекаться осадком $BaSO_4$; это явление объясняется главным образом, гидролизом солей этого иона с образованием положительно заряженного коллоида основных солей железа, который конечно сильно адсорбируется отрицательно заряженным $BaSO_4$ (стр. 130). Соосаждение можно уменьшить, соединяя растворы в обратном порядке ($SO_4^{2-}$ к $BaCl_2$) или добавляя большое количество HCl (в последнем случае взамен ошибки от соосаждения увеличится ошибка от растворимости $BaSO_4$). Устранить ошибку от соосаждения соли железа можно только отделением трехвалентного железа двукратным осаждением его аммиаком и удалением аммонийных солей из раствора. Часто можно получить удовлетворительные результаты, восстанавливая железо до двухвалентного действием гидроксиламина, металлического цинка и алюминия, так как двухвалентное железо окклюдируется осадком значительно слабее трехвалентного.

Осадок сульфата бария захватывает значительно меньше алюминия, чем железа, но высокая концентрация алюминия в растворе все же недопустима. Соли трехвалентного хрома весьма нежелательны в растворе, из которого хотят осадить $BaSO_4$, так как, с одной стороны, они соосаждаются, а с другой стороны — препятствуют полному осаждению сульфата, образуя комплексные хромосульфатные ионы (* $Cr(SO_4)_2^-$ или $Cr(SO_4)_3^{3-}$ *). Эти комплексные ионы можно превратить в комплексные хромоацетат-ионы (* $Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH_2)^+$ или $Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(OH_2)^{2+}$ *), после чего освобожденные ионы $SO_4^{2-}$ легко осаждаются хлоридом бария.

**3. Осаждение сульфата бария в присутствии посторонних анионов.** Соосаждение $BaCl_2$ уже было нами рассмотрено. Окклюзия нитрата, хлората или фосфата бария значительно превышает окклюзию хлорида и может привести к очень большой ошибке в анализе (табл. 40).

Нитрат- и хлорат-ионы должны быть разрушены перед осаждением $BaSO_4$. Это можно легко сделать, выпаривая растворы два или три раза досуха с концентрированной соляной кислотой:

$$NO_3^- + 3Cl^- + 4H^+ \rightarrow Cl_2 + NOCl + 2H_2O,$$

$$ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O.$$

Другие анионы встречаются редко. Следует еще отметить, что $BaSO_4$, осажденный из кислого раствора в присутствии хроматов, будет всегда загрязнен хроматом бария ($BaSO_4$ и $BaCrO_4$ образуют смешанные кристаллы). Определение сульфата в присутствии молибдата не дает удовлетворительных результатов [1].

---

[1] D. Lambie, W. Schoeller, Analyst **65**, 281 (1940).

Таблица 40[1]. *Соосаждение различных анионов вместе с осадком $BaSO_4$*

Условия осаждения: 40 *мл* 0,1 *М* раствора $Na_2SO_4$ быстро прибавляли к 50 *мл* 0,1 *М* раствора соли бария, после чего смесь разбавляли 160 *мл* воды. Оба раствора при смешении были нагреты до температуры, близкой к кипению. Осадок отфильтровывали через 1 мин., после чего в нем сразу же определяли соответствующий анион.

| Анион | Количество молей аниона, соосажденных с одним молем $BaSO_4$ | Анион | Количество молей аниона, соосажденных с одним молем $BaSO_4$ |
|---|---|---|---|
| $NO_3^-$ | 0,0848 | $Fe(CN)_6^{3-}$ | 0,0090 |
| $NO_2^-$ | 0,0747 | $Br^-$ | 0,0083 |
| $ClO_3^-$ | 0,0584 | $CN^-$ | 0,0031 |
| $Fe(CN)_6^{4-}$ | 0,0330 | $CNS^-$ | 0,0022 |
| $MnO_4^-$ | 0,0285 | $J^-$ | 0,0006 |
| $Cl^-$ | 0,0176 | | |

### Эмпирические поправки при определении $SO_4^{2-}$

Мы видели, что при определении $SO_4^{2-}$ в виде $BaSO_4$ трудно получить очень точные результаты; поэтому было предложено[2] вводить эмпирические поправки в получаемые результаты. Поправки эти находят, осаждая различные количества сульфат-ионов в тех же условиях, в каких производят определение $SO_4^{2-}$ в неизвестном веществе, и записывая отклонения получаемых результатов от теоретических цифр в виде таблицы или графика[3].

Основной недостаток этого метода состоит в том, что количества посторонних веществ должны в обоих случаях (при определении $SO_4^{2-}$ в растворе с известным содержанием этих ионов и в анализируемом растворе) быть одинаковыми, и, следовательно, метод этот можно применять только тогда, когда проведено большое число определений $SO^{2-}$ в пробах, состав которых очень близок к составу анализируемой пробы.

## Прокаливание сульфата бария

При прокаливании чистый вес $BaSO_4$ начинает разлагаться[4] только после температуры близкой к 1400°:

$$BaSO_4 \rightarrow BaO + SO_3.$$

Осадок, однако, легко восстанавливается до сульфата бария углеродом, образующимся при обугливании бумаги фильтра. Этого восстановления можно избежать, медленно сжигая фильтр при низкой температуре и свободном доступе воздуха. Окончательное прокаливание сульфата бария можно производить при

[1] H. Weiser, S. Sherrik, J. Phys. Ch. **23**, 205 (1919).
[2] См. например L. Winkler, Z. angew. Ch. 33, 1, 160 (1920).
[3] C. Waters, Bur. Standards, Tech. Paper, № 177, p. 25.
[4] W. Mostowitsch, Metallurigie **6**, 450 (1909); Ch. Abs. **5**, 841 (1911).

температуре, не превышающей 800—900°. Если в осадке присутствуют следы примесей, например железа, то лучше избегать более высоких температур, так как они могут привести к частичному разложению осадка [1].

### Другие вещества, которые можно определять в виде нерастворимых сульфатов

Если анализируемое вещество содержит серу в виде сульфидов, сульфитов, тиосульфатов и т. п., то эти соединения можно превратить соответствующей обработкой в сульфаты и затем определить, осаждая хлоридом бария. Как уже указывалось, барий можно определить осаждением небольшим избытком $H_2SO_4$.

Стронций можно количественно осадить в виде сульфата, если к раствору прибавить спирт для уменьшения растворимости осадка.

Изредка определяют и кальций, осаждая его в виде сульфата в присутствии спирта. Добавляя достаточный избыток серной кислоты, можно также выделить свинец и определить в виде сульфата (стр. 724).

### Определение серы в растворимых сульфатах

Приведенный ниже ход анализа предназначен для определения серы в сульфатах щелочных металлов. Осаждение производится быстро добавлением хлорида бария в небольшом избытке к горячему раствору сульфата. В этих условиях соосаждение хлорида бария превышает соосаждение сульфата щелочного металла, и прокаленный осадок весит несколько больше, чем это отвечает формуле $BaSO_4$ (на несколько десятых долей процента [2]). Главным преимуществом такого метода осаждения является то, что при быстром осаждении хлориды щелочных металлов оказывают очень малое влияние, даже если присутствуют в довольно больших количествах (они могут образоваться в растворе при предварительной обработке анализируемого материала). Малые количества $Fe^{II}$, Mg, Zn и Al могут присутствовать. Ca и $Fe^{III}$ не должны находиться в заметных количествах. Анионы, сильно соосаждающиеся с $BaSO_4$, например нитрат- и хлорат-ионы, должны отсутствовать.

Как уже было упомянуто (стр. 350), при определении $SO_4^{2-}$ в растворах $H_2SO_4$, не содержащих щелочных солей, хорошие

[1] Фейльз и Томпсон [H. Fales, W. Thompson, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **15**, 206 (1939)] рекомендуют вместо прокаливания осадка $BaSO_4$ высушивание его при 110—120°.

[2] Если осаждение производить медленным прибавлением $BaCl_2$ к раствору сульфата, то результаты получаются пониженными на несколько десятых долей процента вследствие окклюзии сульфата щелочного металла или $H_2SO_4$. Ошибка значительно возрастает, если в растворе имеются хлориды щелочных металлов.

результаты могут быть получены медленным добавлением $BaCl_2$. Этот метод можно применить при определении серы в пиритах (стр. 358).

*Ход анализа.* Берут такую навеску пробы, чтобы в ней было около 0,1 *г* серы, помещают ее в стакан емкостью 600 *мл*, приливают 25—50 *мл* воды и перемешивают стеклянной палочкой до растворения [1]. Подкисляют 2 *мл* концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 350—400 *мл*. Отдельно в маленький стакан наливают 20 *мл* 5%-ного раствора $BaCl_2$ (5 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 100 *мл* раствора — получается приблизительно 0,2 *М* раствор), разбавляют водой до 75—100 *мл*, нагревают почти до кипения и вливают этот раствор при помешивании стеклянной палочкой в раствор анализируемой соли, который также должен быть нагретым почти до кипения. Соединять оба раствора надо быстро (примерно в 5 сек.). Дают осадку собраться на дне стакана и проверяют полноту осаждения добавлением еще небольшого количества раствора $BaCl_2$ так, чтобы не взмутить осадок. Если наверху раствора появится новый осадок, приливают еще раствор $BaCl_2$, снова дают осадку собраться на дне и снова проверяют полноту осаждения, как раньше. Когда будет прибавлен избыток $BaCl_2$, покрывают стакан часовым стеклом и оставляют его в течение 1—2 час. на паровой бане (или не очень горячей плите, или на маленьком пламени горелки, так отрегулированном, чтобы жидкость в стакане не кипела).

Еще лучше оставить раствор на паровой бане на ночь, если такая возможность имеется в лаборатории.

Фильтрование производят через плотный беззольный фильтр (голубая лента; стр. 197), сливая сначала на фильтр прозрачную жидкость с осадка и собирая фильтрат в чистый стакан. Первые порции фильтрата проверяют на полноту осаждения, прибавляя несколько капель раствора $BaCl_2$. Когда бóльшая часть прозрачной жидкости пройдет сквозь фильтр, а осадок почти весь останется в стакане, где происходило осаждение, выливают фильтрат и ставят под воронку пустой стакан. Затем переносят осадок на фильтр при помощи струи воды из промывалки (стр. 268). Если осадок начнет проходить сквозь фильтр (чего не должно быть при правильном проведении осаждения и пользовании плотным фильтром), пропускают фильтрат снова через фильтр и повторяют это, если нужно, еще несколько раз, пока фильтрат не станет совершенно прозрачным. Для удаления частиц осадка, приставших к стенкам стакана и к палочке, которой перемешивался раствор, пользуются специальной стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Стакан после этого тщательно просматривают на свет, — в нем не должно быть ни малейших следов осадка. Осадок на фильтре промывают

[1] Если проба не растворяется, нагревают стакан, прибавляют по каплям соляную кислоту до растворения и сверх того избыток в 2 *мл* концентрированной HCl.

8—10 раз маленькими порциями горячей воды, как это описано на стр. 269. Последние промывные воды проверяют на полноту промывания, приливая к ним 1—2 капли нитрата серебра. Промывные воды должны оставаться прозрачными, допустима лишь очень слабая опалесценция. Затем сгибают края фильтра к центру и помещают влажный фильтр с осадком во взвешенный фарфоровый тигель, предварительно прокаленный и охлажденный в эксикаторе. Неплотно накрывают тигель крышкой, вставляют его в треугольник, помещенный так, чтобы дно тигля оказалось на несколько сантиметров выше маленького пламени горелки, и высушивают, таким образом, фильтр. После этого увеличивают постепенно пламя, пока фильтровальная бумага не обуглится и все летучие продукты не будут удалены. Не следует при этом доводить тигель до красного каления и допускать воспламенения бумаги. Когда обугливание закончится, увеличивают температуру до темнокрасного каления и дают углю выгореть при свободном доступе воздуха (тигель должен быть в слегка наклонном положении и крышка должна быть сдвинута с него). Затем прокаливание продолжают еще 10—15 мин. на полном пламени горелки Теклю, дают тиглю остыть немного на воздухе, помещают его в эксикатор и оставляют его там, пока он не охладится до комнатной температуры. Взвешивают тигель и повторяют 10-минутное прокаливание до достижения постоянного веса ($\pm$ 0,2 *мг*), перечисляют полученные результаты на S, $SO_3$ или $SO_4^{2-}$.

Примечание: Вместо бумажного фильтра можно пользоваться тиглем Гуча или пористым фарфоровым фильтрующим тиглем. В этом случае прокаливание (как тигля с осадком, так и пустого тигля) надо производить в муфеле при 900°, как описано на стр. 277.

## Определение серы в сульфидах

Определение серы в рудах, содержащих сульфиды железа, меди, мышьяка и т. п., основано на окислении сульфида до сульфата и осаждении последнего в виде сульфата бария. Имеются два общих метода, обычно применяющихся для разложения нерастворимых сульфидов.

1. Окисление мокрым путем с помощью таких реактивов, как царская водка, дымящая $HNO_3$, смесь брома с $HNO_3$ или HCl и т. п.

При действии, например, смеси брома с $HNO_3$ на минерал пирит происходит следующая реакция:

$$FeS_2 + 15Br + 3HNO_3 + 8H_2O \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 15HBr.$$

2. Сплавление с щелочными окислительными флюсами, как, например, с перекисью натрия или смесью соды с селитрой:

$$2FeS_2 + 15Na_2O_2 \rightarrow 4Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 11Na_2O.$$

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Сплавление с перекисью натрия быстро и легко разлагает наиболее устойчивые сульфиды, но против применения этого метода в точной работе имеется ряд возражений. Одним из недостатков метода является присутствие в растворе большого количества натрия при осаждении $BaSO_4$. Окисление мокрым путем не встречает возражения с этой стороны, но действие окислителей в водном растворе значительно слабее, чем плавление с $Na_2O_2$, и полного окисления здесь достичь значительно труднее. Кроме того, азотную кислоту нужно разрушить выпариванием с соляной кислотой, а перешедшее в раствор железо надо удалить или восстановить до двухвалентного, чтобы не произошло значительного соосаждения его с $BaSO_4$. При применении мокрого метода разложения пробы сера, присутствовавшая в виде нерастворимого сульфата ($BaSO_4$ или $PbSO_4$), останется частично неопределенной. При анализе силикатных материалов (например горных пород), содержащих очень малые количества серы (в виде сульфида, сульфата или того и другого вместе), можно применять сплавление со смесью (10 : 1) $Na_2CO_3$ и $KNO_3$. Такое сплавление можно производить в платиновом тигле, так как платина мало разъедается этим плавнем. Введение щелочных солей в данном случае не имеет большого значения потому, что анализируемый материал содержит мало серы (порядка 0,1%) и, следовательно, соосаждение даже нескольких относительных процентов $Na_2SO_4$ практически не отражается на результатах. Определение серы в сульфидах, растворимых в неокисляющих кислотах, можно производить, собирая $H_2S$, выделяющийся при обработке таких сульфидов кислотой, подходящим поглотителем и определяя серу в поглотителе весовым или объемным путем (см. определение серы в стали, стр. 748).

Следует обратить внимание на возможность загрязнения пробы серой во время разложения ее, если для нагревания пользуются газом. Продукты сгорания газа содержат в себе окислы серы, которые легко поглощаются как щелочными флюсами, так и растворами. Ошибка, происходящая от этого источника, обычно очень мала, если приняты меры для защиты пробы во время ее разложения от газов пламени. Электрическое нагревание все же следует предпочесть. При определении малых количеств серы надо одновременно с анализом пробы обязательно проводить глухой опыт, чтобы ввести, таким образом, поправку на серу, введенную в пробу из атмосферы и реактивов. При подготовке пробы к анализу не следует слишком тонко ее измельчать, так как при измельчении может произойти окисление серы до сернистого газа [1].

В качестве примера определения серы в сульфиде рассмотрим анализ пирита. Определение серы в этом минерале имеет боль-

[1] E. Allan, J. Johnston, Ind. Eng. Ch. **2**, 196 (1910).

шое промышленное значение, так как он является ценным сырьем для получения свободной серы и ее соединений (сернистого газа, серной кислоты).

В следующем далее ходе определения мешающее влияние железа сведено к минимуму восстановлением его до двухвалентного состояния и осаждением $BaSO_4$ в холодном разбавленном растворе.

*Ход анализа*[1]. Навеску в 0,5 *г* измельченного до 80 меш пирита[2] помещают в сухой стакан емкостью в 250 *мл*, покрывают часовым стеклом и прибавляют 6—8 *мл* смеси 2 частей (по объему) брома и 3 частей четыреххлористого углерода. Содержимому стакана дают постоять 15 мин. при комнатной температуре, изредка перемешивая его палочкой; затем приливают 10 *мл* концентрированной $HNO_3$ и оставляют стоять еще 15 мин., изредка перемешивая. После этого переносят стакан на паровую баню, подложив под него кусок толстого асбестового картона, и нагревают смесь при температуре ниже 100° до прекращения реакции и удаления большей части брома. Потом снимают стекло и выпаривают содержимое стакана досуха непосредственно на паровой бане. К сухому остатку приливают 10 *мл* концентрированной соляной кислоты, перемешивают, выпаривают снова досуха и нагревают остаток 30—60 мин. при 100° для обезвоживания кремнекислоты. Остаток смачивают 1—2 *мл* соляной кислоты и через несколько минут приливают 50 *мл* воды. Стенки стакана и часовое стекло обмывают водой. Раствор с осадком кипятят 5 мин. Сняв стакан с огня, раствору дают охладиться, нагревают до кипения и поддерживают эту температуру 5 мин. и всыпают в него 0,2 *г* порошка чистого алюминия для восстановления железа. Перемешивают раствор, пока он не станет бесцветным, дают ему немного охладиться, обмывают водой стенки стакана и часовое стекло и отфильтровывают нерастворимый остаток через небольшой фильтр, собирая фильтрат в стакан емкостью 1 *л*. Остаток на фильтре тщательно промывают горячей водой. Фильтрат с промывными водами разбавляют до 700 *мл* и прибавляют 2 *мл* концентрированной соляной кислоты. Затем осаждают на холоду сульфат бария, прилив к раствору по каплям и при перемешивании 50 *мл* 5%-ного раствора хлорида бария со скоростью, не превышающей 5 *мл* в минуту. Раствор с выпавшим осадком оставляют на 2 часа или лучше на ночь. Затем фильтруют через бумажный фильтр или тигель Гуча и промывают осадок, как описано на стр. 358.

Промытый осадок прокаливают до постоянного веса (стр. 358). Результаты пересчитывают на процент серы. При очень точной

---

[1] W. Allen, H. Bishop. 8th Int. Congr. Appl. Ch. 1—2 (I—II), 48 (1912); J. Ind. Eng. Ch. **11**, 46 (1919).

[2] Если процентное содержание серы надо выразить в расчете на сухое вещество (стр. 251), то в отдельной навеске пробы в 1 *г* определяют гигроскопическую влагу.

работе (* и при определении малых количеств серы *) проводят глухой опыт через все стадии анализа.

### *ЗАДАЧИ*

1. Если при анализе 0,5500 *г* растворимого сульфата получился осадок сульфата бария, весящий 0,6460 *г*, то чему равно процентное содержание серы в пробе?
2. Вычислите объем 0,2 *M* $BaCl_2$, требуемого для осаждения $\frac{4-}{2}$ из 0,5 *г* сульфата натрия. Какой вес будет иметь полученный осадок $BaSO_4$?
   *Отв.*; 17,60 *мл*; 0,8216 *г*.
3. Надо приготовить такой раствор $BaCl_2$, чтобы 1 *мл* этого раствора соответствовал 1,00 *мг* $SO_4^{2-}$. Какое весовое количество $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ надо взять для приготовления 1 *л* такого раствора?
   *Отв.*: 2,543 *г*.
4. По нижеследующим данным рассчитайте формулу сульфидного минерала:
   1,000 *г* пробы дали 0,3451 *г* Cu.
   0,5000 *г* пробы содержат 0,1525 *г* Fe.
   0,3000 *г* пробы дали 0,7640 *г* $BaSO_4$.
5. Желательно, чтобы каждый миллиграмм прокаленного $BaSO_4$ соответствовал 0,10% серы в пробе. Какой величины надо брать навеску?
   *Отв.*: 0,137 *г*.
6. Вычислите вес непрокаленного осадка $BaSO_4$, полученного при осаждении 0,1000 *г* $SO_4^{2-}$, если осадок содержит:
   а) 1% $Na_2SO_4$; б) 1% $K_2SO_4$; в) 1% $(NH_4)_2SO_4$; г) 1% $BaCl_2$; д) 1% $Fe_2(SO_4)_3$; е) 1% $KHSO_4$; ж) 1% $KHSO_4$ + 1% $BaCl_2$. Какой вес будут иметь все эти осадки после прокаливания при 600°? Какова будет относительная ошибка в определении процентного содержания $SO_4^{2-}$ по весу прокаленного осадка во всех этих случаях?
7. Раствор, содержавший соли бария и свинца, был обработан достаточным количеством ацетата аммония, чтобы удержать $PbSO_4$ в растворе, а затем был прибавлен в избытке $(NH_4)_2SO_4$. Можно ли ожидать, что выпавший $BaSO_4$ был свободен от свинца?
8. Определение $SO_4^{2-}$ в растворе $Fe_2(SO_4)_3$ производилось следующим образом. К раствору прибавляли сначала в избытке раствор аммиака, не содержащий карбонатов. Затем добавляли в избытке раствор $BaCl_2$, смесь подкисляли и осадок $BaSO_4$ отфильтровывали. Какова здесь роль раствора аммиака? Какое вещество или какие вещества должны захватываться осадком $BaSO_4$, когда осаждение происходит в аммиачном растворе? Будут ли полученные результаты повышенными или пониженными?

ГЛАВА XXI

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

## Сущность метода

Кальций осаждают в виде оксалата кальция обработкой горячего солянокислого раствора исследуемого вещества оксалатом аммония или щавелевой кислотой с нейтрализацией полученного раствора аммиаком:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} + H_2O \rightarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O.$$

Осадок промывают разбавленным раствором оксалата аммония и прокаливают до $CaCO_3$ или до $CaO$ при соответствующей температуре, или же превращают в $CaSO_4$ обработкой серной кислотой. В одной из этих трех форм осадок взвешивают [1]. Другие катионы, за исключением магния и щелочных металлов, должны отсутствовать.

## Растворимость оксалата кальция [2]

Один литр воды растворяет 6,7 *мг* $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ при 25° и 14,0 *мг* при 95°. В нейтральных растворах, содержащих оксалат аммония, растворимость, конечно, значительно меньше: поэтому разбавленный раствор оксалата аммония и применяют для промывания осадка при весовом методе определения кальция.

Растворимость $CaC_2O_4$ возрастает с увеличением концентрации водородных ионов в растворе, так как присутствие ионов $H^+$ приводит к удалению ионов $C_2O_4^{2-}$ из равновесной системы: $CaC_2O_4$ (твердый) $\rightleftarrows Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$. Ионы $C_2O_4^{2-}$ превращаются в гидрооксалат-ионы $HC_2O_4^-$, а при большой кислотности — в щавелевую кислоту.

---

[1] Можно также взвешивать и моногидрат оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, но такое окончание определения нельзя рекомендовать.

[2] Существуют три гидрата оксалата кальция: $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $CaC_2O_4 \cdot 3H_2O$. При обычных условиях стабильной формой является моногидрат, и он получается всегда, когда осаждение происходит в горячих растворах. Ди- и тригидрат, образующиеся в особых условиях, при осаждении в холодном растворе, превращаются при стоянии жидкости в моногидрат; особенно скоро это превращение происходит при высоких температурах.

Из равновесий

$$C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HC_2O_4^-, \quad K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$$

и

$$HC_2O_4^- + H^+ \rightleftarrows H_2C_2O_4, \quad K_1 = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$$

видно, что щавелевая кислота, как кислота одноосновная, является довольно сильной кислотой; но в качестве двухосновной кислоты она — типичная слабая кислота. Легко вычислить растворимость $CaC_2O_4$ при данном pH раствора.

Предположим, что нам требуется определить растворимость $CaC_2O_4$ при pH, равном 4.

В насыщенном растворе оксалата кальция мы имеем следующие отношения:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] \qquad (1)$$

и

$$\frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = K_2 = 6 \cdot 10^{-5}. \qquad (2)$$

По условию $[H^+] = 10^{-4}$; следовательно $[HC_2O_4^-] = 1{,}7\,[C_2O_4^{2-}]$; (3)
из уравнений (1) и (3) находим, что

$$[Ca^{2+}] = 2{,}7\,[C_2O_4^{2-}]. \qquad (4)$$

Далее известно, что $[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S_{CaC_2O_4 \cdot H_2O} = 2 \cdot 10^{-9}$ (25°) (5)

Соединяя уравнения (4) и (5), находим:

$$[Ca^{2+}]^2 = 2{,}7\,S_{CaC_2O_4 \cdot H_2O} \qquad (6)$$

и

$$[Ca^{2+}] = 1{,}6\,\sqrt{S_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

Так как $\sqrt{S_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}}$ представляет собой растворимость $CaC_2O_4$ в чистой воде (pH = 7), мы нашли, следовательно, что при увеличении кислотности раствора до pH = 4 растворимость осадка увеличилась только в 1,6 раз.

При определении Ca осаждением его в виде $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ обычно добавляют избыток оксалата и растворимость осадка поэтому уменьшается. Предположим, что при осаждении $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ был дан такой избыток оксалата, что концентрация его в растворе после осаждения стала равной 0,1 *М*. Тогда

$$[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] = 10^{-1}. \qquad (7)$$

Из уравнений (2) и (7), подставляя вместо $[H^+]$ его значение $10^{-4}$, получаем:

$$[C_2O_4^{2-}] = 3{,}8 \cdot 10^{-2}.$$

Следовательно, растворимость $CaC_2O_4$ в растворе, имеющем pH = 4 и содержащем $CaC_2O_4$ в концентрации 0,1*М*, равна

$$[Ca^{2+}] = \frac{S_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}}{3{,}8 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-8},$$

что соответствует $7 \cdot 10^{-6}$ *г* или 0,007 *мг* $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ в литре.

Эти расчеты показывают, что при pH, равном 4, кальций осаждается количественно. Экспериментальные данные подтвер-

ждают этот вывод. Кальций количественно осаждается даже из слабо уксуснокислой среды. Но если раствор содержит относительно малые количества сильной кислоты, например соляной кислоты, осаждение не будет количественным.

В присутствии ионов $Mg^{2+}$ в растворе растворимость $CaC_2O_4$ весьма заметно возрастает. Это объясняется образованием комплексного оксалата магния, благодаря чему уменьшается количество свободных оксалат-ионов в растворе. Влияние ионов $Mg^{2+}$ можно устранить добавлением большего избытка оксалата. Итак, когда испытуемый раствор содержит кроме кальция еще и магний, надо добавить такое количество оксалата, чтобы его хватило на полное превращение магния в комплексный оксалат и остался бы достаточный избыток, иначе может произойти потеря кальция вследствие растворимости осадка.

### Осаждение оксалата кальция

Осаждение кальция из холодных нейтральных или аммиачных растворов приводит к образованию настолько мелкого осадка, что его очень трудно отфильтровать и промыть. Поэтому осаждение никогда не производят на холоду (исключения из этого правила приводятся ниже). Раньше было принято осаждать Ca добавлением оксалата к горячему нейтральному или аммиачному раствору его соли. Так получается достаточно крупнозернистый осадок, который легко отфильтровать. Значительно лучше осаждать $CaC_2O_4$, прибавляя $(NH_4)_2C_2O_4$ к горячему кислому раствору соли кальция и нейтрализуя полученный раствор аммиаком. При добавлении оксалата аммония к кислому раствору соли кальция большая или меньшая часть его в зависимости от кислотности раствора выпадет в осадок. Этот осадок будет очень крупнозернистым вследствие малого перенасыщения раствора в отношении оксалата кальция. Оставшийся в растворе кальций выпадет при нейтрализации также в виде относительно больших кристаллов, если нейтрализацию производить медленным добавлением аммиака к горячему раствору. Полученный таким способом осадок очень легко отфильтровать и промыть [1].

Осадок, образующийся при нейтрализации кислого, содержащего оксалат раствора, может получиться слегка загрязненным соосажденной щавелевой кислотой или кислым оксалатом, но

---

[1] Виллард и Чэн (см. Willard, Furman, Elementary Quantitative Analysis) нейтрализуют сильнокислый раствор соли кальция, содержащий оксалат, добавлением большого количества мочевины и нагреванием до температуры, близкой к кипению. Мочевина при этом медленно гидролизуется по уравнению:

$$(NH_2)_2CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_3.$$

Нейтрализация раствора идет очень медленно и в результате получаются исключительно крупные кристаллы оксалата кальция. Для полноты нейтрализации требуется от 20 до 60 мин.

это не имеет значения, если осадок прокаливается затем до окиси кальция или карбоната кальция, или же превращается в сульфат и взвешивается в виде $CaSO_4$. Было найдено, что этот метод осаждения дает вполне удовлетворительные результаты, хотя и несколько повышенные, когда определение заканчивают объемным путем — титрованием перманганатом (стр. 625). Перманганатометрический метод состоит в том, что осадок $CaC_2O_4$ растворяют в горячей серной кислоте и выделившуюся щавелевую кислоту титруют перманганатом.

Объемный метод может дать точные результаты только тогда, когда отношение $C_2O_4^{2-}$ и $Ca^{2+}$ в осадке равно 1. Когда осадок получают изложенным выше методом добавления аммиака к кислому, содержащему оксалат раствору, состав его очень близок к этому отношению. Но если осадок был получен добавлением оксалата аммония к нейтральному или аммиачному раствору, он всегда будет загрязнен основным оксалатом кальция и при перманганатометрическом окончании определения результаты получатся слишком низкими [1].

### Мешающие вещества

Определение кальция в виде оксалата описанным выше способом требует отсутствия в растворе всех элементов, выпадающих в осадок в условиях этого определения (в форме труднорастворимых оксалатов или каких-либо других соединений). Это требование означает, что кальций перед осаждением надо отделить чуть ли не от всех катионов, за исключением магния и щелочных металлов [2]. Если раствор содержит очень малые количества (несколько миллиграммов) бария, достаточно один-два раза переосадить оксалат кальция, чтобы получить его свободным от бария.

В большинстве случаев $CaC_2O_4$ приходится осаждать из растворов, содержащих магний и щелочные металлы. Поэтому следует всегда считаться с возможностью соосаждения этих катионов, а также и некоторых анионов. Вопрос о захвате магния осадком оксалата кальция довольно сложен и мы остановимся на нем подробно в конце этой главы.

Оксалат кальция может увлекать с собой ионы щелочных металлов. Эти катионы захватываются осадком в виде их оксалатов. При обычном весовом окончании определения, когда осадок в конце взвешивается в виде окиси, карбоната, или сульфата, следует всегда учитывать возможное присутствие в осадке

---

[1] Неопубликованные данные авторов.

[2] Если в растворе содержится стронций он также осаждается в виде оксалата вместе с кальцием. Для разделения этих металлов надо прокаленный осадок растворить в $HNO_3$, выпарить раствор досуха и обработать безводные нитраты кальция и стронция смесью абсолютного эфира и абсолютного спирта. $Sr(NO_3)_2$ нерастворим в этой смеси, $Ca(NO_3)_2$ переходит в раствор.

натрия и калия, а при объемном окончании (титрование перманганатом) — также и аммония. Табл. 41 показывает, что натрий захватывается осадком значительно сильнее чем калий. Если количество калия в растворе невелико, как это обычно и бывает, то часть его, захваченная осадком, будет настолько малой, что двухкратного осаждения (при рядовой аналитической работе) не потребуется. В присутствии натрия осадок оксалата кальция следует переосаждать. Осаждение из аммиачного раствора дает осадок, менее загрязненный натрием (и калием), по сравнению с осадком, полученным медленной нейтрализацией аммиаком кислого раствора, содержащего оксалат. Оксалат кальция, осажденный оксалатом аммония, содержит всегда некоторые количества последнего.

«Метод настаивания» осадка, описанный на стр. 134 дает очень чистый осадок оксалата кальция в присутствии натрия. К нейтральному раствору соли кальция при комнатной температуре быстро приливают раствор оксалата аммония. Затем смесь разбавляют водой, предпочтительно подкисленной уксусной кислотой, и нагревают на паровой бане в течение 12—24 час. Во время этого настаивания высшие гидраты оксалата кальция, выделившиеся в осадок в холодном растворе, переходят в моногидрат. При этой медленной перекристаллизации бóльшая часть соосажденного натрия или аммония удаляется из кристаллов осадка. При правильном соблюдении условий осаждения в осадке остается так мало натрия, что второго осаждения не требуется.

Ионы $SO_4^{2-}$ в значительной мере увлекаются осадком оксалата кальция, так как $CaSO_4$ мало растворим. Присутствие сульфата в осадке оксалата кальция приводит к повышенным результатам определения, когда осадок взвешивается в виде $CaCO_3$ и возможно также и тогда, когда его прокаливают до окиси кальция, хотя при высокой температуре прокаливания часть сульфата кальция разлагается с образованием окиси кальция. Если осадок оксалата превращается в сульфат и взвешивается в виде $CaSO_4$, результаты, конечно, получаются правильными. При перманганатометрическом окончании анализа результаты в присутствии сульфатов получаются пониженными, если нет других ошибок, компенсирующих эту.

Если осаждать кальций в кислом растворе, т. е. медленно нейтрализовать аммиаком кислый раствор, содержащий оксалат, то фосфат- и арсенат-ионы не соосаждаются в заметной степени [1].

Осадок оксалата кальция увлекает с собой и другие, реже встречающиеся анионы, например иодат- и хромат-ионы; в этих случаях необходимо двухкратное осаждение. Галогениды соосаждаются в ничтожно малых количествах, обычно не превышаю-

[1] Но если одновременно присутствует магний, выпадает также и фосфат или арсенат магния и аммония (в большей или меньшей степени, в зависимости от окончательного pH раствора).

Таблица 41. *Соосаждение щелочных металлов с осадком оксалата кальция*[1]

(в каждом опыте взято 0,1 *г* кальция в виде $CaCl_2$)

| Условия осаждения | Процент оксалата щелочного металла в осадке $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ |
|---|---|
| **Натрий** | |
| (во всех случаях было взято 1,7 *г* хлорида натрия) | |
| 1. К 250 *мл* раствора, содержащего кальций и 5 *мл* концентрированной соляной кислоты, приливали 50 *мл* 2%-ного оксалата аммония. Раствор нагревали и нейтрализовали добавлением по каплям разбавленного раствора аммиака. Осадок отфильтровали через несколько часов . . . . . | 1,3 |
| 2. К 250 *мл* аммиачного раствора (1 *мл* концентрированного раствора аммиака), нагретого до кипения, медленно прилили 50 *мл* 2%-ного оксалата аммония . . . . . | 0,8 |
| 3. К 250 *мл* холодного нейтрального раствора соли кальция, прилили сразу 25 *мл* 4%-ного оксалата аммония. Осадок настаивали в маточном растворе при 100° в течение 2 дней . . . . . | 0,2 |
| **Калий** | |
| (во всех случаях было взято 1,5 *г* хлорида калия) | |
| 1. К 200 *мл* горячего раствора соли кальция, содержащим 2 *мл* концентрированной соляной кислоты, прилили 50 *мл* 2%-ного оксалата аммония. Затем по каплям добавляли разбавленный аммиак до нейтральной реакции . . . . . | 0,1—0,2 |
| 2. К 200 *мл* горячего аммиачного (1 *мл* концентрированного раствора аммиака) раствора соли кальция прибавили 50 *мл* 2%-ного оксалата аммония . . . . . | 0,03 |
| **Аммоний** | |
| 1. К 200 *мл* горячего раствора соли кальция, содержащего 2 *мл* концентрированной соляной кислоты ($NH_4Cl$ не добавлялся), прилили 50 *мл* 2%-ного оксалата аммония. Затем раствор нейтрализовали аммиаком . . . . . | 0,2—0,3 |
| 2. К 200 *мл* горячего аммиачного (1 *мл* концентрированного раствора аммиака) раствора соли кальция прибавили 50 *мл* 2%-ного оксалата аммония . . . . . | 0,2—0,3 |
| 3. Условия те же, что и в п. 1, но с добавлением 1 *г* $NH_4Cl$ | 0,3—0,4 |

[1] J. Kolthoff, E. Sandell, I. Phys. Ch. **37**, 448 (1932).

щих нескольких сотых долей процента. Соосаждение анионов происходит сильнее в горячих растворах, а соосаждение катионов, наоборот, сильнее в холодных растворах.

*Видоизмененный оксалатный метод.* Вместо того, чтобы к концу осаждения оксалата кальция делать раствор аммиачным, иногда лучше оставлять его слабокислым. В таких условиях кальций можно осаждать в присутствии железа, титана и других металлов. В этом методе [1] горячий солянокислый раствор, содержащий не меньше 1% $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, обрабатывают аммиаком, пока pH не достигнет величины 3—4 (светлозеленый цвет индикатора бромфенолсинего). Смесь нагревают при 100° 1—2 часа, фильтруют и промывают осадок раствором, содержащим оксалат аммония и щавелевую кислоту (2 *г* первого и 1 *г* второй в литре). Затем осадок переосаждают. Этот метод можно применять при определении кальция в фосфатных горных породах.

## Весовые формы кальция

Был предложен ряд соединений, в виде которых можно закончить определение кальция весовым путем; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $CaC_2O_4$, $CaCO_3$, $CaO$, $CaSO_4$ и $CaF_2$. Первые четыре вещества получаются, если осадок оксалата кальция нагревают при соответствующих температурах, последние два соединения получаются обработкой первоначального осадка или продукта прокаливания серной или плавиковой кислотами. Из всех этих соединений наиболее употребительные: $CaCO_3$, $CaO$ и $CaSO_4$.

**Моногидрат оксалата кальция.** В последние годы некоторыми исследователями [2] было предложено заканчивать определение кальция взвешиванием его в виде $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Утверждают, что моногидрат устойчив при температурах 100—115° и что его можно высушить в этих условиях в течение 1—2 час. [3] На первый взгляд может показаться весьма привлекательным окончание определения взвешиванием осадка в виде моногидрата. Однако при проверке этого метода авторами настоящей книги выяснилось, что его нельзя рекомендовать в точной работе. Во-первых, оксалат кальция, полученный обычным путем в кислом или аммиачном растворе, содержит в себе воду (сверх воды, отвечающей формуле $CaC_2O_4 \cdot H_2O$), которую он не отдает полностью во время продолжительного нагревания при 100—140°. Во-вторых, высушенный таким образом осадок гигроскопичен. Было найдено, что моногидрат оксалата, полученный «методом настаивания», описанным на стр. 136, не содержит соосажденной с ним воды. Но, к сожалению, такой моногидрат не вполне устойчив при температурах в 100° и выше; можно опасаться частичного превращения его в без-

---

[1] J. Hoffman, G. Lundell, J. Research. Natl. Bur. Standards **20**, 607 (1938); H. Chapman, Soil Scince **26**, 479 (1928).

[2] См. например: S. Goy, Ch.-Ztg. **37**, 1337 (1913); L. Winkler, Z. angew. Ch. **31**, 187 (1918); O. Brunck, Z. anal. Ch. 94, 81 (1933); H. Sibelius, Suoman Kemi stilehti A8, 25 (1935).

[3] Дик [J. Dick, Z. anal. Ch. **77**, 358 (1929)] рекомендует промывать осадок последовательно водой, спиртом и эфиром и затем высушивать его при комнатной температуре на воздухе или в вакуум-эксикаторе. Мозер и Цомбори [L. Moser, Zombory, Z. anal. Ch. **81**, 95 (1930)] выдвинули ряд возражений против такого окончания определения.

водный оксалат. В атмосфере относительно высокой влажности моногидрат устойчив до 120°, но в сухом воздухе он начинает разлагаться при 110° и даже при более низкой температуре. На стабильности моногидрата отражается метод его осаждения. Осадки, полученные в слабокислом растворе, устойчивее осадков, полученных в нейтральном или аммиачном растворах.

Кроме того, взвешивание кальция в виде $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ имеет еще и тот недостаток, что захваченный осадком оксалат аммония при этом не удаляется и взвешивается вместе с оксалатом кальция. Таким образом, взвешивание осадка в виде моногидрата оксалата кальция может быть рекомендовано только в случае очень малого содержания кальция. Высушивать осадок в этих случаях надо при температурах 105—110°, не выше; результаты оказываются повышенными на 0,5—1,0% (* что при малых количествах кальция вполне допустимо *) [1].

При температурах, близких к 200°, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ теряет кристаллизационную воду и превращается в безводный оксалат, который также был рекомендован для окончательного взвешивания. Но безводный $CaC_2O_4$ настолько гигроскопичен, что его нельзя считать пригодным для этой цели.

**Карбонат кальция.** При 350° оксалат кальция начинает превращаться в карбонат по уравнению

$$CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO.$$

При 475° это разложение идет быстро. Следует, однако, иметь в виду, что $CaCO_3$ также разлагается при высоких температурах:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2.$$

При каждой температуре смесь карбоната кальция, окиси кальция и $CO_2$, находящихся в равновесии, имеет определенное, постоянное давление $CO_2$. Если парциальное давление $CO_2$ в воздухе над смесью окиси кальция и карбоната кальция больше, чем давление, соответствующее равновесию при данной температуре, то реакция $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ пойдет справа налево, и если давление $CO_2$ будет все время выше давления равновесия, то CaO через достаточный промежуток времени полностью превратится в карбонат. И обратно, $CaCO_3$ не распадается с образованием CaO, если давление $CO_2$ в окружающей его газовой фазе больше, чем давление равновесия в системе $CaCO_3$ — $CaO$ — $CO_2$ при температуре нагревания. На основании изложенного легко рассчитать температуру, при которой $CaCO_3$ будет разлагаться во время прокаливания его на воздухе. Для этого надо только знать давление диссоциации $CaCO_3$ при разных температурах и содержание $CO_2$ в воздухе. Давление диссоциации карбоната кальция приведено в табл. 42. Атмосферный воздух обычно содержит 0,03% $CO_2$ (по объему). Если атмосферное давление равно 760 *мм* рт. ст., то парциальное давление $CO_2$ будет равно $760\ мм \cdot 0{,}0003 = 0{,}228\ мм$ рт. ст.

---

[1] Если $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ осаждать, медленно нагревая кислый раствор с мочевиной (стр. 364), то получаются кристаллы макроразмеров, которые можно взвешивать воздушно-сухими после промывания их ацетоном. При соблюдении требуемых условий получаются результаты, близкие к теоретическим. [E. Sandell, I. Kolthoff, Ind. Ehg. Ch., Anal. Ed. **11**,90 (1939)].

Следовательно, $CaCO_3$ устойчив на воздухе до тех пор, пока давление диссоциации его не превысит 0,228 *мм*.

Обращаясь к приведенным выше данным мы находим, что давление диссоциации карбоната достигает этой величины при температуре, несколько превышающей 500°. При более высоких температурах карбонат начнет разлагаться, если в этом процессе не будут участвовать другие замедляющие или осложняющие его факторы.

Была изучена пригодность карбоната кальция в качестве весовой формы для определения кальция[1]. Авторы нашли, что для полного превращения оксалата кальция в карбонат необходима температура не менее 450°. При температуре выше 550° $CaCO_3$ начинает терять $CO_2$. Когда определение заканчивают, взвешивая кальций в виде карбоната, следует прокаливать осадок оксалата при 475—525°. Для контроля температуры в этих относительно узких пределах пользуются электрической печью с пирометром или термометром. Если такое оборудование в лаборатории имеется, то метод взвешивания кальция в виде карбоната можно рекомендовать для самых точных анализов. Осадок оксалата следует отфильтровывать не через бумажный фильтр, а через тигель Гуча или фильтрующий фарфоровый тигель, так как при применении бумажного фильтра прокаленный остаток будет содержать углерод.

Таблица 42. *Давление диссоциации карбоната кальция*[1]

| Температура °С | Давление $CO_2$ *мм* рт. ст. |
|---|---|
| 20 | $2{,}2 \cdot 10^{-20}$ |
| 200 | $7{,}8 \cdot 10^{-9}$ |
| 400 | $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ |
| 500 | 0,15 |
| 600 | 2,98 |
| 700 | 31,2 |
| 800 | 208 |
| 882 | 760 |
| 900 | 984 |

Раньше, при применении метода взвешивания кальция в виде карбоната, осадок оксалата прокаливали на горелке при температуре темнокрасного каления, затем прокаленный остаток смачивали раствором карбоната аммония для превращения окиси кальция, которая могла частично образоваться при прокаливании в карбонат кальция, затем снова прокаливали и взвешивали. Смачивание раствором $(NH_4)_2CO_3$ и прокаливание повторяли до достижения постоянного веса. Такой ход анализа нельзя рекомендовать.

Если прокаливать осадок в токе $CO_2$, то температуру прокаливания можно, не опасаясь разложения карбоната, поднять до

[1] H. Willard, A. Boldyreff, J. Am. Ch. Soc. **52**, 1888 (1930).

[2] Andrussow, Z. physik. Ch. **116**, 95 (1925). Следует отметить, что давление диссоциации $CaCO_3$ частично зависит от таких факторов, как размеры частиц $CaCO_3$, степень совершенства кристаллов, присутствие следов примесей.

850°. Результаты при этом получаются хорошие[1], но метод не очень удобен.

**Окись кальция.** Давление диссоциации карбоната кальция приблизительно при 880° становится равным 760 *мм* ртутного столба. Это означает, что при температуре, хотя бы очень незначительно превышающей 880°, карбонат кальция может быть полностью превращен в окись кальция даже в атмосфере чистой двуокиси углерода, находящейся под давлением в 760 *мм*. Следовательно, если мы будем прокаливать карбонат кальция при такой температуре в плотно закрытом тигле, мы можем ожидать полного превращения его в окись кальция, несмотря на то, что двуокись углерода не удаляется из тигля; надо только, чтобы давление внутри тигля не превышало атмосферное. Но при охлаждении тигля CaO будет соединяться с двуокисью углерода и получится немного карбоната кальция. Обычно прокаливание производят в тигле, не плотно прикрытом крышкой, и $CO_2$ выходит из тигля вследствие конвекции и диффузии, замещаясь воздухом. Парциальное давление $CO_2$ в тигле поэтому будет значительно меньше атмосферного и в конце прокаливания в тигле остается так мало $CO_2$, что заметные количества $CaCO_3$ не могут образоваться.

Однако было найдено, что скорость разложения карбоната кальция при температурах, близких к 900°, невелика и поэтому практически выгоднее производить прокаливание при более высокой температуре, например при 1100—1200°. Средние количества карбоната кальция могут быть превращены в окись кальция в относительно короткое время прокаливанием в платиновом тигле на паяльной лампе или горелке Мекера. Прокаливание в фарфоровом тигле в этих условиях не приводит к успешным результатам. Фарфоровые тигли надо помещать в электрическую муфельную печь.

Охлаждение и взвешивание CaO следует производить с особыми предосторожностями, так как она гигроскопична и, кроме того, медленно реагирует с $CO_2$ воздуха.

Тигель во время охлаждения его в эксикаторе должен быть плотно прикрытым, чтобы окись кальция не поглотила водяных паров из воздуха внутри эксикатора. Следует помнить, что после снятия крышки с эксикатора влажность воздуха внутри него быстро становится такой же, как и в окружающей атмосфере. В качестве высушивающего вещества в эксикаторе следует применять чистую концентрированную $H_2SO_4$, свежепрокаленную окись кальция и т. п., но не хлорид кальция. Ни в коем случае не следует оставлять тигель в эксикаторе дольше, чем это действительно необходимо. Во время взвешивания тигель должен быть также закрытым и взвешивать его надо быстро. При взвешивании после последнего прокаливания надо заранее поставить на чашку весов разновески и установить рейтер.

[1] H. Foote, W. Bradley, J. Am. Ch. Soc. **48**, 676 (1926).

Взвешиванием кальция в виде CaO можно получить удовлетворительные результаты, но если имеются соответствующие приспособления, следует предпочесть взвешивание в виде $CaCO_3$, так как $CaCO_3$ практически не гигроскопичен и имеет больший молекулярный вес.

**Сульфат кальция.** При обработке оксалата, карбоната или окиси кальция избытком серной кислоты после выпаривания последней и прокаливания остатка получается безводный $CaSO_4$. Это соединение разлагается при прокаливании не легко. Разложение сульфата по уравнению:

$$CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_3$$

начинается только при 1200°, хотя в присутствии примесей разложение может начаться и при более низкой температуре. $CaSO_4$ можно безопасно прокаливать до красного каления. При недостаточно сильном прокаливании могут остаться следы воды и результаты получатся несколько повышенными.

$CaSO_4$ был бы хорошей весовой формой для определения Ca, если бы не сложности, связанные с превращением осадка оксалата в $CaSO_4$. Осадок следует отфильтровывать через бумажный фильтр. Последний же должен полностью выгореть перед обработкой остатка $H_2SO_4$. Если осадок не был отделен от фильтра перед сжиганием последнего, то во время прокаливания образуется $CaCO_3$; следовательно, при обработке прокаленного остатка выделится $CO_2$ и возможны механические потери остатка даже при покрытом крышкой тигле. В этом случае лучше прокаливать сильно, до превращения карбоната в окись, к охлажденному остатку быстро прилить воду для гашения извести, а затем серную кислоту. Можно также отделить высушенный осадок оксалата от фильтра, фильтр с приставшим к нему небольшим количеством осадка сжечь отдельно и прокалить до полного выгорания угля, затем прибавить сохраненный осадок и все обработать разбавленной серной кислотой.

Разбавленную серную кислоту следует всегда прибавлять в достаточном избытке, чтобы быть уверенным в полном превращении остатка в $CaSO_4$, так как это превращение замедляется тем, что часть мало растворимого сульфата кальция обволакивает частицы остатка[1]. Избыток $H_2SO_4$ удаляют выпариванием в радиаторе (стр. 196) и прокаливают на среднем пламени горелки Теклю. Можно пользоваться фарфоровым тиглем.

**Фторид кальция.** При обработке оксалата, карбоната или окиси кальция, избытком HF после выпаривания и прокаливания сухого остатка получается безводный $CaF_2$. Это вещество можно нагревать докрасна, не боясь его разложения. Кроме того, $CaF_2$ негигроскопичен. При этом превращении надо пользоваться платиновыми тиглями. Эта весовая форма для кальция применяется очень редко.

### Отделение кальция от магния оксалатным методом

Растворимость оксалата магния в водных растворах относительно мала, что видно из следующих данных:

| Концентрация $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, *г*/100 *мл* раствора . . . . . | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ при 22 ± 1°, *г*/100 *мл* раствора . . | 0,036 | 0,059 | 0,095 | 0,133 | 0,187 |

[1] Можно поэтому рекомендовать обрабатывать гашеную водой окись кальция небольшим количеством соляной кислоты и потом только прибавлять $H_2SO_4$.

Следовательно, точное отделение кальция от магния при осаждении первого в виде оксалата, выполнить не легко. Во-первых, имеется опасность, что оксалат магния, если не принять соответствующих мер предосторожности, выпадет в осадок вследствие малой растворимости. Во-вторых, возможно, что оксалат магния будет окклюдирован оксалатом кальция соответственно закону соосаждения (стр. 124). Наконец, увеличение растворимости оксалата кальция в присутствии большой концентрации ионов $Mg^{2+}$ является также источником ошибок, который надо всегда иметь в виду, когда отношение магния к кальцию в растворе велико.

Опасность выделения оксалата магния ослабляется частым образованием этой солью пересыщенных растворов, очень устойчивых при некоторых условиях [1]. Чем больше будет степень пересыщения, тем больше будет опасность осаждения оксалата магния. Пересыщение быстро прекращается (т. е. осадок выпадает) при кипении раствора, так как вообще равновесие тем быстрее достигается, чем выше температура. Растворы оксалата магния, находящиеся в большой степени пересыщения, рано или поздно выделят осадок и при комнатной температуре. При этом для начала кристаллизации требуется довольно продолжительное время и дальше она идет очень медленно, если температура не повышается. Таким образом, при осаждении кальция в присутствие магния температура раствора не должна быть слишком высокой, особенно же следует избегать кипячения. Опыт показывает, что при достаточном избытке оксалата аммония и выполнения осаждения согласно приведенным ниже указаниям, в 200—250 *мл* раствора могут присутствовать до 150 *мг* магния, не осаждаясь в виде оксалата. Если магний содержится в растворе в значительно большем количестве, возможно, что при стоянии раствора произойдет медленное выделение из него оксалата магния, особенно если раствор сохраняется горячим. Последующего осаждения оксалата магния следует избегать, так как часто двухкратное или даже трехкратное осаждение не дает осадка, свободного от магния.

Даже в тех случаях, когда количество магния в растворе так мало, что он не должен был бы выпадать в осадок в виде оксалата, все же наблюдается большее или меньшее загрязнение осадка кальция оксалатом магния вследствие окклюзии. Количество соосажденного магния зависит от условий осаждения, как это видно из табл. 43. Очень интересно отметить, что осадок кальция, полученный нейтрализацией аммиаком сильнокислого кальциево-магниевого раствора, в котором находится относительно большое количество оксалата аммония, содержит в себе очень мало магния. Уменьшение соосаждения магния в этих условиях происходит потому, что в течение этого всего периода осаждения раствор содержит избыток оксалата аммония, благо-

[1] W. Fischer, Z. anorg. allgem. Ch. **153**, 62 (1926).

даря которому возрастает растворимость оксалата магния и образуются магниево-оксалатные комплексные ионы. Таким образом, осаждение кальция в присутствии магния следует про-

Таблица 43. *Соосаждение оксалата магния вместе с оксалатом кальция при различных условиях* [1]

В каждом из описанных ниже опытов было взято 200 *мл* раствора, содержащего 100 *мг* кальция и 100 *мг* магния в виде хлоридов. Раствор стоял 1—2 часа после осаждения, затем его фильтровали, осадок промывали, снова растворяли в соляной кислоте и опять осаждали добавлением аммиака. Магний, захваченный первым осадком $Ca_2C_2O_4.H_2O$, был определен в фильтрате от второго осаждения оксихинолиновым методом.

| Условия осаждения | Магний в осадке оксалата кальция (на 100 *мг* Ca), *мг* |
|---|---|
| 1. К холодному (20 -25°) нейтральному раствору солей кальция и магния прибавляли по каплям в течение 3 мин. 11 *мл* 0,5 *N* (3,5%-ного) раствора оксалата аммония. Затем прилили раствор 5 *г* оксалата аммония в 50 *мл* воды . . . . . | 0,33 |
| 2. Условия те же, что и в п. 1, за исключением того, что оксалат аммония прибавляли к раствору солей кальция и магния, подогретому до 70° . . . . . | 0,70 |
| 3. Условия те же, что и в п. 2, раствор подогрет до 70°, но к нему перед осаждением прибавили 2 *мл* концентрированного раствора аммиака и 1 *г* $NH_4Cl$ . . . . . | 0,64 |
| 4. Условия те же, что и в п. 2, раствор подогрет до 70°, но перед осаждением его подкислили добавлением 5 *мл* 6 *N* уксусной кислоты . . . . . | 1,06 |
| 5. К нейтральному раствору солей кальция и магния, нагретому до 70°, быстро (5 сек.) прилили 50 *мл* горячего 10%-ного раствора оксалата аммония . . . . . | 1,26 |
| 6. К раствору солей кальция и магния, подкисленному 5 *мл* концентрированной соляной кислоты и нагретому до 70°, прибавили 11 *мл* 0,5 *N* раствора оксалата аммония. Осадок не выделился. Тогда раствор сделали аммиачным добавлением по каплям разбавленного раствора аммиака в течение 2 мин . . . . . | 0,66 |
| 7. К горячему (70°) раствору солей кальция и магния содержащему 5 *мл* концентрированной HCl, быстро прибавили 50 *мл* 10%-ного раствора оксалата аммония. Через 5 мин. нейтрализовали полученный раствор разбавленным раствором аммиака . . . . . | 0,16 |
| 8. Условия те же, что и в п. 7, но осаждение производилось при комнатной температуре . . . . . | 0,15 |
| 9. 100 *мг* кальция и 100 *мг* магния в виде хлоридов были растворены в 50 *мл* воды и полученный раствор был медленно (5 мин.) прилит к 200 *мл* горячего (70°) раствора 5 *г* оксалата аммония . . . . . | 0,72 |

[1] Результаты неопубликованных исследований Сендэла (E. Sandell).

изводить нейтрализацией кислого раствора, содержащего большой избыток оксалата аммония, а не добавлением оксалата к аммиачному раствору кальция и магния, как это рекомендовали раньше. Против добавления о ч е н ь большого избытка оксалата аммония можно сделать только одно возражение: аммонийные соли особенно оксалат аммония, будут мешать последующему определению магния (стр. 387). Правда, оксалат аммония можно разрушить перед определением магния, но это не всегда удобно. Во всяком случае, для количественного осаждения кальция надо прибавить достаточно большой избыток оксалата аммония, потому что (как уже было выше указано) ионы $Mg^{2+}$ уменьшают количество оксалат-ионов в растворе, образуя с ними комплексные ионы, и этим увеличивают растворимость оксалата кальция. Кальций не образует комплексных оксалатов, и потому с увеличением числа оксалат-ионов в растворе растворимость оксалата кальция уменьшается, и даже в горячем 20%-ном растворе оксалата аммония она остается ничтожно малой.

В большинстве случаев для получения осадка, совершенно свободного от магния, необходимо двукратное осаждение, даже если требуемые условия осаждения строго соблюдаются. Так, в опыте 7 табл. 43 осаждение кальция из кислого раствора, содержащего 2,5% оксалата аммония, произведенное только один раз, дало осадок, в котором на 100 *мг* кальция приходилось 0,2 *мг* магния (количества магния и кальция в первоначальном растворе одинаковы). Такое количество соосажденного магния не имеет значения в рядовых анализах, но при более точной работе его следует принимать в расчет.

Когда отношение магния к кальцию в растворе очень велико, оксалатный метод разделения вообще не удается. Если для удержания магния в растворе прибавляется большой избыток оксалата аммония, можно отделить 1 ч. кальция от 100 ч. магния[1]. Если большого избытка оксалата аммония не прибавлять, кальций выпадет не полностью или совсем не выпадет. Этот оставшийся неосажденным кальций выделится затем в виде фосфата при последующем осаждении фосфата магния и аммония. Его можно определить в полученном осадке пользуясь следующим методом[2]. Для этого прокаленный осадок пирофосфата магния (стр. 378) растворяют в небольшом избытке разбавленной $H_2SO_4$ и обрабатывают полученный раствор большим количеством 75%-ного этанола. $CaSO_4$ нерастворим в спиртовом растворе, в то время как $MgSO_4$ хорошо в нем растворяется. Осадок сульфата кальция отфильтровывают, промывают 75%-ным спиртом, растворяют в соляной кислоте, осаждают кальций в виде оксалата и взвешивают его в виде окиси. Истинный вес пирофосфата магния находят, пересчитывая найденную CaO на $Ca_3(PO_4)_2$ и вычитая полученную цифру из веса нечистого пирофосфата.

*Ход анализа.* Раствор может содержать кроме кальция еще магний и щелочные металлы, но других катионов он не должен содержать.

---

[1] M. Bobtelsky, Malkowa-Janowski, Z. angew. Ch. **40**, 1436 (1927).

[2] W. Hillebrand, Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, Bull. № 700. U. S. Geol. Survey, p. 152; В. Гиллебранд, Г. Лендель, loc. cit., стр. 528, 554.

Раствор исследуемого вещества в воде или соляной кислоте, содержащий не более 200 *мг* кальция и не более 100—150 *мг* магния разбавляют до 200 *мл* и прибавляют несколько капель индикатора (метилоранжевого). Нейтрализуют раствор, если нужно, аммиаком; затем приливают 5 *мл* концентрированной соляной кислоты и 50 *мл* горячего раствора оксалата аммония [1], содержащего [2] 3 *г* $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Раствор нагревают до 70—80°, после чего к нему прибавляют по каплям при помешивании разбавленный (1 : 1) $NH_4OH$ до перехода окраски из красной в желтую. После этого раствору дают постоять (без нагревания) в течение часа (не более, если присутствует магний) [3] и фильтруют через бумажный фильтр; осадок промывают 4—5 раз холодным 0,1%-ным оксалатом аммония и растворяют в 50 *мл* горячей разбавленной (1 : 4) HCl, фильтр промывают горячей HCl (1 : 100); полученный раствор с промывными водами разбавляют до 200 *мл*. Затем к нему добавляют раствор 1 *г* оксалата аммония в нескольких миллилитрах горячей воды, нагревают раствор почти до кипения и снова осаждают кальций, нейтрализуя кислый раствор $NH_4OH$, как и при первом осаждении. Дают раствору 1—2 часа постоять (более продолжительное стояние теперь не повредит) и фильтруют через взвешенный фарфоровый фильтрующий тигель или через тигель Гуча, если определение будет закончено взвешиванием в виде $CaCO_3$ или же через бумажный фильтр, если осадок будет прокален до CaO. Осадок тщательно промывают холодным 0,1%-ным раствором оксалата аммония. Фильтраты и промывные воды от первого и второго осаждений сохраняют, если в них будут определять магний (стр. 397).

Если осадок должен быть прокален до образования $CaCO_3$, тигель с осадком сначала высушивают при низкой температуре, а затем помещают в электрическую печь, температура которой все время 500° ±25°. Через 1—2 часа тигель вынимают из печи, охлаждают и взвешивают. Прокаливают тигель до постоянного веса, оставляя его каждый раз в печи в течение 30 мин. Для уверенности в том, что $CaCO_3$ частично не разложился, смачивают прокаленный остаток 2—3 каплями насыщен-

---

[1] Если раствор этот не вполне прозрачен, его предварительно фильтруют.

[2] Если в фильтрате после осаждения кальция не будут определять магний, то количество оксалата аммония увеличивают до 5—6 *г*. То же количество оксалата аммония (5—6 *г*). можно прибавить и в том случае, если он будет разрушен азотной кислотой (стр. 397) перед определением магния. Если раствор не содержит ни магния, ни щелочных металлов, достаточно 1 *г* избытка оксалата аммония и переосаждения можно не производить. Когда раствор не содержит магния, можно производить осаждение при 100°.

[3] Рекомендуется изредка перемешивать раствор, чтобы выпавший осадок распространился по всему раствору и способствовал таким образом осаждению последних следов оксалата кальция; последний может оставаться в растворе в пересыщенном состоянии, особенно когда количество его невелико.

ного раствора карбоната аммония, дают постоять 15 мин. при комнатной температуре, затем высушивают 30 мин. при 110—120° и взвешивают. Вес не должен меняться. Если вес увеличился, смачивание карбонатом аммония и нагревание продолжают до получения постоянного веса.

Если в качестве весовой формы выбрана CaO, фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют фильтр при низкой температуре и затем сильно прокаливают 15—30 мин. на горелке Мекера или на паяльной лампе. Тигель должен быть закрыт крышкой все время, за исключением начала сильного прокаливания, когда крышку надо на короткое время отодвинуть в сторону, чтобы дать возможность $CO_2$ улетучиться. Надо следить за тем, чтобы газы пламени не могли проникнуть внутрь тигля. Покрытый крышкой тигель охлаждают в эксикаторе, содержащем концентрированную $H_2SO_4$ или другое подходящее высушивающее вещество. Тигель не должен находиться в эксикаторе слишком долго. По охлаждении его быстро взвешивают, не снимая крышки. Затем еще раз прокаливают 10—15 мин., охлаждают и снова взвешивают, предварительно поставив на чашку весов разновески так, чтобы уравновешивание тигля потребовало только передвижения рейтера (или цепочки). Прокаливания повторяют до постоянного веса тигля.

Если вместо платинового тигля пользуются фарфоровым, прокаливание надо производить в электрической печи при 1000—1100°. Найденный вес окиси кальция или карбоната кальция пересчитывают на процентное содержание Ca или CaO во взятой навеске.

Об извлечении небольших количеств кальция, которые могли избежать осаждения, см. стр. 376.

### *ЗАДАЧИ*

1. При анализе 250 *мл* воды был получен прокаленный осадок CaO, весящий 0,0476 *г*. Вычислите содержание Ca в воде в миллиграммах $CaCO_3$ на 1 *л* воды.
   *Отв.*: 338 *мг/л*.
2. Какой надо взять объем 0,050*M* раствора $CaCl_2$, чтобы получить 1,00 *г* $CaCO_3$?
   *Отв.*: 200 *мл*.
3. Вычислите растворимость $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ в 0,05 *M* растворе оксалата, имеющем pH = 5,0.
4. Если растворимость $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ в воде при 95° равна 14,0 *мг* в литре, то чему будет равна растворимость его в 0,05*M* растворе оксалата калия при той же температуре?
5. Получен прокаленный остаток $CaCO_3$, содержащий 1% $CaC_2O_4$. Чему будет равна ошибка (относительная) в процентном содержании Ca, если принять, что прокаленный остаток содержит только $CaCO_3$?
   *Отв.*: +0,22%.
6. Какой объем $H_2SO_4$ плотностью 1,24, содержащей 32,3% $H_2SO_4$, требуется теоретически для превращения 0,75 *г* $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ в $CaSO_4$?
   *Отв.*: 1,26 *мл*.

ГЛАВА XXII

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

В этой главе будут рассмотрены два весовых метода определения магния. Первый из них введен в практику количественного анализа еще в первой части XIX века, но широко применяется и в настоящее время. Второй метод, новый (1927 г.), дающий хороший пример применения органических осадителей в аналитической химии.

## 1. Определение магния осаждением его в виде фосфата магния и аммония и прокаливанием полученного осадка до пирофосфата магния

**Сущность метода.** Кислый раствор анализируемого вещества обрабатывается при комнатной температуре сначала избытком фосфата аммония, а затем избытком концентрированного раствора аммиака. Выпадает осадок фосфата магния и аммония:

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O.$$

Получаемый таким образом осадок не имеет состава, точно отвечающего формуле, по причинам, которые мы объясним далее. Поэтому осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте (после промывания его разбавленным раствором аммиака) и снова осаждают добавлением $NH_4OH$. При втором осаждении добавляют немного фосфата аммония, чтобы уменьшить растворимость осадка $MgNH_4PO_4$. Так получают осадок, имеющий теоретический состав; его промывают разбавленным раствором аммиака, прокаливают при высокой температуре (1100°) до образования пирофосфата магния и взвешивают:

$$2MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

**Растворимость фосфата магния и аммония.** Осадок $MgNH_4PO_4$ — один из наиболее растворимых осадков, применяемых в количественном анализе. Равновесие, имеющееся в различных растворах фосфата магния и аммония, очень сложно. Прежде всего, во всяком насыщенном растворе $MgNH_4PO_4$, согласно закону действующих масс

$$[Mg^{2+}]\ [NH_4^+]\ [PO_4^{3-}] = S_{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O}.$$

$S$ — означает здесь произведение растворимости. Затем в насыщенном растворе этой соли в воде часть ионов $NH_4^+$ превращается в $NH_4OH$. Равновесие

этой реакции зависит от концентрации ионов $OH^-$ в растворе (а следовательно, и ионов $H^+$):

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH$$

и

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_4OH]} = \frac{K_{NH_3}}{[OH^-]} = \frac{K_{HN_3}}{K_w} \cdot [H^+].$$

В этом уравнении $K_{NH_3}$ — константа ионизации $NH_4OH$, $K_w$ — ионное произведение воды (стр. 42 и 43). Трехвалентные фосфат-ионы сильно гидролизуются в растворе, причем количество образующихся ионов $HPO_4^{2-}$ и $H_2PO_4^-$ зависит от концентрации ионов $H^+$ в растворе и от второй и третьей констант ионизации фосфорной кислоты:

$$PO_4^{3-} + H^+ \rightleftarrows HPO_4^{2-} \text{ (третья ионизация).}$$

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^- \text{ (вторая ионизация).}$$

Насыщенный раствор фосфата магния в воде содержит, таким образом, в себе следующие компоненты:

$$Mg^{2+},\ NH_4^+,\ NH_4OH,\ PO_4^{3-},\ HPO_4^{2-},\ H_2PO_4^-.$$

Если мы обозначим молярную растворимость $MgNH_4PO_4$ через $c$, то

$$[Mg^{2+}] = c,$$

$$[NH_4^+] + [NH_4OH] = c,$$

$$[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] = c.$$

Зная величину $c$, концентрацию ионов водорода в растворе и значение констант ионизации фосфорной кислоты и $NH_4OH$, можно было бы легко вычислить $[NH_4^+]$ и $[PO_4^{3-}]$ в насыщенном растворе, а следовательно, и произведение растворимости. К сожалению, точных данных у нас нет, и кроме того, найденные таким образом цифры вряд ли были бы очень точны, так как твердая фаза, по всей вероятности, неустойчива в соприкосновении с чистой водой.

Растворимость $MgNH_4PO_4$ в растворе аммиака и хлорида аммония будет очевидно меньше, чем в чистой воде. Во-первых, избыток ионов $NH_4^+$ понижает растворимость, согласно закону действующих масс:

$$[Mg^{2+}]\,[NH_4^+]\,[PO_4^{3-}] = S,$$

и, кроме того, избыток аммиака уменьшает концентрацию ионов водорода и, следовательно, понижает гидролиз ионов $PO_4^{3-}$.

Можно легко предвидеть, что осадок будет иметь минимальную растворимость при высокой концентрации $NH_4OH$ в растворе и малой концентрации $NH_4Cl$. Большое количество последней соли заметно увеличило бы концентрацию ионов $H^+$ в растворе и этим усилило бы гидролиз ионов $PO_4^{3-}$.

При количественном определении магния всегда присутствует избыток фосфата аммония и раствор содержит аммиак и аммонийные ионы. Так как ионы $NH_4^+$ подавляют диссоциацию $NH_4OH$, мы можем принять, что $[NH_3]$ и $[NH_4^+]$ равны соответственно концентрациям $NH_4OH$ и аммонийных солей.

С другой стороны, заметно происходит гидролиз фосфат-ионов:

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-$$

и в результате гидролиза $[PO_4^{3-}]$ в растворе значительно меньше концентрации введенного фосфата аммония.

Предположим, что концентрация свободного аммиака в жидкости над осадком равна 1 *М*, а концентрация ионов $NH_4^+$ равна 0,18 *М*. По константе ионизации $NH_4OH$ находим, что

$$[OH^-] = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} K_{NH_4OH} = \frac{1}{18} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 10^{-4}$$

и следовательно

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \ (25°).$$

Предположим далее, что избыток $(NH_4)_2HPO_4$ в жидкости над осадком соответствует концентрации этой соли в 0,02 *М*. Тогда

$$[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] = 0{,}02.$$

Третья константа ионизации фосфорной кислоты равна $5 \cdot 10^{-13}$, следовательно

$$\frac{[H^+]\ [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-13},$$

а так как $[H^+]$ равна по условию $10^{-10}$, то

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-3} = 0{,}005. \qquad (1)$$

Вторая константа ионизации фосфорной кислоты равна $7{,}5 \cdot 10^{-8}$, следовательно

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{7.5 \cdot 10^{-8}}{10^{-10}} = 750. \qquad (2)$$

Из уравнения (1) и (2) ясно, что практически весь фосфат находится в виде ионов $HPO_4^{2-}$. Так как общая концентрация фосфата в растворе была принята нами равной 0,02*М*, то из уравнения (1) находим, что

$$[PO_4^{3-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}02 = 10^{-4}.$$

Количество ионов $Mg^{2+}$, остающееся в растворе неосажденным, определится произведением растворимости $MgNH_4PO_4$ и концентрациями ионов $NH_4^+$ и $PO_4^{3-}$ в растворе:

$$[Mg^{2+}] = \frac{S_{MgNH_4PO_4}}{[NH_4^+]\ [PO_4^{3-}]}. \qquad (3)$$

Мы можем теперь легко вывести, что при постоянных концентрациях ионов $[NH_4^+]$ и $[PO_4^{3-}]$ в растворе количество неосажденного магния будет (в из-

вестных пределах pH) возрастать пропорционально увеличению концентрации водородных ионов.

Предположим, что, уменьшив концентрацию свободного аммиака, мы сделали концентрацию ионов $H^+$ равной $10^{-9}$ (т. е. в 10 раз большей, чем в предыдущем примере), а концентрации всех других веществ оставили без изменения. По уравнению (1) находим, что $[PO_4^{3-}]$ будет равна $0{,}0005M$ (вместо $0{,}005M$ в предыдущем примере) и, следовательно, согласно уравнению (3) концентрация ионов $[Mg^{2+}]$ в растворе в этом случае будет в 10 раз больше, чем в предыдущем.

Таким же образом можно вывести, что растворимость $MgNH_4PO_4$ в разбавленном $NH_4OH$ должна быть значительно меньше, чем в воде. Этим обстоятельством пользуются при промывании осадка.

При осаждении фосфат-ионов магнезиальной смесью в виде $MgNH_4PO_4$ (гл. XXIV) жидкость над осадком будет содержать избыток ионов $Mg^{2+}$ и $NH_4^+$, а также $NH_4OH$. Количество ионов $PO_4^{3-}$, остающихся неосажденными в растворе, определится выражением

$$[PO_4^{3-}] = \frac{S_{MgNH_4PO_4}}{[NH_4^+]\,[Mg^{2+}]}.$$

Отсюда можно было бы вывести, что добавление большего количества ионов $NH_4^+$ желательно, так как оно должно привести к понижению растворимости. В действительности это неверно, потому что ионы $PO_4^{3-}$ гидролизуются:

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-,$$

и гидролиз этот (а, следовательно, и растворимость осадка и количество неосажденных фосфат-ионов) будет возрастать с увеличением концентрации ионов $NH_4^+$. По концентрации $NH_4OH$ и ионов $Mg^{2+}$ в растворе можно вычислить концентрацию ионов $NH_4^+$, при которой осадок будет иметь наименьшую растворимость.

Для избежания потери от растворимости осаждение фосфата магния и аммония проводят в относительно малых объемах растворов и фильтруют раствор после осаждения совершенно холодным. Так как осадок легко образует пересыщенные растворы, то раствор после добавления к нему осаждающего реактива оставляют стоять некоторое время перед фильтрованием, лучше всего на ночь. По указанным выше причинам осадок промывают холодным разбавленным раствором аммиака обычно концентрации 1 : 20. В условиях, рекомендуемых нами в ходе определения (см. ниже), при двукратном осаждении теряется вследствие растворимости осадка менее 0,1 *мг* [1].

**Осаждение фосфата магния и аммония.** *Вещества, которые могут загрязнять осадок.* Для того, чтобы прокаленный осадок имел состав, точно соответствующий формуле $Mg_2P_2O_7$, он перед прокаливанием должен не содержать в себе ничего, помимо $MgNH_4PO_4$. Как мы покажем дальше, осадок, загрязненный другими фосфатами, не дает при прокаливании чистого пирофосфата магния и результаты определения получаются ошибочными. Получить чистый осадок $MgNH_4PO_4$ трудно, что видно

[1] J. Hoffman, G. Lundell, Bur. Standards J. Research 5, 258 (1930).

из большого числа работ, посвященных этому вопросу [1]. Затруднение возникает вследствие соосаждения фосфатов аммония и фосфатов магния.

Магний образует мало растворимые фосфаты состава: $MgHPO_4 \cdot aq$ и $Mg_3(PO_4)_2 \cdot aq$. При добавлении избытка аммиака к кислому раствору соли магния, содержащему фосфат аммония (рекомендуемый метод осаждения), следует учитывать возможность осаждения указанных фосфатов. Поскольку раствор всегда содержит аммонийные соли в достаточной концентрации, осаждение $Mg(OH)_2$ невозможно. Какие именно вещества выпадут в осадок — зависит от произведения растворимости различных возможных здесь соединений и от концентраций ионов $PO_4^{3-}$, $HPO_4^{2-}$, $H_2PO_4^-$ и $NH_4^+$ в растворе. В растворе фосфата существует следующее равновесие:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-}$$

$$+H^+ \qquad +H^+ \qquad +H^+$$

кислые растворы — щелочные растворы

При определении магния можно не опасаться осаждения $Mg(H_2PO_4)_2$ потому, что растворимость этого кислого фосфата очень велика. По мере добавления $NH_4OH$ к кислому раствору соли магния, содержащему фосфат, возрастает опасность осаждения $MgHPO_4$ и $Mg_3(PO_4)_2$, так как увеличивается концентрация ионов $HPO_4^{2-}$ и $PO_4^{3-}$. Если при этом произведение $[Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}]$ превышает произведение растворимости $MgNH_4PO_4$, то выпадает именно последняя соль, и опасность осаждения других фосфатов уменьшается

Можно легко создать такие условия во время осаждения, чтобы при добавлении аммиака к кислому раствору произошло о с а ж д е н и е только соли $MgNH_4PO_4$, но очень трудно избежать с о о с а ж д е н и я других фосфатов.

Возможность загрязнения осадка $MgNH_4PO_4$ вследствие соосаждения особенно велика потому, что имеется большое число веществ, которые могут быть захвачены осадком: $H_3PO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, $Mg(H_2PO_4)_2$, $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, основные фосфаты магния, $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$ и $NH_4Cl$. Из этих веществ следует учитывать только фосфаты магния и аммония, которые могут легко соосаждаться вследствие присутствия ионов $NH_4^+$, $Mg^{2+}$ и $PO_4^{3-}$ в кристаллографической решетке осадка. Влияние присутствия всех этих загрязняющих осадок примесей на результаты определения магния взвешиванием его в виде $Mg_2P_2O_7$ показано в табл. 44.

Соосаждение фосфатов аммония и $Mg(H_2PO_4)_2$ приводит к повышенным результатам при определении магния, а соосаждение $Mg_3(PO_4)_2$, основных фосфатов и $Mg(OH)_2$ дает пониженные результаты; присутствие $MgHPO_4$ в осадке не создает ошибки, так как эта соль при прокаливании превращается в пирофосфат.

*Влияние условий осаждения на состав соосажденных веществ.* Рассмотрим три случая, которые все рекомендуются в различных методах осаждения, встречающихся в литературе по анализу.

1. Раствор фосфата аммония прибавляют к сильно аммиачному раствору соли магния, содержащему относительно малое количество аммонийных солей.

[1] Приводим список некоторых работ по осаждению $MgNH_4PO_4$: **W.** Gibbs, Am. J. Sci. (3), **5**, 114 (1873); **H.** Heubauer, Z. anal. Ch. **43**. 14 (1904); Z. angew. Ch. **9**, 435 (1896); F. Gooch, M. Austin, Am. J. Sci. (4) Z. 187 (1899); Z. anorg. Ch. **20**, 121 (1899); Ch. News **79**, 233, 244, 255 (1899); K. Järvinen, Z. anal. Ch. **44**, 335 (1905); B. Schmitz, Z. anal. Ch. **45**, 512 (1906); **65**, 46 (1924); K. Bube, Z. anal. Ch. **49**, 587 (1910); Z. Karaoglanow, P. Dimitrow, Z. anal. Ch. **57**. 353 (1918); D. Balarew, Z. anorg. Ch. **101**, 225 (1917); G. Jörgensen, Analyst **51**, 61 (1926), **A.** Epperson, J. Am. Ch. Soc. **50**, 321 (1928); J. Hoffman, G. Lundell, Bur. Standards J. Research **5**, 279 (1930).

Таблица 44. *Продукты прокаливания различных веществ, которые могут загрязнить осадок*

| Соосажденное вещество | Продукт прокаливания | Знак ошибки, которую вводит присутствие этого вещества в определение магния |
|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | $HPO_3 + P_2O_5$[1] | Положительный |
| $NH_4H_2PO_4$ | $HPO_3 + P_2O_5$ | Положительный |
| $(NH_4)_2HPO_4$ | $HPO_3 + P_2O_5$ | Положительный |
| $(NH_4)_3PO_4$ | $HPO_3 + P_2O_5$ | Положительный |
| $Mg(H_2PO_4)_2$ | $Mg(PO_3)_2$; $Mg_2P_2O_7$ | Положительный |
| $MgHPO_4$ | $Mg_2P_2O_7$ | Ошибки нет |
| $Mg_3(PO_4)_2$ | $Mg_3(PO_4)_2$ | Отрицательный |
| Основные фосфаты магния | $Mg_3(PO_4)_2 + MgO$ | Отрицательный |
| $Mg(OH_2)$ | $MgO$ | Отрицательный |
| $MgCl_2$ | Главным образом $MgO$ | Отрицательный |
| $NH_4Cl$ | (улетучивается) | Ошибки нет |

При прокаливании осадка вес его всегда оказывается меньше теоретического. Обычно это объясняется осаждением $Mg_3(PO_4)_2$ вместе с $MgNH_4PO_4$. В действительности здесь не осаждение, а соосаждение этой соли или быть может основных фосфатов магния. Условия осаждения, очевидно, должны способствовать адсорбции и окклюзии этих веществ, так как pH раствора очень велик. Возможность соосаждения фосфата аммония $(NH_4)_3PO_4$ незначительна, так как эта соль во время осаждения не находится в избытке.

2. Раствор фосфата аммония прибавляют к нейтральному или слабоаммиачному раствору соли магния, содержащему большое количество аммонийных солей. Результаты определения магния обычно получаются повышенными вследствие соосаждения фосфатов аммония: $(NH_4)_2HPO_4$ и $NH_4H_2PO_4$. При температуре прокаливания эти фосфаты превращаются в метафосфорную кислоту и фосфорный ангидрид, которые улетучиваются лишь очень мало.

3. Кислый раствор соли магния, содержащий избыток фосфата аммония, медленно нейтрализуют аммиаком. После прокаливания осадок имеет вес больше теоретического. В данных условиях возможно соосаждение $Mg(H_2PO_4)_2$, $MgHPO_4$ и фосфатов аммония. Присутствие $Mg(H_2PO_4)_2$ в осадке приводит к повышенным результатам, потому что эта соль при прокаливании превращается в $Mg(PO_3)_2$, который очень медленно теряет $P_2O_5$ при высоких температурах, переходя в $Mg_2P_2O_7$. Присутствие $MgHPO_4$ в осадке не приводит к ошибке, а фосфаты аммония, как уже было указано, дают повышенные результаты. Чем больше будет концентрация аммонийных солей, особенно $(NH_4)_2HPO_4$ в растворе, тем больше будет соосаждение фосфата аммония, и тем более повышенными получатся результаты (если почему-либо не увеличится растворимость осадка[2]).

*Необходимость двукратного осаждения* $MgNH_4PO_4$. Точное определение магния однократным осаждением его в виде $MgNH_4PO_4$ было бы возможно, если бы содержание магния было всегда заранее известно и можно было бы прибавить не-

[1] Улетучивается при продолжительном прокаливании при высокой температуре (1000—1100°).

[2] Это проверено экспериментально Эпперсоном. См. [A. Epperson, J. Am. Ch. Soc., **50**, 321 (1928)]; см. также табл. 45.

большой избыток $(NH_4)_2HPO_4$ и если бы анализируемый раствор не содержал большого количества аммонийных солей. Такие условия обычно не встречаются, особенно в систематическом ходе анализа, когда к определению магния приступают только после ряда предварительных отделений, приводящих к накоплению аммонийных солей в растворе. При первом осаждении магния нельзя получить осадок, точно соответствующий формуле $MgNH_4PO_4$, но растворяя осадок в разбавленной соляной кислоте и вновь осаждая его аммиаком, сравнительно легко получить правильные результаты. Легко понять, почему второе осаждение должно дать осадок требуемого состава: при переосаждении можно регулировать количество аммонийных солей в растворе и свести избыток $(NH_4)_2HPO_4$ к тому минимуму, который необходим для уменьшения растворимости осадка. В этих условиях мы не наблюдаем заметного соосаждения фосфата аммония и, таким образом, устраняется главный источник ошибок.

Для переосаждения осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте, избегая большого избытка последней, добавляют очень небольшое количество $(NH_4)_2HPO_4$ и затем медленно приливают избыток аммиака при комнатной температуре. Надо следить, чтобы концентрация ионов $NH_4^+$ и особенно фосфат-

Таблица 45. *Влияние различных условий на определение магния взвешиванием его в виде пирофосфата* [1]

**Определения производились в основном методом, описанным на стр. 387, за исключением изменений, указанных в первой графе таблицы.**

| Изменения в стандартном методе | Число осаждений | Количество $MgCl_2$ в пересчете на $Mg_2P_2O_7$ *г* | Найдено количество $Mg_2P_2O_7$ *г* |
|---|---|---|---|
| Избыток $NH_4Cl$ (*г*) | | | |
| 1 | 1 | 0,1156 | 0,1179 |
| 5 | 1 | 0,1156 | 0,1180 |
| 10 | 1 | 0,1156 | 0,1189 |
| 16 | 2 | 0,1367 | 0,1367 |
| 0 | 2 | 0,1156 | 0,1161 |
| Избыток $NH_4OH$ (*мл*) | | | |
| 25 | 1 | 0,1367 | 0,1395 |
| 25 | 2 | 0,1367 | 0,1367 |
| Избыток $(NH_4)_2HPO_4$ 150 *мл* насыщенного раствора | 2 | 0,1367 | 0,1370 |

[1] Взято из таблиц: A. Epperson, J. Am. Ch. Soc. **50**, 321 (1928).

ионов в растворе была относительно мала, иначе осадок и при этом втором осаждении будет загрязнен фосфатом аммония. Ход определения магния, который мы здесь кратко описали и даем более подробно дальше (стр. 387), приводит к правильным результатам [1]. Сказанное выше иллюстрируется табл. 45.

*Прокаливание осадка.* Осадок обычно прокаливают при высокой температуре до пирофосфата магния и взвешивают в виде последнего. Было предложено также взвешивать осадок в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ после промывания его спиртом и эфиром и высушивания при комнатной температуре [2]. При таком окончании метода надо всегда осаждать при комнатной температуре, чтобы фосфат магния и аммония был в осадке исключительно в форме гексагидрата. Если осаждение происходит при более высокой температуре, то может частично выпасть моногидрат. Имеются указания [3], что температура превращения гексагидрата в моногидрат лежит при 40—60°. Этот метод окончания анализа обычно не применяют в точной работе, так как всегда при взвешивании осадка после высушивания при комнатной температуре имеется опасность присутствия в нем гигроскопической влаги. Безопаснее прокаливать осадок до пирофосфата.

Прокаливание $MgNH_4PO_4$ до $Mg_2P_2O_7$ лучше всего производить в электрической печи при 1100°. При этой температуре осадок можно прокаливать продолжительное время без разложения. При 1200° пирофосфат магния начинает уже медленно терять в весе, а при 1000° образование пирофосфата идет недостаточно быстро и потому осадок трудно привести к постоянному весу [4]. Прокаливание можно производить в фарфоровых и платиновых тиглях.

Выжигание угля, полученного при обугливании фильтра, требует в данном случае бо́льшей осторожности, чем при прокаливании большинства других осадков. Прежде всего, имеется опасность восстановления фосфатного осадка углем, если температура прокаливания высока, а уголь еще не выгорел. Образовавшийся при этом восстановлении фосфор может повредить платиновый тигель (если в нем производилось прокаливание) и часть фосфора при высоких температурах может улетучиться [5]. Кроме того, если в начале прокаливания температура увеличивается быстро, то осадок чернеет от угля, образовавшегося при разложении фильтра, и этот уголь настолько прочно связывается с частицами осадка, что он остается невыгоревшим даже после продолжительного прокаливания при самой высокой температуре. Очень часто прокаленный осадок, с виду совершенно белый,

[1] A. Epperson, J. Am. Ch. Soc. **50**, 321 (1928); J. Hoffman, G. Lundell, Bur. Standards, J. Research **5**, 279 (1930).

[2] Примеры применения такого метода можно найти в статье Винклера [L. Winkler, Z. angew. Ch. **31**, 211 (1918)].

[3] Температура зависит от состава раствора. См. K. Bube, Z. anal. Ch. 49, 587 (1910).

[4] J. Hoffman, G. Lundell, Bur. Standards J. Research **5**, 289 (1930).

[5] K. Jacob, D. Reynolds, J. Assoc. Official Agr. Ch. **11**, 128 (1928).

внутри содержит темные частицы угля [1]. Образования темного, содержащего углерод прокаленного остатка можно избежать, обугливая фильтр и выжигая углерод при возможно более низкой температуре. Температуру надо поднимать очень постепенно. Если применяется горелка, то надо следить, чтобы пламя горелки не имело доступа к содержимому тигля. Прокаленный остаток всегда получается несколько серым, не чисто белым.

Затруднения, связанного с обугливанием бумаги, можно совершенно избежать, производя фильтрование не через бумагу, а через фильтрующий фарфоровый тигель, который можно нагревать в электрической муфельной печи до 1100°. Тигли Гуча меньше подходят для этой цели, так как аммиачные растворы фосфатов действуют на асбест. Их можно применять только, если глухой опыт показывает, что в условиях определения они не меняют заметно своего веса.

* Авторы совершенно правильно концентрируют внимание учащихся на затруднениях, возникающих при обугливании фильтра с осадком фосфата магния и аммония. Получение прокаленного остатка $Mg_2P_2O_7$, содержащего черные частицы угля, — явление весьма обычное, встречающееся даже у опытных работников, так как при самом осторожном и постепенном повышении температуры во время прокаливания все же можно получить несколько сероватый остаток и, следовательно, повышенный результат анализа. Выход из этого затруднения, который предлагает автор, — пользование фильтрующими фарфоровыми тиглями, к сожалению, не может быть у нас в настоящее время использован, так как такие тигли пока у нас еще редко встречаются.

Обработка прокаленного остатка $Mg_2P_2O_7$, содержащего черные частицы угля, азотной кислотой выпаривание и вторичное прокаливание, — приводит, как совершенно правильно указывают Гиллебранд и Лендель [2], к потерям и не дает хороших результатов. При необходимости получить очень точные результаты мы можем рекомендовать следующий способ: отфильтровать оса-

---

[1] Киль и Харт [S. Kiehl, H. Hardt, J. Am. Ch. Soc. 55, 3555 (1933)] сделали ряд ценных наблюдений. Относительно почернения осадка во время прокаливания эти авторы пишут, что $MgHN_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в первой стадии прокаливания теряет кристаллизационную воду; при этом соль прочно удерживает в структуре своей кристаллической решетки некоторые газообразные органические соединения (получающиеся при обугливании фильтра), которые при дальнейшем прокаливании разлагаются с образованием углерода в виде графита. Этими же авторами было доказано, что обычно наблюдаемая люминисценция осадка $MgNH_4PO_4$ при нагревании его до 550—600° объясняется выделением тепла, происходящим при превращении аморфного $Mg_2P_2O_7$ в кристаллическую форму. Эта кристаллизация может объяснить, почему так трудно или даже невозможно окислять образовавшийся углерод продолжительным прокаливанием осадка при высокой температуре. Очевидно, кристаллизация пирофосфата приводит к включению частиц углерода внутрь кристаллов и частицы эти, таким образом, оказываются защищенными от действия кислорода воздуха.

[2] В. Гиллебранд, Г. Лендель, loc. cit., стр. 552.

док $MgNH_4PO_4$ через бумажный фильтр, тщательно его промыть, затем растворить на фильтре в разбавленной азотной кислоте, собирая раствор во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, тщательно промыть фильтр несколькими маленькими порциями разбавленной азотной кислоты, выпарить содержимое тигля на водяной бане досуха, перенести тигель на горелку и прокалить его, сначала очень осторожно маленьким пламенем, чтобы не было разбрызгивания, а потом при 1100° (на горелке Мекера или в муфеле) *.

*Мешающие вещества.* Перед определением магния осаждением его в виде $MgNH_4PO_4$ надо удалить из раствора все катионы за исключением ионов щелочных металлов. В обычном ходе анализа после осаждения сероводородом и потом аммиаком в растворе остаются только магний, кальций и щелочные металлы. Кальций отделяют от магния осаждением в виде оксалата кальция (гл. XXI) [1], и, таким образом, в растворе остается только магний вместе с щелочными металлами и большим количеством аммонийных солей, накопленных при многочисленных разделениях. Все щелочные металлы в большей или меньшей степени соосаждаются с осадком $MgNH_4PO_4$. Литий захватывается больше других, так как он образует трудно растворимый фосфат. Соосаждение натрия не велико; переосаждением можно получить осадок, совершенно свободный от натрия, если количество последнего в растворе не было чрезмерно велико [2]. Калий захватывается осадком значительно сильнее, чем натрий, так как он образует смешанные кристаллы состава $Mg(NH_4K)PO_4$. При большом количестве калия в растворе для получения чистого осадка $MgNH_4PO_4$ требуется иногда трехкратное осаждение. Неблагоприятное влияние больших количеств солей аммония было уже нами отмечено. Двукратное осаждение $MgNH_4PO_4$ в соответствующих условиях дает в присутствии этих солей совершенно чистый осадок. Присутствие больших количеств оксалатов делает осаждение $MgNH_4PO_4$ неполным, так как в их присутствии образуются комплексные магний-оксалатные ионы. Присутствие оксалата аммония в количестве порядка 1 *г* на 100 или 200 *мл* не мешает определению. Сульфаты в умеренных концентрациях и малые количества цитратов также не мешают.

**Определение магния пирофосфатным методом.** Следующий метод применим к растворам солей магния, не содержащим указанных в предыдущем параграфе мешающих веществ.

*Ход анализа.* Реактив: раствор фосфата аммония (двузамещенного). 25 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ растворяют в 100 *мл* воды.

---

[1] Очень малые количества кальция, остающиеся в растворе после осаждения его в виде оксалата, будут затем осаждены фосфатом аммония вместе с магнием. Их можно затем обнаружить и определить в прокаленном и взвешенном $Mg_2P_2O_7$, как описано на стр. 376.

[2] При осаждении лучше не пользоваться солями $Na_2HPO_4$ и $NaNH_4HPO_4$, хотя при добавлении очень малого избытка одного из этих реактивов во время второго осаждения $MgNH_4PO_4$ результаты получаются точными.

Приготовляют нейтральные или слабокислые растворы пробы, содержащие каждый не более 0,1 *г* MgO (работу ведут с двумя параллельными навесками). К каждому из этих растворов приливают 5 *мл* концентрированной HCl, разбавляют водой примерно до 150 *мл*, прибавляют 10 *мл* свежеприготовленного раствора $(NH_4)_2HPO_4$ и затем несколько капель индикатора (метилового красного). Раствор должен иметь комнатную температуру или лучше несколько более низкую (охлаждать во льду). Затем медленно при непрерывном перемешивании прибавляют чистый концентрированный раствор аммиака до перехода окраски индикатора в чисто желтую. Следует избегать прикасания палочкой к стенкам стакана. Перемешивание продолжают еще несколько минут, прибавляя по каплям $NH_4OH$, чтобы раствор оставался желтым, приливают затем 5 *мл* концентрированного раствора аммиака и еще перемешивают 1—2 мин. После этого оставляют раствор в холодном месте по крайней мере на 4 часа или лучше на ночь.

Фильтруют через плотный фильтр. Осадок на фильтре промывают холодным разбавленным (1 : 20) $NH_4OH$, затем растворяют его приблизительно в 50 *мл* горячей разбавленной (1 : 10) HCl и тщательно промывают фильтр горячей HCl (1 : 100). Полученный раствор разбавляют водой до 150 *мл*, прибавляют 0,5 *мл* реактива (раствора фосфата аммония) и охлаждают до комнатной температуры или лучше во льду. Затем снова осаждают магний, добавляя к раствору $NH_4OH$ так же, как и при первом осаждении, и оставляют раствор с выпавшим осадком на 4 часа или лучше на ночь. Фильтруют через бумажный фильтр или фарфоровый фильтрующий тигель и промывают осадок холодным разбавлением (1 : 20) $NH_4OH$, пока промывные воды, подкисленные $HNO_3$ не перестанут давать реакцию на ион $Cl^-$ с нитратом серебра. Если фильтрование производилось через бумажный фильтр, свертывают последний и помещают его вместе с осадком во взвешенный фарфоровый или платиновый тигель. Затем обугливают фильтр при возможно более низкой температуре и свободном доступе воздуха и прокаливают до постоянного веса при 1100° в электрической муфельной печи. При отсутствии муфельной печи можно производить прокаливание на горелке Теклю, если пользуются платиновым тиглем, и на горелке Мекера, если применяют фарфоровый тигель[1]. При пользовании вместо бумажного фильтра фарфоровым фильтрующим тиглем надо сначала высушить тигель с осадком в сушильном шкафу или слабом пламени горелки, а затем постепенно нагреть его в электрической муфельной печи до 1100°. При отсутствии последней помещают фильтрующий тигель внутрь обыкновенного фарфорового и прокаливают посте-

[1] Если остаток будет черным, то можно облегчить выгорание угля попеременным охлаждением тигля и прокаливанием. При охлаждении тигля в него входит воздух.

пенно повышая температуру, до полного пламени горелки Мекера.

Прокаливание повторяют (каждый раз по полчаса) до получения постоянного веса. Результат взвешивания пересчитывают на процентное содержание Mg или MgO в пробе.

**Определение других элементов методами, аналогичными описанному.** Марганец, кадмий, цинк, кобальт, а также и другие двухвалентные металлы образуют с аммонием двойные фосфаты, подобные $MgNH_4PO_4$, и могут быть осаждены в виде этих солей при соответствующих условиях. Фосфат марганца и аммония нерастворим в избытке аммиака. Двойные фосфаты аммония и кадмия, цинка или кобальта, растворяются в аммиачных растворах вследствие образования комплексных металл-аммиакатов; поэтому осаждение их надо производить приблизительно в нейтральных растворах, а осадки промывать водой. Указанные двойные фосфаты имеют меньшую растворимость, чем $MgNH_4PO_4$, и промывание их водой не приводит к заметным потерям от растворимости осадка. Для осаждения фосфата цинка и аммония $ZnNH_4PO_4$ оптимальный pH во время осаждения равен 6,6 (рис. 71) [1].

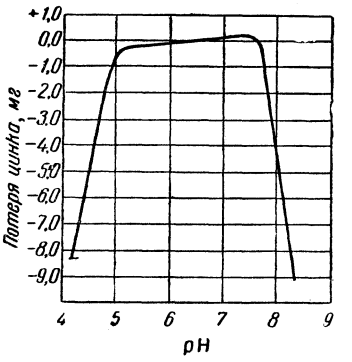



Рис. 71. Влияние pH на потерю от растворимости осадка $ZnNH_4PO_4$. [T. Ball, M. Agruss, J. Am. Ch. Soc. **52**, 120 (1930)].

Образование $MgNH_4PO_4$ может служить и для определения фосфора, находящегося в растворе в виде ортофосфата. Осаждение производят хлоридом магния в растворе, содержащем аммиак и аммонийные соли, осадок прокаливают и взвешивают в виде пирофосфата магния (гл. XXIV).

## II. Определение магния осаждением его в виде оксихинолята магния

Магний можно количественно осадить 8-оксихинолином (оксином) [2] при pH от 9,5 до 13. Осаждать лучше всего, добавляя раствор оксина к аммиачному раствору соли магния, содержащему аммонийную соль [3].

8-оксихинолин может захватываться выпадающим осадком; поэтому следует избегать большого избытка осаждающего

[1] R. Ball, M. Agruss, J. Am. Ch. Soc., **52**, 120 (1930).

[2] Называется также 8-гидроксихинолином, 8-оксихинолином, оксином и т. д. R. Berg, Z. anal. Ch. **71**, 23 (1927); F. Hahn, K. Viewig, Z. anal. Ch. **71**, 122 (1927).

[3] H. Fleck, A. Ward, Analyst **58**, 388 (1933).

реактива. Высушенный при 105° осадок имеет состав $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$. При нагревании до 160° он быстро становится безводным, но при этой температуре происходит незначительное разложение осадка [1]. Осадок рекомендуется высушивать при 105°, но если он загрязнен 8-оксихинолином, лучшие результаты получаются при 160°, так как при этой температуре бóльшая часть свободного 8-оксихинолина улетучивается.

Осаждение магния в виде оксихинолята требует отсутствия в растворе всех других катионов, за исключением ионов щелочных металлов, так как почти все катионы образуют в аммиачных растворах мало растворимые оксихинолаты. Малые количества кальция в растворе допустимы, но в присутствии кальция надо производить двукратное осаждение или лучше сначала отделить кальций в виде оксалата. При осаждении Ca надо, однако, избежать большого избытка оксалата, так как в присутствии последнего осаждение оксихинолята магния может быть не количественным. В присутствии большого количества щелочных металлов надо производить двукратное осаждение.

Оксихинолиновый метод определения магния имеет ряд преимуществ перед классическим фосфатным методом осаждения этого металла, из них особенно следует отметить высушивание осадка до постоянного веса при низкой температуре вместо прокаливания при высокой температуре и бóльшую скорость этого нового метода.

С помощью оксихинолина магний можно отделить от щелочных металлов, не вводя в раствор нелетучих веществ, что значительно облегчает последующее определение щелочных металлов (стр. 783).

*Ход анализа.* Приведенный ниже ход анализа взят в основном у Миллера и Мак-Ленана [2]. К 100 *мл* раствора, содержащего магний в количестве 0,01 — 0,05 *мг* (при расчете на MgO), прибавляют 2 *г* $NH_4Cl$, 0,5 *мл* 0,02%-ного раствора о-крезолфталеина в спирте и затем приливают 6 *N* $NH_4OH$ до фиолетовой окраски индикатора (pH = 9,5) и сверх того еще 2—3 *мл*. Нагревают раствор до 70—80° и при помешивании прибавляют по каплям 5%-ный раствор *8*-оксихинолина в 2 *N* уксусной кислоте до небольшого избытка, присутствие которого устанавливается по появлению желтого окрашивания в прозрачной жидкости надо осадком (*о-Крезолфталеин изменяет свою окраску при pH от 8,2 до 9,8; фенолфталеин — при pH 8,2—10,0. Очевидно, первый индикатор вполне может быть заменен более доступным фенолфталеином. При применении фенолфталеина добавление *8*-оксихинолина к анализируемому раствору вызовет также переход от пурпурного цвета к желтому — цвету самого реактива *). Оставляют стоять полчаса на водяной бане

[1] C. Miller, McLennan, J. Ch. Soc., **1940**, 656. См. также: R. Chirnside, C. Pritchard, H. Rooksby, Analyst **66**, 399 (1941).

[2] C. Miller, I. McLennan, J. Ch. Soc., 656 (1940). См. также: R. Chirnside, C. Pritchard, H. Rooksby, Analyst **66**, 399 (1941).

и фильтруют горячий раствор через взвешенный фильтрующий тигель. Осадок промывают горячей водой (примерно 50 *мл*) и высушивают при 105—110° сначала 1 час, потом полчаса, до достижения постоянного веса. Высушенный осадок содержит 2 молекулы гидратной воды.

Если был прибавлен слишком большой избыток *8*-оксихинолина (100%), то высушивают осадок при 160° до постоянного веса. Получается безводный оксихинолят.

### *ЗАДАЧИ*

1. Какой величины надо взять навеску, чтобы каждый миллиграмм прокаленного остатка $Mg_2P_2O_7$ соответствовал 0,05% MgO?
   Отв.: 0,724 *г*.
2. Если растворимость $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в воде при 23° равна 0,11 *г* в 1 *л*, вычислите, сколько миллиграммов Mg и $P_2O_5$ содержит 1 *л* насыщенного раствора этой соли?
   *Отв.:* 10,9 *мг* Mg; 31,8 *мг* $P_2O_5$.
3. Какой объем раствора *8*-оксихинолина, содержащего 5 *г* этого реактива в 100 *мл*, требуется для осаждения 0,05 *г* MgO?
4. В осадке $MgNH_4PO_4$ 1% содержащегося в нем аммония замещен эквивалентным количеством калия. Чему будет равна ошибка в определении магния, если мы примем, что осадок является чистым $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$: а) при взвешивании осадка в виде гексагидрата после высушивания его при комнатной температуре; б) при прокаливании осадка до $Mg_2P_2O_7$ ($t = 1100°$) и взвешивании прокаленного остатка?
   *Отв.:* а) +0,09%; б) +0,42%.
5. При определении магния в 50 *мл* раствора $MgCl_2$ было получено 0,5628 *г* $Mg_2P_2O_7$. Чему равна молярная концентрация этого раствора?

ГЛАВА XXIII

# АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЯКА

Известняком называется карбонатная горная порода, состоящая, главным образом, из карбоната кальция. Магнезиальные или доломитовые известняки содержат также значительное количество карбоната магния.

Доломитом, строго говоря, должно называться эквимолекулярное соединение карбонатов кальция и магния $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, но это название обычно дается всем карбонатным горным породам, содержащим много $MgCO_3$, приближающееся к указанному теоретическому составу.

Провести резкие границы между всеми разновидностями известняков, конечно, нельзя. Есть непрерывный переход от чистого $CaCO_3$ к $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

Ход анализа, который мы приводим дальше, приложим ко всем видам известняков.

Кроме $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в состав известняков входят в малых количествах карбонаты двухвалентного железа, марганца

Таблица 46. *Средний состав известняков*[1] (*в %*)

| Компоненты | A | B | Компоненты | A | B |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 5,19 | 14,09 | $H_2O$ — (< 110°) | 0,21 | 0,30 |
| $TiO_2$ | 0,06 | 0,08 | $H_2O$ + (> 110°) | 0,56[2] | 0,88[2] |
| $Al_2O_3$ | 0,81 | 1,75 | $P_2O_5$ | 0,04 | 0,42 |
| $Fe_2O_3$ ) | 0,54 | 0,77 | $CO_2$ | 41,58 | 35,58 |
| FeO ) | | | S | 0,09 | 0,07 |
| MnO | 0,05 | 0,03 | $SO_3$ | 0,05 | 0,07 |
| CaO | 42,61 | 40,60 | Cl | 0,02 | 0,01 |
| MgO | 7,90 | 4,49 | Органические вещества | — | — |
| $K_2O$ | 0,33 | 0,58 | | | |
| $Na_2O$ | 0,05 | 0,62 | | 100,09 | 100,34 |
| $Li_2O$ | Следы | Следы | | | |

[1] F. Clarke, Data of Geochemisrty, U. S. Geological Survey Bull. 770, 5th ed. 564, 1924. Графа A содержит средний состав 345 известняков. Графа B — средний состав 498 известняков, служащих для строительных целей.

[2] Включая органические вещества.

и т. п., а также $CaSO_4$, силикаты, двуокись кремния, пириты, углеродистые вещества и, конечно, вода. В табл. 46 показан средний состав большого числа известняков.

Различные сорта известняков и доломитов находят большое технологическое применение во многих производствах. Для того чтобы судить о пригодности того или иного известняка для данной технической цели, никогда не требуется полный его анализ [1].

Обычно ограничиваются кратким техническим анализом, состоящим из следующих определений:

I. Потеря при прокаливании.

II. Кремнекислота.

III. Сумма окислов «$R_2O_3$»; так называется остаток, получаемый после прокаливания осадка водных окисей, выделяемых из раствора аммиаком (этот остаток состоит из $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $TiO_2$, $Mn_3O_4$ и $P_2O_5$, связанного с Al, Fe или Ti в виде фосфата).

IV. Окись кальция.

V. Окись магния.

VI. Двуокись углерода.

Ниже приведена схема краткого технического анализа известняков, состоящего из указанных выше определений.

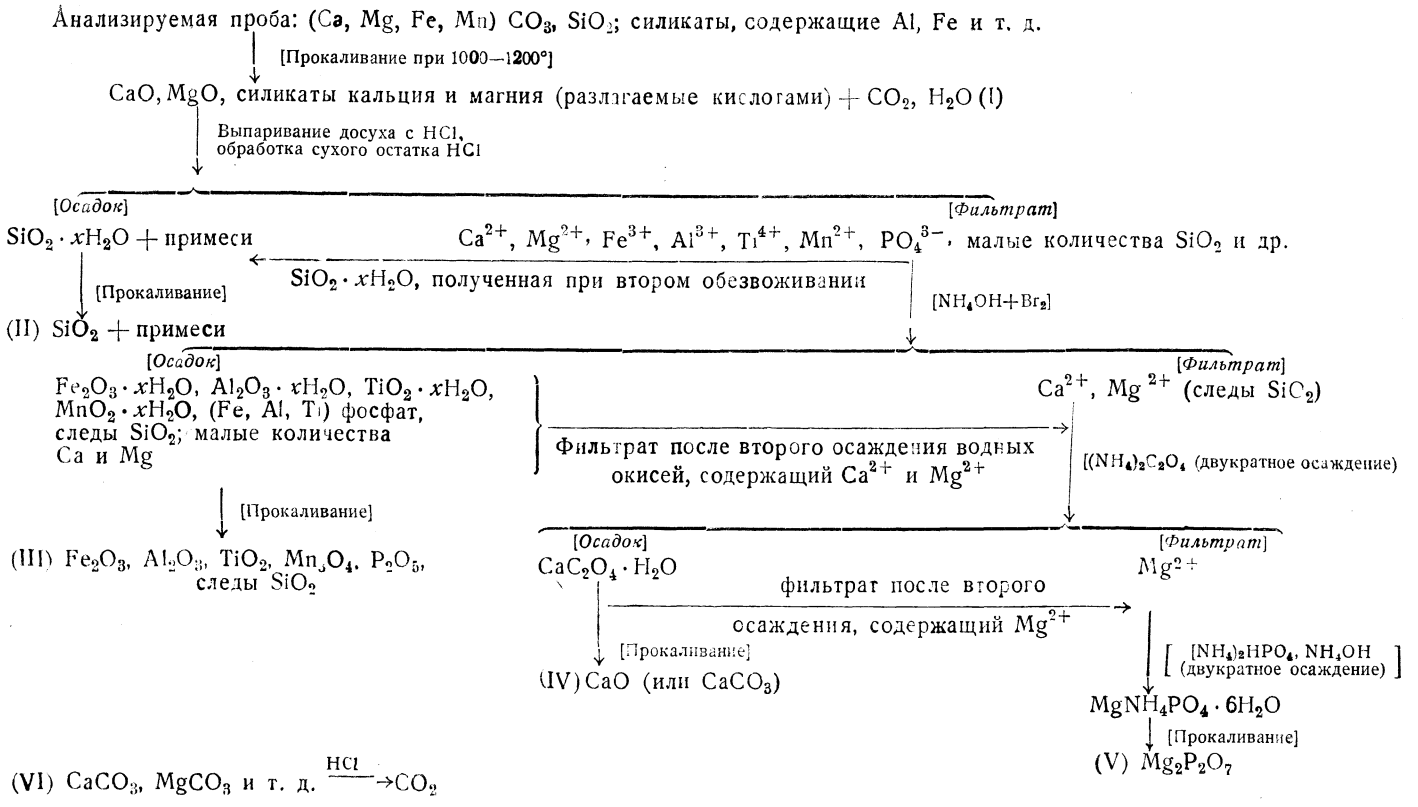
## I. Потеря при прокаливании

При нагревании до 1000—1100° известняк теряет всю содержащуюся в нем влагу и всю $CO_2$. Если известняк содержит органические вещества, то они окислятся при прокаливании и также улетучатся. С другой стороны, прокаливание может вызвать в то же время и реакции, приводящие к увеличению веса исходного вещества (например, окисление сульфидов до сульфатов, окисление двухвалентного железа и марганца и др.). При более высоких температурах ($>1200°$) начнется разложение сульфатов с выделением $SO_3$ и улетучивание щелочей. Потеря при прокаливании дает приблизительное содержание в пробе $CO_2$ (и воды).

*Ход анализа.* Навеску воздушно-сухой пробы в 0,5 *г* помещают в тигель (фарфоровый или лучше платиновый), с крышкой, и высушивают при 110° в течение часа. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Потеря в весе показывает содержание гигроскопической влаги. Затем тигель с содержимым переносят в электрическую муфельную печь, температура которой регулируется в пределах 1000—1100°, или на горелку Мекера. Нагревание вначале должно быть медленным, чтобы не произошли механические потери вещества от выделения сразу очень большого количества $CO_2$. Прокаливание продолжают в течение $^1/_2$—1 час., после чего тигель охлаждают и взвешивают.

[1] Методы полного и точного анализа карбонатных горных пород для научных целей приведены в книге: В. Гиллебранд и Г. Лендель, loc. cit., стр. 871.

*Схема краткого технического анализа известняков*



Затем прокаливают повторно (каждый раз по полчаса) до достижения постоянного веса. Не следует забывать, что прокаленный остаток всегда гигроскопичен. Потерю от прокаливания вычисляют в процентах от навески.

## II. Кремнекислота

После прокаливания, описанного в I, проба находится в состоянии, пригодном для определения в ней кремнекислоты. Если анализируемое вещество вначале содержало силикаты, не разлагаемые кислотами, то при прокаливании пробы эти силикаты, реагируя с CaO и MgO, должны превратиться в силикаты кальция и магния, разлагаемые кислотами. Прокаленный остаток обрабатывают избытком соляной кислоты и раствор выпаривают досуха для обезвоживания кремнекислоты и превращения ее в нерастворимую форму, как это описано в гл. XXV. Если содержание кремнекислоты (определяемое приблизительно по размерам остатка) будет не очень мало, то фильтрат после отделения кремнекислоты надо снова выпарить досуха и обезводить остаток, чтобы выделить из него еще небольшое количество кремнекислоты, перешедшее в фильтрат при первом отделении. Как указано в гл. XXV, малые количества кремнекислоты остаются в растворе даже после двух выпариваний, но в техническом анализе известняков этими следами вполне можно пренебречь. Когда оставшуюся в растворе после двух выпариваний кремнекислоту не извлекают, как в данном случае, то не следует вводить и поправки на примеси, содержащиеся в выделенной кремнекислоте, путем обработки последней HF (стр. 421), так как эти две ошибки, будучи противоположными по знаку, до некоторой степени компенсируют друг друга [1].

*Ход анализа.* Остаток, полученный после прокаливания (см. I), переносят из тигля в небольшую фарфоровую чашку или кастрюлю, покрывают последнюю часовым стеклом и приливают (через носик чашки) 5 *мл* воды. Оставшиеся в тигле частицы прокаленного остатка растворяют в нескольких каплях разбавленной соляной кислоты и переносят раствор в чашку. Затем прибавляют в чашку 5 *мл* концентрированной соляной кислоты и ускоряют растворение остатка, раздавливая комочки его стеклянной палочкой. Выпарив раствор на паровой бане досуха, нагревают сухой остаток ½—1 час при 100—110°. Остаток обливают 5 *мл* концентрированной соляной кислоты и дают постоять 2—3 мин. Затем прибавляют 25 *мл* воды и нагревают 5—10 мин.

[1] В связи с этим интересны следующие данные, приводимые В. Гиллебрандом и Г. Ленделем (loc. cit., стр. 897). В глинистом известняке, содержавшем только 18,08% $SiO_2$, выделяя кремнекислоту выпариванием только один раз и не вводя поправки на примеси, нашли 17,80% $SiO_2$. При обработке остатка плавиковой кислотой получили 17,71% $SiO_2$ и наконец, при введении поправки на кремнекислоту, захваченную осадком водных окисей, выделенных аммиаком, получили 17,90% (* При точной работе, следовательно, надо всегда производить двухкратное выпаривание и обезвоживание остатка *).

на паровой бане для переведения в раствор всех растворимых солей, раздавливая при этом комочки остатка стеклянной палочкой. Нерастворившуюся кремнекислоту отфильтровывают через беззольный фильтр и тщательно промывают сначала разбавленной (1 : 100) соляной кислотой, а затем 1—2 раза водой для удаления большей части HCl. Фильтрат вместе с промывными водами выпаривают досуха в той же чашке или кастрюле, в которой производилось первое выпаривание, нагревают сухой остаток при 100—110° и обрабатывают его сначала HCl, потом водой, как в первый раз, применяя однако меньшие количества соляной кислоты и воды. Выделенную таким образом вторую порцию кремнекислоты отфильтровывают через новый маленький фильтр и промывают, как раньше, сначала разбавленной (1 : 100) соляной кислотой, потом 1—2 раза водой. Фильтрат с промывными водами сохраняют для определения III. Оба фильтра с остатками кремнекислоты переносят во взвешенный тигель, прокаливают до $SiO_2$ на горелке Мекера (стр. 425), охлаждают и взвешивают. Найденный вес перечисляют на процентное содержание $SiO_2$ в навеске.

Примечания: 1. Если известняк очень нечист, т. е. содержит в себе большое количество силикатов, поступают следующим образом: навеску тонко измельченной пробы смешивают в платиновом тигле с вдвое меньшим по весу количеством безводного карбоната натрия, смесь сильно прокаливают, затем обрабатывают избытком соляной кислоты и продолжают анализ, как описано выше.

2. При обезвоживании кремнекислоты лучше пользоваться хлорной кислотой (если таковая имеется вместо соляной кислоты [1]).

### III. Сумма окислов ($Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, $TiO_2$, $Mn_3O_4$ и $P_2O_5$)

Прибавляя небольшой избыток аммиака к фильтрату после отделения кремнекислоты, получают осадок водных окисей $Fe^{III}$, Al и Ti, содержащий фосфор в виде фосфатов этих металлов. Для количественного выделения марганца в осадок вместе с этими элементами надо прибавить окислитель (например, бром, персульфат аммония или перекись водорода), окисляющий марганец до четырехвалентного, в виде которого он осаждается аммиаком в форме водной двуокиси марганца $MnO_2 \cdot xH_2O$. Применение персульфата аммония для окисления марганца вызывает возражения, так как введенные в раствор сульфат-ионы могут привести в дальнейшем к соосаждению сульфата кальция вместе с осадком оксалата кальция. Бромная вода в качестве окислителя свободна от этого недостатка, но количественное осаждение ею марганца несколько затруднительно.

Окисление марганца производят в слабом аммиачном растворе, бром же реагирует с ионами аммония в слабокислой и щелочной среде по уравнению

$$2NH_4^+ + 3Br_2 \rightarrow 8H^+ + N_2 + 6Br^-$$

[1] F. Fish, F. Taylor, J. Ch. Educ. **10**, 246 (1933).

Прибавляемый избыток брома быстро таким образом восстанавливается, и вследствие этого окисление и осаждение марганца может быть не полным.

Для малых количеств марганца, обычно находящихся в известняках, применение брома приводит к достаточно удовлетворительным результатам [1].

При осаждении следует избегать большого избытка аммиака, так как в его присутствии алюминий будет осажден не полностью (стр. 338). Гидроокиси магния и кальция в небольших количествах соосаждаются вместе с осадком водных окисей (стр. 335). Может выпасть в осадок также и $CaCO_3$ в результате реакции между ионами $Ca^{2+}$ и карбонатом аммония, образовавшимся в аммиачном растворе при стоянии его на воздухе или присутствовавшем в примененном для осаждения реактиве — растворе аммиака. По всем этим причинам выделенный аммиаком осадок надо растворить в соляной кислоте и осаждение повторить.

Фильтраты, полученные при обоих осаждениях, соединяют для определения в них кальция и магния.

Кремнекислота, оставшаяся в растворе после выделения главной ее массы выпариванием и обезвоживанием сухого остатка (II), будет также частично осаждена аммиаком вместе с водными окисями. С другой стороны, главный осадок кремнекислоты будет содержать в себе небольшие количества железа и титана, которые, таким образом, останутся не определенными (при применении данного сокращенного хода анализа); ошибка эта, однако, очень мала.

*Ход анализа.* Фильтрат после определения II, объемом 150—200 *мл,* нагревают почти до кипения, медленно прибавляют чистый концентрированный раствор аммиака до появления слабого осадка и затем 5 *мл* свежеприготовленной насыщенной бромной воды. После этого приливают по каплям и при перемешивании раствор аммиака, пока лакмусовая бумага не обнаружит присутствия небольшого избытка последнего. Жидкости дают постоять, не нагревая ее, 5 или 10 мин., а затем фильтруют через небольшой беззольный фильтр (красная лента). Осадок промывают три или четыре раза горячим 1%-ным раствором $NH_4Cl$. Фильтрат проверяют на полноту осаждения, прибавляя к нему немного раствора аммиака. Промытый осадок растворяют на фильтре примерно в 10 *мл* горячей разбавленной (1 : 1) HCl, собирая раствор в тот стакан, где происходило осаждение. Фильтр промывают сначала соляной кислотой, потом тщательно водой и сохраняют. Полученный раствор разбавляют до 75 *мл* и осаждают водные окиси как раньше, снова добавляя 5 *мл*

[1] Хольт и Гарвуд [E. Holt, H. Harwood, Mineral Mag. **21**, 318 (1928)] исследовали применение персульфата аммония, перекиси водорода, хлора и брома для окисления марганца при анализе горных пород и пришли к выводу, что бром больше всех других окислителей подходит для этой цели.

бромной воды. Осадок отфильтровывают через фильтр, который применялся при первом осаждении, собирая фильтрат в стакан, содержащий фильтрат от первого осаждения; осадок тщательно промывают 1%-ным раствором $NH_4Cl$. Влажный фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель, обугливают фильтр, озоляют его при низкой температуре, затем сильно прокаливают (стр. 336), охлаждают тигель и взвешивают. В заключение вычисляют процентное содержание суммы окисей («$R_2O_3$») в пробе [1].

## IV. Кальций

Фильтрат после осаждения аммиаком водных окисей содержит в себе полностью кальций, магний и небольшие количества натрия и калия, какие присутствовали в пробе. Для точного определения кальция в известняках, особенно в доломитовых, необходимо двукратное его осаждение в виде оксалата кальция (стр. 769). Но иногда можно получить достаточно удовлетворительные для практических целей результаты и одним осаждением, если производить его в условиях, рекомендованных нами в гл. XXI.

*Ход анализа.* Фильтрат и промывные воды после определения III концентрируют до 200—250 *мл,* предварительно подкислив их соляной кислотой, и продолжают дальше, как указано на стр. 769.

Найденный результат пересчитывают на процентное содержание CaO в пробе.

## V. Магний

Фильтрат после осаждения кальция содержит много аммонийных солей и среди них наиболее мешающую определению магния — $(NH_4)_2C_2O_4$. Поэтому при точной работе необходимо разрушение этих солей перед осаждением магния в виде $MgNH_4PO_4$. Удобнее всего производить разложение аммонийных солей окислением их в горячем растворе $HNO_3$ в присутствии хлоридов. Оксалат-ионы при этом окислятся до двуокиси углерода и воды, а ионы аммония до воды, закиси азота и свободного азота.

*Ход анализа.* К соединенным фильтратам и промывным водам после определения IV прибавляют 75 *мл* концентрированной $HNO_3$ и выпаривают на паровой бане досуха. Сухой остаток (соли магния) должен быть очень незначительным. К нему прибавляют 2 *мл* концентрированной соляной кислоты и 25 *мл* воды, нагревают несколько минут и, если остается нерастворимый остаток кремнекислоты, отфильтровывают его через малень-

[1] При желании можно исследовать прокаленный остаток по указаниям, данным на стр. 372 и дальше. В этом случае надо выделить примеси окисей и металлов из прокаленной $SiO_2$ и присоединить их к главной массе окисей, как описано на стр. 376.

кий фильтр. Фильтр тщательно промывают и определяют затем магний в фильтрате, как описано на стр. 387.

Найденный результат пересчитывают на процентное содержание MgO в пробе.

**Другой метод разложения известняков для определения в них кальция и магния.** Если в известняке надо определить только Ca и Mg, можно применить другой метод разложения, без предварительного прокаливания пробы.

В отличие от первого метода здесь неразлагаемые кислотами силикаты кальция и магния не перейдут в растворимую форму и полностью останутся в так называемом «нерастворимом остатке» вместе с кремнекислотой. Соответственно этому результаты для CaO и MgO окажутся несколько пониженными.

Навеску в 0,5 *г* тонко измельченной пробы помещают в фарфоровую кастрюлю (или чашку) емкостью 200 *мл*, обливают 5 *мл* воды, покрывают часовым стеклом и затем осторожно маленькими порциями через носик чашки вливают 10 *мл* разбавленной (1 : 1) HCl. Раствор выпаривают на паровой бане досуха и нагревают сухой остаток в течение получаса при 100—110°. Затем приливают 25 *мл* разбавленной (1 : 2) HCl и нагревают, перемешивая раствор, на паровой бане в течение 10 мин. Остаток отфильтровывают через бумажный фильтр, тщательно промывают разбавленной (1 : 100) HCl, сжигают, прокаливают и взвешивают. Так получают процент «нерастворимого остатка» в пробе.

Фильтрат с промывными водами нагревают почти до кипения, прибавляют 5 *мл* насыщенной бромной воды и затем очень небольшой избыток аммиака (см. стр. 397). Дают осадку осесть на дно в течение нескольких минут и фильтруют. Фильтр с осадком промывают несколько раз горячим 1%-ным раствором $NH_4Cl$, собирая промывные воды в стакан, в котором находится фильтрат. Затем подставляют под воронку стакан, в котором производилось осаждение, и обливают осадок на фильтре небольшим объемом горячей разбавленной соляной кислоты. По растворении осадка тщательно промывают фильтр горячей водой.

Осадив вторично водные окиси, как раньше, — добавлением бромной воды и $NH_4OH$, отфильтровывают их через тот же фильтр, который применялся в первый раз, и промывают раствором $NH_4Cl$. Соединяют фильтраты и промывные воды и продолжают, как описано в IV.

## VI. Двуокись углерода

$CO_2$ в известняке определяют обработкой пробы разбавленной соляной или хлорной кислотой в соответствующем приборе и 1) нахождением потери в весе пробы вследствие выделения из нее $CO_2$ (косвенный метод) или 2) поглощением выделяющегося $CO_2$ подходящим поглотителем и определением увеличения в весе этого поглотителя (прямой метод).

Первый метод дает удовлетворительные результаты при применении к образцам, содержащим относительно большое количество $CO_2$. Им пользуются часто, так как это очень быстрый и простой метод.

Второй метод дает более точные результаты, но требует более сложного прибора.

**1. Косвенный метод.** Косвенное определение $CO_2$ производят в небольшом компактном приборчике алкалиметре (рис. 72).

В алкалиметр помещают навеску пробы и кислоту, затем его взвешивают, дают кислоте реагировать с карбонатами и после удаления всей $CO_2$ снова взвешивают алкалиметр. Выделяю-

щаяся $CO_2$ будет конечно насыщена водяным паром, поэтому ее пропускают сначала через высушивающее вещество удерживающее влагу, и только потом выпускают на воздух. Для полного удаления всей $CO_2$ из раствора и различных частей прибора через последний пропускают ток сухого воздуха.

*Ход анализа.* Сначала внимательно осматривают алкалиметр: он должен быть совершенно чистым и сухим как внутри, так и снаружи. Затем кладут на дно трубки *1* (рис. 72) слой ваты и наполняют трубку на $^3/_4$ каким-либо из перхлоратных сушителей (безводный $Mg(ClO_4)_2$, тригидрат $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ или $Ba(ClO_4)_2$), безводным сульфатом кальция или в крайнем случае гранулированным хлоридом кальция [1]. Высушивающее вещество покрывают новым слоем ваты, следя за тем, чтобы на стенках трубки над ватой не было частиц этого вещества; после этого трубку закрывают крышкой, на которую надевают резиновую трубку со вставленной в нее стеклянной палочкой (*6*).

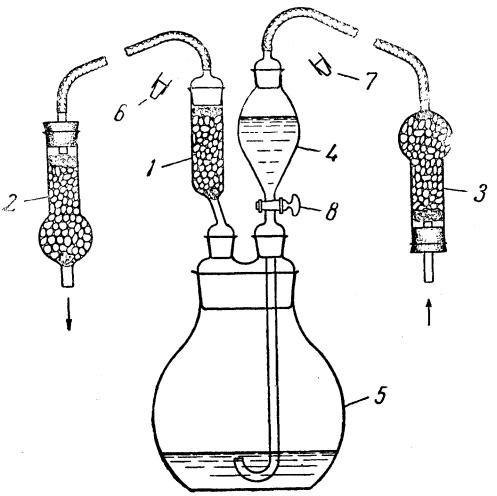


Рис. 72. Алкалиметр для косвенного определения $CO_2$.

Две хлоркальцевые трубки *2* и *3*, снабженные хорошо пригнанными резиновыми пробками, имеющими каждая одно отверстие в центре, наполняют тем же сушителем, что и в трубке *1*, помещая его между двумя слоями ваты. Эти трубки, когда их не употребляют, должны быть закрыты кусочками резиновой трубки с вставленными в них стеклянными палочками. Затем наливают в воронку *4* на две трети ее объема [2] 4 *N* хлорную кислоту или (что менее жела-

[1] Продажный безводный $CaCl_2$ всегда содержит в себе небольшие количества $Ca(OH)_2$. Присутствие последней весьма нежелательно, если $CaCl_2$ служит для высушивания $CO_2$. Поэтому перед употреблением такого хлорида кальция его надо насытить $CO_2$, для чего его оставляют в атмосфере $CO_2$ на ночь, а затем удаляют последнюю, пропуская сухой воздух. Такая обработка не гарантирует однако полного превращения гидроокиси кальция в карбонат и при пользовании полученным реактивом все же может произойти поглощение им $CO_2$ во время высушивания газа. По этой причине особенно следует рекомендовать применение перхлоратных сушителей.

[2] Лучше вычислить требуемый для реакции с навеской пробы объем кислоты и прибавить избыток в 50%.

тельно) 4 *N* соляную кислоту. Кран должен быть плотно закрыт, чтобы кислота не могла попасть в колбу *5*.

Когда прибор будет готов, отвешивают 1,5 *г* измельченной пробы, переносят навеску в колбу, смачивают несколькими миллилитрами воды, вставляют верхнюю часть прибора с крышками и трубками *6* и *7*, ставят на чашку весов и взвешивают, поместив на другую чашку весов такой же алкалиметр в качестве тары (стр. 000). Алкалиметр должен иметь комнатную температуру (не следует долго держать его в руках) и внешняя поверхность его должна быть совершенно чистой и сухой. Лучше всего дать прибору постоять полчаса перед взвешиванием у шкафчика весов. Перед самым взвешиванием надо на мгновение вынуть пробку (стеклянную палочку), чтобы уравновесить давление внутри прибора с внешним давлением.

К взвешенному прибору присоединяют с помощью коротких резиновых трубочек хлоркальциевые трубки *2* и *3* и открывают кран *8* так, чтобы кислота стекала по каплям в колбу, вызывая не слишком бурное выделение углекислого газа. Дают прибору постоять в течение 15 мин. при комнатной температуре или до прекращения выделения пузырьков $CO_2$. Тогда пропускают через прибор слабый ток воздуха в направлении, указанном стрелками на рис. 72, и нагревают его до 80—90°, но не до кипения жидкости. Затем удаляют пламя и продолжают пропускать через прибор воздух со скоростью 2—3 пузырька в секунду до полного охлаждения прибора. Отъединив хлоркальциевые трубки, вставляют вместо них стеклянные палочки, помещают алкалиметр вблизи весов (обтерев его, если нужно, чистой тряпочкой) и оставляют на полчаса. Затем снова взвешивают, как раньше, с тарой на противоположной чашке весов. Перед взвешиванием на мгновение вынимают палочку *6* для уравнения давления внутри и вне прибора. По уменьшению в весе прибора рассчитывают процентное содержание $CO_2$ в навеске.

2. **Прямой метод.** В прямом методе определения $CO_2$ о содержании последней судят по увеличению в весе поглотителя для $CO_2$. Для этого необходимо: 1) чтобы $CO_2$ была полностью выделена из навески пробы и поглощена поглотителем, 2) чтобы поглотитель не мог поглощать других газов помимо $CO_2$ и 3) чтобы применяемое для поглощения $CO_2$ вещество не присоединяло к себе и не теряло влагу во время поглощения.

*Прибор.* В учебных лабораториях можно пользоваться прибором, показанным на рис. 73 [1].

Разложение навески производят в конической колбе *1* (рис. 73) емкостью 200—250 *мл*. Колба снабжена резиновой пробкой с двумя отверстиями: в одно вставлена капельная во-

[1] Несколько лучший прибор, в котором трубки соединены при помощи ртутных затворов, а U-образные поглотители заменены приборчиками Вессона; описан в книге Гиллебранда и Ленделя, loc. cit. стр. 664.

ронка *2*, в другое небольшой холодильник *3*. Верхнее отверстие капельной воронки закрыто пробкой с вставленной в нее хлоркальциевой трубкой *4*, наполненной аскаритом (натронным асбестом). Аскарит в трубке должен находиться между двумя слоями ваты. Трубка капельной воронки доходит почти до дна колбы и конец ее согнут кверху, чтобы в нее не могла попасть выделяющаяся $CO_2$. Верхний конец холодильника соединен с очистителями посредством короткой резиновой трубки. При этом соединении, как и во всех других подобных случаях, концы соединяемых стеклянных трубок должна прикасаться друг

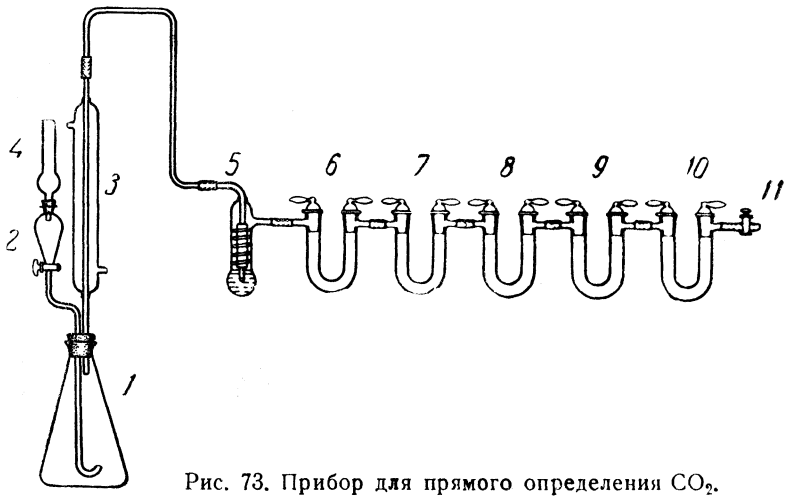



Рис. 73. Прибор для прямого определения $CO_2$.

к другу. Промывалка *5* содержит концентрированную $H_2SO_4$, служащую для поглощения большей части водяных паров. U-образную трубку *6* наполняют кусочками пемзы, пропитанной безводным сульфатом меди [1], удерживающим $H_2S$ и HCl. U-образная трубка *7* содержит безводный перхлорат магния или тригидрат перхлората магния [2]. В этой трубке происходит поглощение последних следов водяного пара. U-образные трубки *8* и *9* служат для поглощения $CO_2$. Каждая из них на две трети наполнена аскаритом [3], а на одну треть — перхлоратом магния [4] [$Mg(ClO_4)_2$ или $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$], как показано на рис. 74. (В трубках *8* и *9* следует всегда помещать то же высушивающее вещество, что и в трубке *7*).

---

[1] Для приготовления этого реактива измельчают пемзу до зерен размером в пшеничное зерно и погружают в насыщенный раствор $CuSO_4$. Затем вынимают и высушивают при 150—180°. Сохранять надо в склянке с плотно закрытой пробкой.

[2] * При отсутствии этих реактивов можно пользоваться фосфорным ангидридом, поместив последний вместо перхлората магния также и в поглотительные трубки *8* и *9* *.

[3] При отсутствии аскарита его заменяют натронной известью.

[4] * См. сноску на стр. 202*.

Аскарит поглощает $CO_2$, выделяя влагу, которая удерживается высушивающим веществом, находящимся в той же трубке.

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

Применение двух поглотительных трубок обеспечивает полноту захвата $CO_2$. Кроме того, заметное увеличение в весе второй трубки указывает на необходимость смены аскарита в первой трубке. Последняя трубка *10* содержит также перхлорат магния (безводный или тригидрат) вместе с аскаритом и служит для защиты поглотительных трубок *8* и *9* от влаги и $CO_2$. На последнюю U-образную трубку надета резиновая трубка с винтовым зажимом *11*. Эта трубка соединена с аспиратором или с отсасывающей установкой. Все U-образные трубки надеты на горизонтальный железный прут при помощи медной или латунной проволоки.

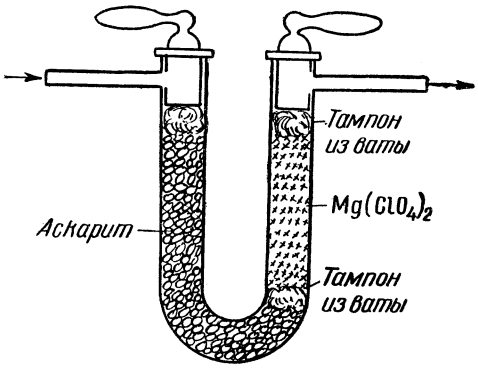


Рис. 74. Трубка для поглощения $CO_2$.

*Ход анализа.* Собранный прибор сначала проверяют на герметичность. Для этого наливают в колбу *1* воду так, чтобы она покрыла нижний конец трубки капельной воронки, вставляют пробку и затем плотно закупоривают хлоркальциевую трубку *4* резиновой пробкой. Включив отсасывание, постепенно открывают зажим *11,* до тех пор, пока воздух не будет проходить через промывалку *5* со скоростью одного пузырька в секунду, и оставляют зажим открытым до исчезновения пузырьков (которое должно наступить, если прибор герметичен, не пропускает воздуха). Затем плотно завинчивают зажим *11* и оставляют прибор (давление внутри которого должно быть несколько разреженным) на 5 мин. После этого закрывают кран *2,* вынимают пробку и, открывая постепенно кран *2,* наблюдают, происходит ли всасывание воздуха, что обнаруживается по появлению пузырьков в *1*. Если всасывание произойдет, то следовательно разрежение внутри прибора сохранилось в течение указанных 5 мин. В этом случае можно считать что прибор достаточно герметичен. В противоположном случае тщательно проверяют все места соединений, замечают негодные резиновые трубки, обвертывают их у стекла проволокой и снова проверяют герметичность прибора [1].

[1] При очень точной работе проверяют прибор, производя в нем определение $CO_2$ в пробе с известным содержанием последнего (например, в навеске стандартного безводного $Na_2CO_3$, см. стр. 564).

Если прибор оказался герметичным, то пропускают через него воздух 15 мин. со скоростью 2 пузырьков в секунду, затем закрывают краны в поглотительных трубках *8* и *9*, отъединяют их от прибора и взвешивают каждую из них, поместив подобную же трубку на противоположную чашку весов в качестве тары. Перед взвешиванием трубкам дают постоять полчаса вблизи шкафчика весов и затем открывают в них на момент краны для уравнения давления. Взвешенные трубки снова включают в поглотительную цепь, повторяют пропускание воздуха через прибор еще 15 мин. и снова взвешивают; так продолжают поступать до получения постоянного веса в пределах $\pm 0{,}5$ *мг*.

Отвесив 1—1,5 *г* пробы, помещают навеску в колбу *1*, приливают 50 *мл* воды или такое ее количество, чтобы она покрыла нижний согнутый конец трубки капельной воронки, выключают из прибора поглотительные трубки и трубку *10*, соединяют *3* с отсасывающей установкой и пропускают 5 мин. через прибор слабый ток воздуха для удаления из него $CO_2$, который мог попасть в прибор во время всыпания навески в колбу *1*. Затем отъединяют отсасывание и присоединяют поглотительные трубки. Наливают в воронку *2* 50 *мл* HCl (1 : 1), вставляют хлоркальциевую трубку *4*, наполненную аскаритом, и дают кислоте по каплям стекать в колбу так, чтобы выделяющийся $CO_2$ проходил через *5* со скоростью около 3 пузырьков в секунду. Когда вся кислота перейдет в колбу *1* и выделение газа замедлится, закрывают кран *2*, пускают воду в холодильник *3* и медленно нагревают содержимое колбы до кипения. Присоединив поглотительную цепь к отсасывающей установке, открывают кран *2* и регулируют зажим *11* так, чтобы газ проходил сквозь прибор со скоростью около 2 пузырьков в секунду. Слабое кипячение продолжают несколько минут, затем постепенно уменьшают нагревание и, наконец, совсем убирают горелку. В то же время так регулируют отсасывание, чтобы воздух (не содержащий $CO_2$) все время проходил через прибор. Пропускание воздуха продолжают после прекращения нагревания еще 20—30 мин. Затем отъединяют поглотительные трубки, закрыв в них краны, и взвешивают, как раньше. Определение повторяют еще один или несколько раз, пока результаты определений не будут совпадать друг с другом в пределах допустимых отклонений. Рассчитывают содержание $CO_2$ в пробе.

### *ЗАДАЧИ*

1. Принимая, что проба исследуемого вещества состоит исключительно из $CaCO_3$, вычислите:
   а) Объем 4*N* HCl, требуемой для удаления всей $CO_2$ из навески в 1 *г*.
   б) Объем выделенной (см. п. а.) $CO_2$, измеренный при 21° С и давлении в 745 *мм* рт. ст.
   в) Объем раствора оксалата аммония, содержащего 4,0 *г* $(NH_4)_2C_2O \cdot H_2O$ в 100 *мл* раствора, требуемый для осаждения Ca из навески пробы в 1 *г*.
   *Отв.*: а) 5,00 *мл*; б) 246,0 *мл*; в) 35,5 *мл*.

2. Вещество, состоящее только из карбонатов $CaCO_3$ и $MgCO_3$, содержит 20,0% Ca. Вычислите, сколько процентов в нем магния.
   *Отв.*: 14,41%.
3. Навеска в 0,6033 *г* воздушно-сухого известняка, содержащего ничтожно малые количества $SiO_2$, Fe и Al и т. п., теряет в весе 0,0022 *г* при нагревании ее до 110° и затем еще 0,2710 *г* при сильном прокаливании. Вычислите приблизительное молярное отношение магния к кальцию в этом известняке. Объясните, почему найденный результат будет только приблизительно точным.
   Отв.: 0,20.
4. Смесь, состоящая только из $CaCO_3$, $MgCO_3$ и $CaSO_4$, содержит 25,0% $CO_2$ и 27,0% Ca. Вычислите процентное содержание в пробе $CaCO_3$, $MgCO_3$ и $CaSO_4$.
   Отв.: 32,94% Ca; 20,16% $MgCO_3$; 46,90% $CaSO_4$.
5. Рассчитайте формулу минерала, имеющего следующий процентный состав: 30,40% CaO; 14,66% MgO; 9,30% FeO; 45,60% $CO_2$. Железо и магний надо считать вместе, так как они изоморфно замещают друг друга.

ГЛАВА XXIV

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

## Сущность метода

При отсутствии мешающих элементов фосфор (находящийся в растворе в форме ортофосфата) осаждается в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ добавлением хлорида магния и хлорида аммония к аммиачному раствору пробы:

$$PO_4^{3-} + NH_4^+ + Mg^{2+} + 6H_2O \xrightarrow[\text{аммиачный раствор}]{} MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O.$$

Осадок прокаливают до образования пирофосфата магния и взвешивают:

$$2(MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O) \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + 13H_2O.$$

Если анализируемый раствор содержит мешающие элементы, которые могут выпасть в осадок в виде фосфатов, например, кальций, железо и т. п., то можно поступить одним из следующих двух способов:

1. Осадить $MgNH_4PO_4$ в присутствии большого количества цитрата аммония, который препятствует осаждению фосфатов кальция и других металлов. Этот метод применяется при анализе материалов с высоким содержанием фосфора (фосфатных горных пород).

2. Сначала отделить фосфор от мешающих элементов осаждением его в виде фосфоромолибдата аммония в кислой среде, затем растворить осадок в аммиаке и из полученного раствора осадить $MgNH_4PO_4$. Этот метод применяют при анализе материалов с малым содержанием фосфора.

## Растворение пробы

Вещества, разлагаемые кислотами, обрабатывают азотной кислотой. Других минеральных кислот стараются избегать, так как они мешают последующему осаждению фосфоромолибдата аммония. Если применение этих кислот необходимо для полного разложения пробы, то берут их возможно меньше и избыток удаляют выпариванием [1].

[1] Серную кислоту нельзя удалить выпариванием, так как при требуемой для этого высокой температуре теряется фосфор.

Вещества, не разлагаемые кислотами, обрабатывают плавиковой кислотой (стр. 790) или сплавляют с карбонатом натрия. В последнем случае при выщелачивании сплава водой фосфор переходит в водную вытяжку. Кремневую кислоту удаляют затем, как обычно, выпариванием и обезвоживанием сухого остатка (стр. 418). Если исследуемый материал содержит титан, олово и другие металлы, образующие мало растворимые в кислотах фосфаты, то эти фосфаты при разложении пробы кислотами могут частично остаться с кремнекислотой. В таких случаях надо принимать особые меры для извлечения фосфора из остатка [1].

### Осаждение фосфоромолибдата аммония

При добавлении азотнокислого раствора молибдата аммония к раствору, содержащему фосфат-ионы, образуется желтый осадок фосфоромолибдата аммония, состав которого приблизительно определяется формулой: $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$. Состав этого осадка зависит от нескольких факторов: от состава применяемого реактива, от присутствия в растворе других веществ и особенно от температуры раствора во время осаждения. Если осаждение происходит при температуре ниже 50°, то состав осадка очень близок к данной выше формуле. При обычном весовом методе определения фосфора, когда осадок растворяют и затем вновь осаждают фосфор в виде $MgNH_4PO_4$, состав первого желтого осадка большого значения не имеет; нужно только, чтобы весь фосфор был осажден. При применении других методов определения фосфора, особенно объемного метода (стр. 746), необходимо, чтобы состав осадка точно отвечал указанной формуле, по крайней мере отношение $PO_4 : MoO_3$ в осадке должно быть точно равно 1 : 12, так как на этом отношении основаны все расчеты результатов анализа. В этом случае при осаждении надо строго соблюдать условия, при которых выделяющийся осадок имеет указанный состав.

Осаждение фосфоромолибдата аммония производят в азотнокислом растворе, избегая по возможности присутствия соляной и серной кислот, так как эти кислоты увеличивают растворимость осадка.

Раствор должен содержать во время осаждения довольно большое количество (5—15%) нитрата аммония. Эта соль ускоряет осаждение и уменьшает растворимость осадка (действие общего иона). При концентрациях нитрата аммония, превышающих 15%, растворимость осадка вновь возрастает. Для полноты осаждения нужен большой избыток молибдата аммония; обычно он должен по крайней мере в 10 раз превышать теоретически требуемое количество, а при наличии мешающих веществ, замедляющих осаждение, необходим 100-кратный избыток. В горячих

[1] Мы не можем здесь входить в подробности применяемых в таких случаях методов. См. Гиллебранд, Лендель, loc. cit., стр. 600.

растворах осаждение происходит значительно быстрее, чем в холодных, и образующийся осадок легче отфильтровать. С другой стороны, осадки, полученные при температурах выше 50°, всегда содержат больше молибденовой кислоты, чем это требуется по данной выше формуле. В горячих растворах весь фосфор осаждается примерно за полчаса (если раствор перемешивается и если он не содержит мешающих веществ), но все же лучше оставлять раствор после осаждения (при комнатной температуре) на ночь. При комнатной температуре осаждение полностью заканчивается через 10 час. Фосфор всегда осаждают при нагревании, если в растворе нет веществ, которые могут выпасть в осадок в этих условиях. Промывать осадок надо раствором электролита, так как чистая вода его пептизирует и при промывке чистой водой осадок проходит сквозь фильтр. Если осадок фосфоромолибдата аммония должен быть затем превращен в фосфат магния и аммония, то первый осадок промывают разбавленным раствором $NH_4NO_3$. Если же осадок после промывания нужно титровать (стр. 746), то для промывания пользуются раствором $KNO_3$.

В табл. 47 приведен список веществ, обычно мешающих осаждению фосфоромолибдата аммония и методы, пользуясь которыми можно ослабить или уничтожить действие этих веществ.

Молибденовый реактив может извлечь некоторое количество кремнекислоты из стекла посуды, в которой его хранят. Такой реактив даст осадок фосфоромолибдата аммония, загрязненный силикомолибдатом аммония. В этом загрязненном осадке отношение Mo : P будет больше 12, и, следовательно, при окончании анализа объемным методом получатся повышенные разультаты [1].

### Осаждение фосфата магния и аммония при определении фосфора

Ошибки, которые могут быть сделаны при определении магния осаждением его в виде фосфата магния и аммония, были уже разобраны (стр. 381). С подобными же ошибками мы встречаемся и при осаждении фосфора, но следует помнить, что в этом случае условия осаждения другие, так как осаждение происходит в обратном порядке. Было найдено, что если магнезиальную смесь прибавляют очень медленно к аммиачному раствору фосфора, то результаты определения фосфора получаются пониженными, повидимому вследствие образования осадка, загрязненного соосажденным фосфатом аммония. При быстром добавлении реактива соосаждается $Mg_3(PO_4)_2$ и результаты получаются повышенными или (вследствие компенсации двух противоположных по знаку ошибок) почти правильными. Если к кислому раствору фосфата, содержащему неопределенный избыток магнезиальной смеси, прибавить аммиака до щелочной реакции, то и тогда получается осадок, также не вполне соответствующий формуле, так как раствор во время осаждения содержал слишком большое

[1] N. Birnbaum, G. Walden, J. Am. Ch. Soc., **60**, 66 (1938).

Таблица 47. *Вещества, мешающие осаждению фосфора в виде фосфоромолибдата аммония*[1]

| Вещество (или вещества) | Влияние его (их) присутствия на осаждение | Методы борьбы с мешающим влиянием этого вещества (этих веществ) |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ и HCl; соли этих кислот | Замедляют осаждение и увеличивают растворимость осадка, если присутствуют в больших количествах. Слишком большое количество $HNO_3$ также увеличивает растворимость осадка и способствует осаждению $MoO_3$ | Следует избегать введения этих веществ при подготовке пробы к анализу. При небольшом количестве таких веществ в растворе их мешающее действие не очень велико. Его можно преодолеть, добавляя больший избыток молибдата аммония и увеличивая время между осаждением и фильтрованием. При рядовых определениях фосфора допустимо содержание соляной кислоты до 10% по объему и серной кислоты до 5% |
| HF и фториды | Замедляют осаждение и увеличивают растворимость осадка | Если эти вещества необходимы при разложении пробы, их удаляют затем выпариванием с азотной кислотой. Малые количества этих веществ можно связать добавлением борной кислоты, которая образует с ними безвредную фтороборную кислоту |
| As | Образует осадок арсеномолибдата и замедляет осаждение фосфоромолибдата | As можно удалить осаждением сероводородом из сильно кислого солянокислого раствора или отогнать его в виде $AsCl_3$ кипячением солянокислого раствора после добавления к нему бромида. Если осаждать фосфоромолибдат на холоду, то малые количества мышьяка не осаждаются |
| Si | Образует осадок силикомолибдата; может замедлить осаждение | Удаляют в начале анализа выпариванием досуха, обезвоживанием и отфильтровыванием кремнекислоты |
| W | Осаждается | Удаляют в начале анализа продолжительной обработкой соляной и азотной кислотами и отфильтровыванием выделившейся вольфрамовой кислоты. Фильтрат выпаривают с азотной кислотой для удаления хлоридов |
| Ti, Zr и Sn | Замедляют осаждение и могут привести к потере фосфора вследствие образования ими нерастворимых фосфатов | Удаляют соответствующими методами перед осаждением фосфоромолибдата. Если эти элементы присутствуют в очень малых количествах, их мешающее влияние может быть преодолено добавлением небольшого количества цитрата к раствору аммиака, в котором растворяют желтый осадок |

[1] Составлено главным образом по статье: G. Lundell, J. Hoffman, Ind. Eng. Ch. **15**, 44 (1923).

*Продолжение* табл. 47

| Вещество (или вещества) | Влияние его (их) присутствия на осаждение | Методы борьбы с мешающим влиянием этого вещества (этих веществ) |
|---|---|---|
| V | $V^{V}$ осаждается в виде ванадомолибдата. $V^{IV}$ осаждается только из горячего раствора. Как $V^{V}$, так и $V^{IV}$ замедляют осаждение фосфоромолибдата | Выпадение вадия в осадок предупреждают, восстанавливая его до четырехвалентного и осаждая при комнатной температуре. Избыток молибдата аммония дают в большем количестве, чем обычно, и после осаждения смесь оставляют стоять более продолжительное время перед фильтрованием |
| Органические вещества | Могут помешать образованию осадка фосфоромолибдата, соединяясь с молибдатом в очень устойчивые комплексы (оксалаты, тартраты и т. п.) и уменьшая таким образом концентрацию $MoO_4^{2-}$ в растворе. | Органические вещества разрушают обычными методами; в некоторых случаях достаточно добавления большего избытка молибдата |

количество магния. Количество фосфора в растворе обычно неизвестно, а поэтому нельзя ограничить количество вводимой магнезиальной смеси. Это затруднение можно преодолеть, растворяя полученный осадок в кислоте и вновь осаждая его добавлением к раствору очень небольшого количества магнезиальной смеси (для уменьшения растворимости $MgNH_4PO_4$) и затем аммиака до щелочной реакции. В таких условиях во время осаждения в растворе находится настолько незначительный избыток ионов магния, что выпадающий осадок имеет теоретический состав. Этот ход осаждения (подобный осаждению магния) дает прекрасный пример полезности двукратных осаждений при получении чистых осадков. Все попытки получить *одним* осаждением чистый осадок фосфата магния и аммония совершенно безнадежны, и те методы определения фосфатов, в которых осаждение их магниевой смесью производится только один раз, в точной работе неприменимы.

Осаждения фосфата магния и аммония лучше всего производить на холоду нейтрализацией солянокислого раствора (содержащего ионы $PO_4^{3-}$ и $Mg^{2+}$) аммиаком и добавлением избытка последнего. Потеря фосфора вследствие растворимости осадка будет ничтожно мала даже при двукратном осаждении, если осаждение производить так, как описано ниже.

Если фосфор был сначала осажден в виде фосфоромолибдата аммония, следует учитывать возможность присутствия в желтом осадке таких элементов, как Ti или Fe. Эти элементы, если мешающее влияние их не будет устранено добавлением соответ-

ствующих реактивов, приводят к потере фосфора во время растворения желтого осадка в аммиаке, так как фосфаты железа, титана и т. п. элементов не растворяются в аммиаке и остаются на фильтре (иногда они проходят сквозь фильтр, образуя мутный фильтрат). Этого можно избежать, применяя для растворения желтого осадка раствор $NH_4OH$, содержащий в себе небольшое количество цитрата аммония. Цитрат-ионы образуют с железом и титаном комплексные ионы, в результате чего фосфаты этих металлов переходят в раствор. Для уверенности в полном растворении этих фосфатов фильтр, после обработки его раствором $NH_4OH$ и цитрата аммония, обрабатывают еще разбавленной соляной кислотой. Благодаря присутствию цитрата в растворе, осадок, выпадающий при осаждении $MgNH_4PO_4$, не захватывает с собой железо, титан и т. п.

### Определение $P_2O_5$ в фосфатной горной породе

Фосфатные горные породы являются очень ценным минеральным сырьем, так как они служат для производства фосфорных удобрений. Ценность породы зависит от содержания в ней фосфора, и поэтому определение его в таких породах имеет большое значение. Фосфорные породы состоят главным образом из минерала апатита (фторсодержащего фосфата кальция); кроме того, они содержат карбонаты, хлориды и силикаты железа, алюминия и магния. Эти породы разлагаются смесью $HNO_3$ и $HCl$ или одной $HNO_3$.

Приведенный ниже ход анализа при определении фосфора в фосфатной горной породе основан на осаждении $MgNH_4PO_4$ в присутствии большого количества цитрата аммония, прибавляемого для удержания кальция в растворе [1]. Этот метод быстрее, чем предварительное осаждение фосфора в виде фосфоромолибдата аммония [2] и дает такие же точные результаты.

*Ход анализа.* Две параллельные навески измельченной и высушенной при 105° пробы по 0,3—0,35 *г*, помещают в конические колбы емкостью 250 *мл* и обрабатывают каждую следующим образом. Приливают 10 *мл* концентрированной $HCl$ и 2 *мл* концентрированной $HNO_3$, покрывают колбу маленьким часовым стеклом и осторожно кипятят в течение получаса. Затем снимают и обмывают часовое стекло, прибавляют 20 *г* цитрата аммония, 5 *мл* $HCl$ и 60 *мл* магнезиальной смеси [3], нейтрализуют раствор концентрированным раствором аммиака, пользуясь лакмусовой бумагой в качестве индикатора, и прибавляют избыток раствора $NH_4OH$ в 2 *мл*. Разбавив раствор водой до

[1] J. Hoffman G. Lundell, J. Research Natl, Bur. Stand. **19**, 59 (1937)
[2] G. Lundell, J. Hoffman, J. Ass. Agr. Ch. **8**, 184 (1924).
[3] Приготовляется следующим образом. В 1500 *мл* горячей воды растворяют 400 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 300 *г* $NH_4Cl$, прибавляют аммиака до щелочной реакции по лакмусу, через 1 час фильтруют и к фильтрату добавляют $HCl$ до кислой реакции по лакмусу.

150 *мл*, опускают в колбу несколько стеклянных бус, плотно закупоривают резиновой пробкой, некоторое время взбалтывают и дают постоять полчаса, повторяя по временам взбалтывание содержимого колбы. Затем оставляют на ночь.

Выделившийся осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают колбу и осадок на фильтре небольшим объемом разбавленного (1 : 20) раствора $NH_4OH$. Фильтрат отбрасывают. Оставшиеся в колбе частицы осадка растворяют 40 *мл* HCl (1 : 4) и переносят этот раствор на фильтр с осадком, собирая получаемый раствор. Затем еще промывают колбу и фильтр небольшим количеством соляной кислоты той же концентрации. К полученному раствору, объем которого должен быть от 75 до 100 *мл*, прибавляют 0,3 *г* лимонной кислоты, 1 *мл* магнезиальной смеси и при помешивании приливают концентрированный раствор $NH_4OH$ до щелочной реакции по лакмусу и сверх того 5 *мл*. Дают постоять, изредка помешивая в течение получаса, и оставляют еще на 4 часа или лучше на ночь.

Выделившийся осадок переносят на плотный фильтр диаметром в 9 *см* и промывают холодным разбавленным (1 : 20) аммиаком. Фильтр с осадком переносят затем во взвешенный фарфоровый или платиновый тигель, обугливают фильтр при низкой температуре, прокаливают при 900° до выгорания всего углерода, повышают температуру до 1050—1100° и продолжают прокаливание до постоянного веса. Найденный вес остатка в тигле пересчитывают на $P_2O_5$.

Примечание. Время стояния раствора с выделившимся осадком может быть уменьшено до 3 час. при первом осаждении и до 2 час. при втором осаждении, если охладить раствор перед взбалтыванием или перемешиванием его и оставить в ледяной воде или рефрижираторе при 5—10°.

**Другие соединения, в виде которых взвешивают фосфор (весовые формы)**

Описанный выше весовой метод определения фосфора, в котором фосфор взвешивается в конце в виде пирофосфата магния, является наиболее точным методом определения обычно встречающихся количеств этого элемента. При определении малых количеств фосфора можно взвешивать его также в виде фосфоромолибдата аммония (после высушивания желтого осадка при 100—110°) или в виде ангидрида фосфоромолибденовой кислоты $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ (после прокаливания осадка при 400—500°):

$$2[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O] \rightarrow$$
$$\rightarrow P_2O_5 \cdot 24MoO_3 + 4HNO_3 + 6NH_3 + 5H_2O.$$

Хотя эти весовые формы и обладают по сравнению с пирофосфатом магния преимуществом высокого молекулярного веса, но состав этих соединений всегда в большей или меньшей степени отклоняется от теоретического состава, выраженного формулами. Поэтому при точной работе фосфор взвешивают в виде этих форм только в тех случаях, когда содержание его настолько мало, что небольшие изменения в составе взвешиваемых соединений не могут заметно отразиться на результатах.

Если желтый осадок высушивают при 100—110°, он теряет $HNO_3$, большую часть кристаллизационной воды, и состав его очень близко подходит к формуле $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Теоретический фактор для пересчета на фосфор — 1,65% — иногда, однако, точно не подходит; правильный фактор пересчета

имеет колебания в пределах сотых долей процента, зависящие от условий осаждения, промывания и высушивания осадка. Если осадок промывался разбавленной $HNO_3$ и высушивался при 110°, то можно пользоваться и теоретическим фактором, хотя все же эмпирический фактор — 1,63% — дает несколько лучшие результаты. Фильтровать надо через фильтрующий тигель. Высушенный осадок гигроскопичен.

Второй из упомянутых выше методов, в котором осадок прокаливается при 400—500° до образования $P_2O_3 \cdot 24MoO_3$, лучше предыдущего, так как все аммонийные соли во время прокаливания удаляются, в результате чего устраняются отклонения от теоретического состава, связанные с содержанием этих солей в осадке. При применении этого метода промывание осадка можно производить раствором $NH_4NO_3$, в котором осадок меньше растворим, чем в разбавленной $HNO_3$.

Осадок переносят в тигель Гуча или фарфоровый фильтрующий тигель и прокаливают в муфельной печи при 450°. Можно также (хотя это и менее удобно) помещать тигель с осадком в обыкновенный фарфоровый тигель и прокаливать на горелке до темнокрасного каления. Цвет фосфоромолибденового ангидрида — сине-черный. При слишком сильном прокаливании этот цвет становится беловатым; в этом случае результаты получаются пониженными вследствие частичного улетучивания осадка.

Само собой разумеется, что при применении любой из этих двух весовых форм для фосфора осаждение фосфоромолибдата аммония надо производить так, чтобы избежать соосаждения молибденовой кислоты, для чего температуру раствора надо все время держать ниже 50°. Практическое приложение этого метода см. на стр. 743 и сл.

### Другие применения магнезиальной смеси

Помимо фосфора, магнезиальная смесь осаждает в таких же почти условиях и мышьяк, если последний находится в растворе в пятивалентном состоянии; при этом выпадает гексагидрат арсената магния и аммония $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$. Прокаливание этого осадка при высокой температуре приводит к образованию пироарсената магния, в виде которого он и взвешивается. Прокаливание нельзя производить в присутствии органических веществ, так как тогда мышьяк восстанавливается и улетучивается. Этот метод осаждения мышьяка чаще применяется для отделения его от других элементов, чем для его определения. Последнее лучше производить растворением $MgNH_4AsO_4$ в концентрированной соляной кислоте, осаждением мышьяка сероводородом и взвешиванием его в виде $As_2S_5$.

## *ЗАДАЧИ*

1. Растворимость $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в воде при 23° равна 0,110 *г/л*. Найдите молярную концентрацию насыщенного раствора этой соли и число *мл* такого раствора, требуемого для получения 0,100 *г* $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$.
2. Навеска в 0,5204 *г* фосфатной горной породы, содержащей 0,71% влаги, дала при анализе прокаленный остаток $Mg_2P_2O_7$, весящий 0,3188 *г*. Вычислите процент $P_2O_5$ в пробе при расчете на влажное и на абсолютно сухое вещество.

   *Отв.:* 39,12% влажной породы; 39,40% абсолютно сухой.
3. При анализе навески в 1,15 *г* гранита был получен прокаленный остаток $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$, весящий 0,0203 *г*. Вычислите процент $P_2O_5$ и P в пробе.

   *Отв.:* 0,068% $P_2O_5$; 0,030% P.
4. Какой максимальной величины должна быть навеска при определении $P_2O_5$ в 85%-ной $H_3PO_4$ (плотность 1,69), чтобы вес прокаленного остатка $Mg_2P_2O_7$ не превышал 0,50 *г*?

ГЛАВА XXV

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТЫ

## Сущность метода

Если исследуемое вещество полностью разлагается кислотами, то его обрабатывают соляной кислотой; в противоположном случае (чаще встречающемся в аналитической практике) анализируемый силикат сплавляют с $Na_2CO_3$ и полученный сплав, содержащий теперь только разлагаемые кислотами силикаты, обрабатывают соляной кислотой. Кислый раствор разложенной пробы выпаривают досуха для выделения из него кремнекислоты в виде малорастворимой $SiO_2 \cdot xH_2O$; сухой остаток нагревают при 100—120° для частичного обезвоживания кремнекислоты и превращения ее в возможно менее растворимую форму. Затем остаток обрабатывают горячей разбавленной соляной кислотой для растворения солей железа, алюминия, щелочных металлов и т. п. Бóльшая часть кремнекислоты остается при этом нерастворенной и отфильтровывается. Фильтрат выпаривают досуха и остаток снова нагревают, как раньше, при 100—120° для обезвоживания и превращения в нерастворимую форму небольших количеств кремнекислоты, которые остались в растворе при первом ее выделении. Сухой остаток обрабатывают горячей разбавленной соляной кислотой и отфильтровывают вторую порцию кремнекислоты через новый фильтр. Оба промытые остатка, содержащие практически всю кремнекислоту, бывшую в первоначальной пробе, прокаливают в платиновом тигле (где кремнекислота превращается в двуокись кремния) и взвешивают. Прокаленный остаток обычно не бывает вполне чистым; он содержит немного окисей титана, железа, алюминия и т. п. Для нахождения истинного веса $SiO_2$ прокаленный и взвешенный остаток обрабатывают HF и $H_2SO_4$. Кремнекислота при этом улетучивается в виде $SiF_4$. Остаток сильно прокаливают для превращения сульфатов железа, алюминия и т. п. в соответствующие окиси, в виде которых эти металлы присутствовали в первоначальном прокаленном остатке кремнекислоты. После этого тигель снова взвешивают. Потеря в весе тигля показывает истинное содержание кремнекислоты в пробе.

## Разложение силикатов

Свойство силикатов разлагаться, или не разлагаться сильными кислотами зависит, главным образом, от процентного со-

держания в них кремнекислоты и от растворимости связанных с ней окисей металлов. При прочих равных условиях чем больше будет отношение $SiO_2$ к окисям металлов в силикате, тем труднее этот силикат будет разлагаться кислотами. Чем больше будет содержание окиси металла в силикате и чем более основной будет эта окись, тем легче будет разлагаться силикат. Так, например, $Na_2SiO_3$ легко растворим в воде, $CaSiO_3$ в воде нерастворим, но легко разлагается разбавленными кислотами, а на такие силикаты, как $Al_2SiO_5$, кислоты почти не действуют. Силикаты, содержащие много конституционной воды, обычно разлагаются кислотами. Следующие силикаты, часто встречающиеся в аналитической практике, могут быть разложены нагреванием с минеральными кислотами: портландский цемент, доменные шлаки и цеолиты.

Огромное большинство силикатов, встречающихся в природе, а также многие искусственные силикаты (стекло, фарфор) при кислотной обработке полностью не разлагаются, но все они могут быть превращены в силикаты, легко разлагаемые кислотами путем сплавления или сильного прокаливания их с щелочами. Такая обработка приводит к увеличению процентного содержания оснований в силикате (уменьшению процентного содержания $SiO_2$) и, следовательно, к превращению его в разлагаемую кислотами форму. Щелочью, которая применяется для этой цели, обычно служит карбонат натрия[1]. Часть натрия из этой соли соединяется с кремнекислотой и освобождается эквивалентное количество $CO_2$. Сплавление обычно производят с большим избытком $Na_2CO_3$, чтобы быть уверенным в получении сплава, легко разлагаемого кислотами. Силикат перед сплавлением надо очень тонко измельчать и само сплавление производить при высокой температуре, иначе разложение может оказаться неполным. Сплавление ведут всегда в платиновых тиглях, на которые расплавленный $Na_2CO_3$ почти не действует.

Хотя наиболее обычным реактивом, служащим для разложения силикатов, является $Na_2CO_3$, существуют и другие щелочные плавни, которые также находят себе применение. Один из них — едкий натр. Этот реактив действует на силикаты значительно сильнее карбоната натрия; его можно получить достаточно чистым, хотя и не так легко, как $Na_2CO_3$ (и еще труднее сохранить в чистом виде). Расплавленный NaOH разъедает платину и потому платиновые тигли нельзя применять для сплавления в них различных веществ с едким натром. Можно пользоваться для этой цели никелевыми тиглями, хотя расплавленная

[1] Карбонат натрия предпочитают соответствующей соли калия, главным образом, потому, что последняя расплывается на воздухе. Раньше применяли смесь обеих солей, так как эта смесь имеет более низкую температуру плавления, чем каждая из солей в отдельности. В настоящее время, когда имеющиеся в каждой лаборатории горелки легко расплавляют карбонат натрия, следует пользоваться только этой солью, так как чем выше температура сплава, тем легче происходит разложение силиката.

масса всегда во время сплавления больше или меньше загрязняется никелем в зависимости от температуры сплавления. Если температуре не дают подниматься выше 500° (величины, вполне достаточной для быстрого разложения пробы), то количество никеля, переходящего в сплав, будет очень незначительным [при пользовании тиглем из полированного металла (стр. 193)]. Сначала надо расплавить в тигле один едкий натр (для удаления из него всей влаги, которая иначе вызвала бы разбрызгивание сплава и потерю вещества) и после этого всыпать в тигель навеску пробы. Разложение силикатов и других трудно разлагаемых веществ сплавлением с едким натром, применяют сравнительно часто, особенно при анализе технических материалов, в которых определяют только один или несколько из составляющих их компонентов [1]. Реже применяют этот плавень при полном анализе силикатов (например, горных пород).

Перекись натрия легко разлагает многие вещества; ее применяют иногда при анализе содержащих кремний материалов, когда нужен окисляющий плавень [2]. Сплавление с $Na_2O_2$ производят в железных или никелевых тиглях.

При определении щелочных металлов в силикатах по методу Лоуренса-Смита в качестве плавня пользуются смесью карбоната кальция и хлорида аммония, которая при нагревании дает окись кальция и хлорид кальция. Смесь последних двух веществ, имеющая щелочную реакцию, и является здесь действующим реактивом (стр. 784).

В тех случаях, когда кремнекислоту определять не надо, силикаты можно разлагать нагреванием с плавиковой и серной кислотами (пример см. на стр. 791). Кремний улетучивается в виде $SiF_4$, а металлы остаются в виде сульфатов. Некоторые силикаты трудно разлагаются плавиковой кислотой.

### Важнейшие свойства кремневой кислоты (гидрата двуокиси кремния)

Кремневая кислота является одной из наиболее слабых неорганических кислот; ее константа ионизации — порядка $10^{-10}$. Растворимые силикаты в водных растворах сильно гидролизуются. Образующаяся в результате гидролиза кремневая кислота остается в растворе в коллоидной форме. При добавлении сильной кислоты к такому раствору кремневая кислота коагулирует и обычно выделяется в большей или меньшей мере в виде студенистого гидрогеля. Однако простым добавлением сильной кислоты к раствору силиката и кипячением выделить полностью всю кремневую кислоту невозможно. Кремневая кислота, образующаяся при подкислении раствора силиката,

---

[1] См., например: C. Nieuwenburg, H. Dingemans Chem. Weekbl. **25**, 266 (1928) и особенно O. Brunck, R. Holtje, Angew. Ch. **45**, 331 (1932).
[2] W. Muehlberg, Ind. Eng. Ch. **17**, 690 (1915).

является наиболее гидрофильным из всех неорганических коллоидов и для отделения гидратированной кремнекислоты от ее коллоидных растворов, хотя бы и не совсем полного, требуется особая обработка: надо выпарить кислый раствор досуха (если применялась соляная кислота) или до появления густых белых паров (если применялась серная или хлорная кислота) и нагревать остаток в течение некоторого времени при 100° или несколько выше.

Во время этого нагревания гидратированная кремнекислота теряет значительное количество воды и превращается в «нерастворимую» кремнекислоту. Последний термин означает, что такая высушенная кремнекислота очень трудно переходит в коллоидный раствор при обработке ее разбавленными кислотами. Истинная или молекулярная растворимость гидратированной кремнекислоты чрезвычайно мала. После высушивания при 100° кремнекислота имеет состав, приблизительно соответствующий формуле $SiO_2 \cdot {}^1/_2H_2O$, но это вещество ни в коем случае не следует рассматривать как гидрат двуокиси кремния определенного состава.

Поведение кремневой кислоты как коллоида очень сложно. Свежеобразованная кремневая кислота, полученная добавлением сильной кислоты к раствору силиката при соответствующих условиях, образует, повидимому, настоящий молекулярный раствор. Сначала получается ортокремневая кислота $Si(OH)_4$, которая при стоянии превращается с большей или меньшей скоростью в поликислоты, причем скорость этого превращения зависит главным образом от pH раствора (максимальная стабильность — при pH от 2 до 3) [1]. В конце концов, получаются агрегаты с высоким молекулярным весом; они не растворимы в воде, но образуют в ней коллоидные растворы. Условия стабильности коллоидных растворов кремневой кислоты очень сложны. Это объясняется вероятно тем, что растворы эти имеют свойства, средние между свойствами, характерными для гидрофобных и гидрофильных золей (стр. 98). Стабильность первых определяется главным образом электрическими зарядами, и полная коагуляция их достигается добавлением достаточных количеств электролитов. Стабильность гидрофильных коллоидов зависит не только от электрических зарядов, но и от степени гидратации. Снимая электрические заряды и удаляя воду из наружных слоев, превращают кремнекислоту в нерастворимую форму. При аналитическом определении кремнекислоты это достигается выпариванием раствора кремнекислоты досуха, нагреванием остатка до 100° или несколько выше и обработкой его разбавленной соляной кислотой.

Когда высушенный остаток частично обезвоженной кремнекислоты обрабатывают разбавленной соляной кислотой для из-

[1] F. Mylius, E. Groschuff, B. **39**, 116 (1906); R. Willstätter, H. Kraut, K. Lobinger. B. **61**, 2280 (1928); **62**, 2027 (1929).

влечения из него растворимых солей, небольшое количество кремнекислоты переходит снова в коллоидное состояние [1], но большая часть ее остается нерастворенной; ее можно отфильтровать и отмыть от растворимых солей. Для того чтобы сделать перешедшую в раствор кремнекислоту «нерастворимой», надо выпарить фильтрат вместе с промывными водами досуха и остаток снова нагреть до 100—120°. Вторую порцию кремнекислоты надо всегда фильтровать через новый фильтр. Если фильтрование производить через тот фильтр, на котором находится первая главная порция кремнекислоты, то часть этой последней может снова перейти в коллоидный раствор. Фильтрат после второго обезвоживания содержит еще очень малые количества кремнекислоты, но дальнейшие выпаривания и обезвоживания уже не приводят к выделению заметных количеств ее [2].

Гидрогель кремнекислоты обладает большой адсорбционной способностью и, будучи отрицательно заряженным, проявляет определенную тенденцию к захвату с собою таких металлов, как железо и алюминий. Соли этих и других металлов прочно удерживаются кремнекислотой и удалить их из остатка обработкой его соляной кислотой и промыванием невозможно.

### Обезвоживание кремнекислоты

Разлагаемые кислотами силикаты или сплавы силикатов с $Na_2CO_3$, не разлагаемых кислотами, чаще всего обрабатывают соляной кислотой. После обработки кислотой смесь, как мы уже указывали, надо выпарить досуха и затем нагревать сухой остаток некоторое время при 100—120°, чтобы сделать гидратированную кремнекислоту по возможности «нерастворимой». Эту операцию надо производить в фарфоровой или платиновой чашке [3]. Стеклянные стаканы даже из устойчивого стекла не следует применять.

При первом обезвоживании достаточно только выпарить раствор досуха без дальнейшего нагревания, хотя может быть и полезно прогреть остаток при 100—110° в течение часа. Это обезвоживание не должно продолжаться более часа, и температура в это время не должна подниматься на много выше 110°, так как иначе увеличится количество примесей, увлеченных

---

[1] О „растворимости" гидратированной и безводной кремнекислоты см.: V. Lenher, H. Merrill, J. Am. Ch. Soc. **39**, 2630 (1917).

[2] Исследования процесса обезвоживания кремнекислоты с аналитической точки зрения см. в статьях: W. Hillebrand, J. Am. Ch. Soc. **24**, 326 (1902); V. Lenher. E. Truog, J. Am. Ch. Soc. **38**, 1050 (1916).

[3] Платиновую посуду следует, конечно, предпочесть фарфоровой, но в учебных лабораториях широкое применение платиновой посуды невозможно. Небольшое количество кремнекислоты может переходить в раствор из фарфоровой чашки во время выпаривания, но это более чем уравновешивается той небольшой потерей кремнекислоты, которая происходит от невозможности полностью снять ее с поверхности чашки (кремнекислота очень прочно пристает к фарфору).

остатком кремнекислоты. Кроме того, если в растворе имеется магний, то часть кремнекислоты может сделаться снова псевдорастворимой в результате реакции с основным хлоридом магния, образовавшимся во время обезвоживания сухого остатка. Остаток после обезвоживания надо всегда обрабатывать разбавленной соляной кислотой, а не водой. Соляная кислота растворяет слабо растворимые в воде основные соли железа, алюминия, магния и т. п. и, кроме того, она уменьшает количество кремнекислоты, переходящей обратно в коллоидный раствор. При увеличении концентрации соляной кислоты выше определенного предела количество возвращающейся в коллоидное состояние кремнекислоты начинает увеличиваться, поэтому следует пользоваться 10%-ным раствором соляной кислоты, а не более концентрированными растворами [1]. Если раствор силиката содержит легко гидролизующиеся соли, например соли титана, железа и алюминия, то рекомендуется смачивать сухой остаток сначала концентрированной соляной кислотой, а затем, выждав некоторое время, разбавлять водой. После обработки сухого остатка разбавленной кислотой смесь нагревают до кипения, чтобы лучше извлечь из остатка все растворимые соли. Нагревание также не следует продолжать слишком долго, так как с увеличением времени нагревания увеличивается количество переходящей в коллоидный раствор кремнекислоты. Первую главную порцию кремнекислоты следует промывать горячей разбавленной соляной кислотой. Вода в качестве промывной жидкости здесь неприменима, так как она вызывает гидролиз солей титана, железа и алюминия с выделением малорастворимых основных солей этих металлов.

Количество кремнекислоты, выделяющейся при первом выпаривании и обезвоживании сухого остатка, обычно составляет 97—99% от общего ее количества. Второе выпаривание и обезвоживание приводит к извлечению из раствора почти всей оставшейся в нем кремнекислоты. При втором обезвоживании можно нагревать остаток при 110° в течение часа. Для промывания второй порции кремнекислоты пользуются холодной разбавленной (1 : 100) соляной кислотой [2]. Третьего выпаривания не производят, ибо если предыдущие выпаривания и обезвоживания были выполнены правильно, то при третьем выпаривании должно выделиться совсем ничтожное количество кремнекислоты или даже совсем ничего не выделится. Но, хотя кремнекислота и не выделяется из раствора после второго выпаривания, все же некоторое небольшое количество ее в этом растворе остается [3]. В том ходе

[1] Бухерер и Мейер [H. Buchrer, F. Meier, Z. anal. Ch. 82, 41 (1930)] нашли, что при обработке остатка 10%-ной кислотой в раствор перешло 3,2 *мг* $SiO_2$, при обработке 15%-ной кислотой в раствор 5,4 *мг* и, наконец, 20%-ная кислота перевела в коллоидное состояние 9,2 *мг*. Остальные условия во всех опытах были совершенно одинаковыми.

[2] Рекомендовано Гиллебрандом и Ленделем loc. cit., стр. 585.

[3] См. таблицу в книге Гиллебранда и Ленделя loc. cit., стр. 583, в которой показано, какое количество кремнекислоты остается в растворе после двукратного ее выделения при анализе различных материалов.

анализа, который приведен дальше, этой оставшейся в растворе кремнекислотой пренебрегают. Ошибка, которую, таким образом, сознательно вводят в определение, относительно мала, но при очень точной работе ее надо учитывать. То малое количество кремнекислоты, которое остается в растворе, выделится при полном анализе, хотя и не полностью, вместе с осадком гидроокисей железа, алюминия и т. п. при действии аммиака. Из осадка гидроокисей эту кремнекислоту можно затем выделить, как описано на стр. 771.

Ошибка в результате определения $SiO_2$, связанная с потерей ее в фильтрате после двух выпариваний, как уже сказано, ничтожна; к тому же, если глухой опыт не проводится, то эта ошибка обычно более чем компенсируется кремнекислотой, вводимой из реактивов и посуды.

**Применение других кислот, помимо соляной, для обезвоживания кремнекислоты.** Для обезвоживания кремнекислоты можно вместо соляной кислоты пользоваться серной и хлорной кислотами. Эти кислоты в концентрированном виде (смеси их с водой, имеющие постоянную точку кипения) обладают очень сильной обезвоживающей способностью. При выпаривании растворимого силиката с любой из этих кислот до выделения густых паров бо́льшая часть кремнекислоты переходит в нерастворимую форму. Серную кислоту применяют не часто, так как она со многими металлами образует безводные сульфаты, которые с очень большим трудом переходят потом в раствор при разбавлении смеси водой (разбавление водой перед фильтрованием необходимо). Кроме того Ba, Pb и Ca дают с серной кислотой совсем нерастворимые или очень мало растворимые сульфаты, которые будут, следовательно, загрязнять выделенную кремнекислоту. Хлорная кислота не имеет этих недостатков и потому она была особенно рекомендована для обезвоживания кремнекислоты [1]. Перхлораты всех металлов, за исключением перхлората калия, легко растворяются в воде и в разбавленном растворе хлорной кислоты. Если исследуемое вещество содержит металлы, образующие нерастворимые хлориды, то для обезвоживания кремнекислоты следует всегда пользоваться хлорной, а не соляной кислотой.

Хлорная кислота удобна для этой цели и во многих других случаях. Обезвоживание $SiO_2 \cdot xH_2O$ хлорной кислотой происходит быстрее, чем соляной, и выделяющаяся кремнекислота часто получается при этом в более чистом виде. Однако выпаривание с $HClO_4$ до густых паров не приводит все же к полному выделению кремнекислоты, и весьма заметные количества последней остаются в растворе [2].

При сравнении различных методов определения кремнекислоты в силикатах, разлагаемых кислотами (портландском цементе), было найдено [3], что наилучшие результаты получаются смешением пробы с $NH_4NO_3$ нагреванием с концентрированной $HNO_3$, отфильтровыванием выделившейся кремнекислоты и промыванием 5%-ным раствором $HNO_3$, содержащим несколько капель перекиси водорода.

По данным автора, выделенная таким образом кремнекислота чище, чем получаемая выпариванием с соляной или хлорной кислотами и отделение кремнекислоты настолько полно, что выпаривание фильтрата для извлечения из него остатков кремнекислоты уже не требуется.

---

[1] H. Willard, W. Cake, J. Am. Ch. Soc. **42**, 2208 (1920).

[2] Ход анализа при определении кремнекислоты в разлагаемых кислотами силикатах с применением смеси хлорной и соляной кислот приведен в статье: F. Meier, O. Fleischman, Z. anal. Ch. **88**, 88 (1932).

[3] W. van Tongeren, Ch. Weekbl. **34**, 774 (1937).

## Обработка прокаленного остатка $SiO_2$ для нахождения истинного веса последней

Для получения безводной двуокиси кремния ($SiO_2$) промытую кремнекислоту прокаливают в платиновом тигле при высокой температуре [1] (горелка Мекера или паяльная горелка). При этом надо следить, чтобы не произошли механические потери легкого пушистого порошка $SiO_2$. Прокаленная двуокись кремния гигроскопична, и ее поэтому следует охлаждать и взвешивать с применением предосторожностей, требуемых для гигроскопичных веществ.

Как уже было указано, вес прокаленного остатка не выражает точно содержания $SiO_2$ в пробе, так как выделенная кремнекислота всегда в большей или меньшей степени загрязнена примесями нелетучих веществ. Небольшие количества основных солей титана, алюминия и железа настолько сильно удерживаются остатком водной кремнекислоты, что отмыть их разбавленной соляной кислотой невозможно [2].

Кроме того, выделенный остаток кремнекислоты может содержать в себе вещества, которые сами по себе мало растворимы. В силикатах, например, нередко встречаются одновременно титан и фосфор. Эти два элемента образуют фосфат титана, соединение очень мало растворимое в разбавленных кислотах и потому остающееся в большей своей части вместе с кремнекислотой. Если исследуемое вещество содержит одновременно большие количества кальция и серы (например, в природных водах), то при недостаточном промывании остатка кремнекислоты в нем может остаться $CaSO_4$.

К счастью, все эти затруднения могут быть легко преодолены, так как кремний образует газообразное соединение с фтором — четырехфтористый кремний. Если обработать плавиковой кислотой прокаленный остаток нечистой кремнекислоты и затем снова его прокалить, то потеря в весе остатка даст содержание в нем $SiO_2$, при условии, однако, чтобы все примеси, какие были в этом остатке, имели после обработки HF тот же вес, какой они имели до обработки, и чтобы ни одно из загрязняющих остаток веществ при этом не улетучивалось. Условия эти удовлетворяются, как мы объясним дальше, если обработку HF производить в присут-

---

[1] Мир, Кох и Кратцерт [W. Miehr, P. Koch, J. Kratzert, Z. angew. Ch **43**, 250 (1930)], прокаливая кремнекислоту в течение часа при различных температурах и охлаждая в эксикаторе в течение часа, нашли следующие количества влаги в прокаленных остатках: 0,9% при 900°; 0,5% при 1000°; 0,2% при 1100°; 0,1% при 1200°.

[2] Щелочные и щелочноземельные металлы обычно находятся в малых количествах в остатке кремнекислоты потому, что соли этих металлов не гидролизуются с образованием мало растворимых основных солей.

Ранкама [K. Rankama, C. r. Soc. geol. Finlande N 14 (1939)] изучал состав остатков, получаемых после удаления кремнекислоты при анализе горных пород.

ствии свободной серной кислоты [1]. Реакция между двуокисью кремния и плавиковой кислотой может быть представлена следующими уравнениями:

$$SiO_2 + 6HF \rightleftarrows H_2SiF_6 + 2H_2O,$$

$$H_2SiF_6 \rightleftarrows SiF_4 + 2HF.$$

При нагревании смеси вторая реакция идет исключительно слева направо. В присутствии серной кислоты равновесие первой реакции также сдвигается при нагревании слева направо благодаря обезвоживающим свойствам серной кислоты.

В прокаленном остатке нечистой кремнекислоты почти все примеси находятся в виде окислов ($TiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$). Если бы мы производили обработку этого остатка одной плавиковой кислотой (без серной кислоты), то после удаления $SiF_4$ и прокаливания остатка все примеси остались бы в тигле в виде фторидов соответствующих металлов, за исключением титана, который был бы совсем потерян, так как фторид его $TiF_4$ — вещество летучее.

Результаты определения $SiO_2$ по потере в весе тигля с остатком получились бы в этом случае, конечно, неправильными. Если же к остатку прибавить вместе с плавиковой кислотой еще и серную кислоту, то после выпаривания последней все примеси останутся в тигле в виде сульфатов (титан не улетучится). При последующем прокаливании остатка сульфаты титана, алюминия и железа разложатся с образованием окислов, например:

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3.$$

Разложение сульфатов этих металлов происходит полностью при температурах, лежащих значительно ниже 1000°. Прокаливание надо заканчивать на горелке Мекера или на паяльной лампе, причем достаточно непродолжительного прокаливания, так как остаток всегда очень мал [2].

---

[1] О применении смеси хлорной и щавелевой кислот вместо серной кислоты см.: J. Billheimer, P. Faust, E. Swift, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 12, 409 (1940).

[2] Добавим несколько слов о том, как ведут себя при обработке кремнекислоты плавиковой кислотой другие примеси, редко встречающиеся в заметных количествах. Сульфаты магния и марганца полностью разлагаются с образованием окисей при температурах, очень близких к 1000° (несколько ниже). Марганец образует окись неопределенного и не всегда одинакового состава. Чистый $CaSO_4$ распадается с образованием окиси кальция при температуре около 1200°, в присутствии же $SiO_2$ распад сульфата кальция происходит при более низких температурах. В присутствии $CaSO_4$ в нечистой кремнекислоте результаты определения $SiO_2$ обычным методом после обработки HF будут всегда несколько сомнительными.

Присутствие хлоридов щелочных металлов очень нежелательно. Эти соли вообще не должны быть в остатке кремнекислоты, но если остаток этот был плохо промыт (особенно после сплавления пробы с $Na_2CO_3$), то небольшое количество таких солей может все же в нем оказаться. После прокаливания остатка неулетучившиеся щелочные соли будут взвешены в виде хлоридов,

## Определение кремнекислоты в силикатах, не разлагаемых силикатами

*Ход анализа.* 2—3 *г* грубоизмельченной пробы растирают маленькими порциями в агатовой ступке до получения очень тонкого порошка. Затем берут две параллельные навески по 0,8 *г*, отвешивая их в платиновые тигли емкостью 20—30 *мл*. Каждую навеску обрабатывают следующим образом. Отвесив на часовом стекле 4 *г* (с точностью $\pm 0{,}2$ *г*) чистого безводного $Na_2CO_3$, переносят затем с помощью шпателя приблизительно три четверти этого количества в тигель (тигель должен стоять на листе глянцевой бумаги). Содержимое тигля тщательно перемешивают при помощи платинового шпателя или стеклянной палочки с оплавленным концом, стараясь не поцарапать стенок тигля и не вызвать распыления частиц смеси. В результате перемешивания должна получиться совершенно однородная смесь, для чего надо следить, чтобы частицы пробы, не смешанной с плавнем, не остались на дне тигля. Затем шпатель (или стеклянную палочку) отряхивают над тиглем, чтобы приставшие к нему частицы упали в тигель, и обтирают его о порошок $Na_2CO_3$, оставшийся на часовом стекле, чтобы снять с него последние частицы пробы. Оставшийся на часовом стекле $Na_2CO_3$ переносят после этого в тигель так, чтобы он покрыл находящуюся в тигле смесь ровным слоем.

Поставив приготовленный таким образом к сплавлению тигель вертикально в фарфоровый треугольник и покрыв его крышкой, начинают нагревание на очень маленьком пламени горелки Теклю. Вначале тигель должен быть на высоте 10 *см* над пламенем. Через 5—10 мин. опускают тигель вниз и постепенно увеличивают высоту пламени, пока дно тигля не станет бледнокрасным. При этой температуре оставляют тигель в течение 10 мин.; затем увеличивают пламя, пока вся масса спокойно не расплавится (наблюдают 30 мин.; при этом выделение пузырьков газа из расплавленной массы должно происходить очень слабо; тигель должен быть покрыт крышкой. Наконец, дают полное пламя горелки Теклю (если надо, то употребляют горелку Мекера) и прокаливают еще 10—15 мин. Убрав затем горелку, снимают крышку тигля, берут тигель щипцами и медленно, осторожно вращают его, чтобы расплавленная масса распределилась по стенкам и затвердела на них тонким

---

а после обработки остатка HF превратятся в сульфаты, т. е. вес их увеличится и соответственно этому результат для $SiO_2$ получится пониженным.

Ошибку эту можно уменьшить, смачивая остаток серной кислотой перед первым прокаливанием, но вполне она не будет устранена и в этом случае, так как при прокаливании может образоваться силикат щелочного металла (см. Гиллебранд и Г. Лендель, loc. cit., стр. 587).

Если остаток кремнекислоты загрязнен фосфором, то удаление серной кислоты (после обработки остатка серной и плавиковой кислотами) надо производить при возможно более низкой температуре, чтобы по возможности уменьшить улетучивание фосфорной кислоты.

слоем (что облегчает последующее извлечение сплава из тигля). Поставив тигель на чистую поверхность камня (или на металлическую плитку) и покрыв его снова крышкой, дают ему остыть.

Когда тигель будет совершенно холодным, но не раньше, в него наливают воды приблизительно на одну треть и через несколько минут осторожно нагревают маленьким пламенем, ни в коем случае не доводя жидкость до кипения. Прикоснувшись затем к лепешке сплава небольшой стеклянной палочкой (6—7 *см*.), смотрят, не отделилась ли она от дна и стенок тигля. Если этого нет, сливают жидкость из тигля в фарфоровую (или лучше платиновую) чашку емкостью 300 *мл*, смывая водой те капли, которые могли попасть на наружную стенку тигля, снова наливают в тигель воду и нагревают. Если после двух- или трехкратного повторения этой процедуры лепешка сплава все еще не отстанет от дна и стенок тигля, тигель обмывают снаружи, кладут его боком в чашку и наливают в последнюю воду на $^1/_3$ ее объема. Затем нагревают чашку, переворачивая в ней тигель, пока лепешка сплава не распадется и не выпадет из тигля. Подняв тигель над чашкой при помощи длинной (15 *см*) стеклянной палочки, тщательно обмывают его водой как снаружи, так и внутри. Поставив затем тигель на стол, берут щипцами крышку и, держа ее над тиглем, наливают на ее нижнюю поверхность несколько капель соляной кислоты для растворения тех частиц карбоната натрия, которые могли попасть на крышку вследствие разбрызгивания жидкости во время сплавления. Обмыв после этого крышку и тигель водой, присоединяют промывные воды к содержимому чашки. Затем чашку покрывают часовым стеклом и очень медленно вливают в нее 20 *мл* концентрированной соляной кислоты[1]. Разложение лепешки сплава можно облегчить раздавливанием ее стеклянной палочкой. Когда выделение $CO_2$ прекратится, часовое стекло поднимают и обмывают над чашкой. Обмывают также и стенки чашки над уровнем жидкости. В растворе обычно в это время становится ясно виден студенистый осадок кремневой кислоты. Частичек, имеющих вид песка, в нем быть не должно. Если такие частицы будут видны, значит сплавление было неполным. В этом случае надо взять новую навеску пробы и производить сплавление более тщательно, чем это было сделано в первый раз.

Чашку помещают на паровую баню и раствор выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают на паровой бане еще час, после чего его обрабатывают 5 *мл* концентрированной соляной кислоты, перемешивая стеклянной палочкой так, чтобы кислота проникла во все поры остатка. Затем к жидкости добавляют 75 *мл* воды, обмывая ею стенки чашки; стеклянную палочку из чашки при этом не вынимают. Чашку ставят снова на паровую баню или над маленьким пламенем горелки и нагревают, пере-

[1] Соляную кислоту лучше всего добавлять через маленькую воронку, конец которой подведен под часовое стекло (стр. 258).

мешивая содержимое чашки для лучшего растворения всех растворимых солей, пока в ней не останется нерастворенной только одна кремнекислота. Фильтрование производят через фильтр средней плотности ($d = 9$ *см*), собирая фильтрат в стакан емкостью 250 *мл*. По возможности всю кремнекислоту переносят на фильтр, обмывают чашку горячей разбавленной (1 : 20) соляной кислотой и тщательно промывают осадок на фильтре сначала той же кислотой, потом один раз водой. Фильтрат переносят в ту же чашку, где происходило разложение сплава, обмывают стакан над чашкой и выпаривают раствор снова досуха. Сухой остаток нагревают при 100—105° в течение получаса, затем смачивают его 1—2 *мл* концентрированной соляной кислоты, добавляют 25 *мл* воды, нагревают до растворения растворимых солей и фильтруют через новый фильтр. Стенки чашки обмывают холодной разбавленной (1 : 100) соляной кислотой и ею же тщательно промывают кремнекислоту на фильтре. Для удаления тех частичек кремнекислоты, которые могут все еще оставаться на стенках чашки, тщательно протирают всю внутреннюю поверхность ее одним или двумя маленькими кусочками влажной беззольной фильтровальной бумаги, передвигая их по чашке стеклянной палочкой. Эти кусочки фильтровальной бумаги переносят затем на фильтр. Фильтрат после выделения второй порции кремнекислоты отбрасывают (если в нем не нужно определять другие составные части исследуемого силиката).

Оба влажные фильтра складывают и помещают в платиновый тигель, тигель покрывают крышкой, ставят в вертикальное положение и высушивают фильтры, нагревая тигель очень маленьким пламенем горелки. Когда вся влага испарится, тигель опускают ближе к горелке и обугливают фильтры.

После удаления из тигля всех летучих веществ крышку его надо слегка сдвинуть в сторону и увеличить пламя, оставляя тигель в том же вертикальном положении, пока не выгорит весь уголь. Затем тигель плотно закрывают крышкой, заменяют горелку Теклю горелкой Мекера и прокаливают полчаса полным пламенем горелки. Охладив тигель в эксикаторе, его взвешивают и повторяют прокаливание до получения постоянного веса (каждый раз по 15 мин.). Следует помнить, что прокаленная кремнекислота гигроскопична.

Прокаленный и взвешенный остаток в тигле смачивают 1—2 *мл* воды, вливая последнюю из пипетки, кончик которой подводят под крышку тигля. Затем прибавляют 4—5 капель серной кислоты (1 : 2) и около 5 *мл* плавиковой кислоты (осторожно!). Тигель переносят в радиатор (или на горячую плитку, что менее желательно) и выпаривают плавиковую кислоту под тягой, стараясь не поднимать температуру до кипения жидкости. Когда останется только $H_2SO_4$, пламя увеличивают, дают удалиться густым парам серной кислоты и после этого прокаливают еще 10—15 мин. на полном пламени горелки Теклю. Охладив тигель

в эксикаторе, его взвешивают. По потере в весе тигля после обработки $HF + H_2SO_4$ вычисляют процент $SiO_2$ в пробе.

О проведении глухого опыта см. на стр. 303. Очень важно, чтобы применяемые при этом определении HF и $H_2SO_4$ не содержали в себе нелетучих примесей. Эти кислоты проверяют, выпаривая в платиновом тигле те же объемы их, какие применяются в анализе, и определяя вес прокаленного остатка.

### *ЗАДАЧИ*

1. Какие минимальные объемы плавиковой (плотность 1,15; 46% HF) и серной (плотность 1,84; 96%) кислот требуются для разложения 1,00 *г* силиката следующего состава:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 60% | MgO | 4% |
| $Ag_2O_3$ | 15% | CaO | 5% |
| $Fe_2O_3$ | 4% | $Na_2O$ | 4% |
| FeO | 5% | $K_2O$ | 3% |

и для превращения всех металлов в нормальные сульфаты?

2. По следующим аналитическим данным найдите формулу гидратированного силиката магния: а) навеска в 1,120 *г* дала 0,1445 *г* конституционной воды; б) при анализе навески в 0,3621 *г* был получен прокаленный остаток $Mg_2P_2O_7$, весящий 0,4362 *г*; в) при обработке плавиковой и серной кислотами прокаленного остатка $SiO_2$, полученного из 0,9870 *г* пробы, потеря в весе от улетучивания составила 0,4278 *г*.

3. Прокаленный остаток кремнекислоты, весящий 0,5050 *г* и содержащий 1,0% NaCl, был обработан плавиковой и серной кислотами, как обычно. По потере в весе было рассчитано содержание $SiO_2$ в пробе. Как велика сделанная ошибка?

*Отв.:* 0,22%.

ГЛАВА XXVI

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Определение щелочных металлов — одна из сравнительно трудных проблем аналитической химии. Вследствие относительно большой растворимости в воде даже наименее растворимых солей этих металлов для осаждения последних требуются особые методы, часто с применением органических растворителей. Обычно при анализе природных веществ требуется определение обоих щелочных металлов: калия и натрия. Это может быть осуществлено двумя способами: 1) можно каждый из этих элементов, K и Na, определять непосредственно прямыми методами и 2) можно определять только один элемент, K или Na, а содержание второго рассчитать по разности, определив суммарный вес каких-нибудь солей обоих элементов, например хлоридов. Другие щелочные металлы — Li, Rb и Cs — встречаются вместе с Na и K так редко и в столь малых количествах, что мы не будем касаться их здесь [1].

Если Na (или K) присутствует один в виде соли органической кислоты или летучей неорганической кислоты (HCl, HBr, HJ, $HNO_3$, $H_2CO_3$ и т. д.), то его можно определить, превращая в сульфат и взвешивая последний. Сульфаты щелочных металлов следует предпочесть хлоридам в качестве весовой формы, так как хлориды начинают улетучиваться при относительно низких температурах. Кратко определение производят следующим образом. Исследуемое вещество (или выпаренный его раствор) обрабатывают разбавленной серной кислотой и нагреванием удаляют избыток последней в виде густых белых паров. Получающийся таким образом сульфат щелочного металла всегда содержит в большем или меньшем количестве п и р о с у л ь ф а т. Удалить $SO_3$ количественно из пиросульфата прокаливанием не легко; поэтому прибавляют маленькими порциями $(NH_4)_2CO_3$; последний реагирует с пиросульфатом, образуя нормальный сульфат и сульфат аммония, легко улетучивающийся при нагревании. Сульфат прокаливают затем до постоянного веса. $Na_2SO_4$ нельзя совершенно освободить от воды путем нагревания его при 900° (несколько выше точки плавления), не вызывая в то

[1] Об определении лития см.: S. P a l k i n J. Am. Ch. Soc, **38**, 2326 (1916); E. C a l e y, E. A x i l r o d, Ind. Eng. Ch. Anal. Ed. **14**, 242 (1942), а также примечание на стр. 433 в этой главе. О разделении калия, рубидия и цезия см.: R. W e l l s, R. S t e v e n s, Ind. Eng. Ch. Anal. Ed. **6**, 439 (1934); **2**, 236 (1937).

же время некоторой потери его от улетучивания. Если прокаливание производить при 400—700°, соль будет содержать только 0,05% воды. $K_2SO_4$ можно прокаливать при температурах от 400 до 800°, но не выше, иначе начнется его улетучивание [1].

### Прямые методы определения калия

Для определения калия в присутствии натрия имеются два основных метода. В первом из них калий осаждают в виде хлороплатината, после чего взвешивают или непосредственно $K_2PtCl_6$ или металлическую платину, полученную восстановлением этой соли. Во втором методе калий осаждают в виде перхлората и взвешивают $KClO_4$. Других вполне точных методов определения калия в присутствии натрия в настоящее время не имеется [2].

Хлороплатинатный метод обычно считается более точным по сравнению с перхлоратным, но недостатком его является применение дорогого реактива [3]. Кроме того, осадок хлороплатината калия обычно не имеет состава, точно отвечающего формуле $K_2PtCl_6$ и для вычисления веса калия по весу осадка требуется эмпирический фактор пересчета. Перхлоратный метод — новее хлороплатинатного. Он теперь широко распространен и дает очень хорошие результаты.

**1. Хлороплатинатный метод.** Этот метод основан на нерастворимости хлороплатината калия в 80%-ном этаноле и на легкой растворимости в этой жидкости хлороплатината натрия [4]. Реактивом здесь служит платинохлористоводородная кислота.

Исследуемое вещество в виде хлоридов щелочных металлов [5] (при отсутствии других металлов) обрабатывают избытком платинохлористоводородной кислоты и выпаривают полученный

---

[1] H. Remy, R. Siegmund, Z. anal. Ch. **93**, 327 (1933).

[2] Было предложено очень много методов, в которых калий определяется в виде кобальтинитрита осаждением его кобальтинитритом натрия, но все эти методы не дают совершенно точных результатов при анализе. Однако для некоторых объектов получаемыми результатами можно удовлетвориться. Осадок, образующийся при добавлении кобальтинитрита натрия к раствору соли калия, всегда содержит в себе натрий; ему приписывают формулу $K_2NaCo(NO_2)_6$ и при некоторых условиях осаждения состав его приближается к этой формуле. Отношение Na : K в этом осадке все же непостоянно и зависит от соотношения между концентрациями этих металлов в растворе и от условий осаждения. Уилкокс [L. Wilcox, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **9**, 136 (1937)] утверждает, что хорошие результаты получаются при применении в качестве реактива чистого $Na_3Co(NO_2)_6$ и при осаждении в азотнокислом растворе вместо уксуснокислого.

[3] Платину можно, однако, извлечь из осадка и фильтрата, превратить в платинохлористоводородную кислоту и последнюю снова применить для анализа. О регенерации платины см.: M. Swisher, F. Hummel, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **11**, 162 (1939).

[4] Хлороплатинаты калия и натрия не образуют ни смешанных кристаллов, ни двойных солей. Хлороплатинат калия дает кристалл изометрической системы, а хлороплатинат натрия $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ — триклинической.

[5] Например, полученных как описано на стр. 783 и сл.

раствор до малого объема. Хлориды обоих металлов переходят в хлороплатинаты с выделением соляной кислоты:

$$2KCl + H_2PtCl_6 \rightarrow K_2PtCl_6 + 2HCl,$$
$$2NaCl + H_2PtCl_6 \rightarrow Na_2PtCl_6 + 2HCl.$$

Очень важно, чтобы реактив добавлялся в количестве, достаточном для превращения всего натрия в хлороплатинат, так как NaCl нерастворим в 80%-ном спирте. Остаток после выпаривания обрабатывают 80%-ным спиртом. Хлороплатинат натрия и избыток платинохлористоводородной кислоты растворяются в спирту, а хлороплатинат калия остается нерастворенным; последний отфильтровывают, промывают, высушивают при 135° и взвешивают. Как уже было отмечено [1], высушенный остаток не имеет состава, точно отвечающего формуле $K_2PtCl_6$ и потому при пересчете веса высушенного при 130—140° осадка $K_2PtCl_6$ на KCl пользуются обычно эмпирическим фактором [2] 0,3056 вместо теоретического фактора $\frac{2KCl}{K_2PtCl_6} = 0{,}3067$.

При выполнении особо точных работ следует находить эмпирический фактор для каждого приготовленного реактива, взяв навеску чистого KCl и определив вес осадка хлороплатината, полученного при применении этого реактива.

При выщелачивании смеси хлороплатинатов спиртом следует избегать растворов более концентрированных, чем 80%-ный, так как такие растворы могут вызвать разложение хлороплатината натрия:

$$Na_2PtCl_6 \rightarrow 2NaCl + PtCl_4.$$

---

[1] Отклонение от теоретического состава объясняют различным образом: а) присутствием в платинохлористоводородной кислоте таких соединений, как $H(NO)PtCl_6$ или $H_2Pt(OH)Cl_5$, б) гидролизом осадка водой по уравнению,

$$K_2PtCl_6 + H_2O \rightarrow K_2Pt(OH)Cl_5 + HCl$$

и в) частичным восстановлением осадка альдегидом, который всегда присутствует в малых количествах в обычном спирте:

$$K_2PtCl_6 + CH_3CHO + H_2O \rightarrow K_2PtCl_4 + CH_3COOH + 2HCl,$$
$$K_2PtCl_4 \rightarrow 2KCl + PtCl_2;$$

последнее объяснение приведено в статье: R. Streibinger, H. Holzer, Z. anal. Ch. **90**, 81 (1932).

Кроме того, высушенный осадок не вполне свободен от воды. Смит и Шид [G. Smith, A. Shead, J. Am. Ch. Soc. **53**, 947 (1931)] показали, что при замене платинохлористоводородной кислоты хлороплатинатом лития осаждается хлороплатинат калия, имеющий теоретический состав. В этом случае можно пользоваться теоретическим фактором пересчета $K_2PtCl_6$ на KCl. Более того, хлороплатинат калия, полученный при применении соли лития в качестве реактива, можно высушить при 260°, в то время как обычный загрязненный осадок $K_2PtCl_6$ разлагается при температурах, превышающих 160°.

[2] R. Fresenius, Z anal. Ch. **21**, 234 (1882). Исследования Фрезениуса и Брентона [H. Fresenius, P. Brenton, Z. anal. Ch. **50**, 21 (1911)] показали, что при пользовании этим фактором получаются очень точные результаты.

Растворимость хлороплатината калия в 80%-ном спирте при 20° равна приблизительно 4 *мг* в 100 *мл*. Потеря калия вследствие растворимости осадка $K_2PtCl_6$ ничтожно мала, если объем алкогольного раствора остается все время небольшим. Следует помнить, что в присутствии избытка осаждающего реактива или хлороплатината натрия и при недостижении состояния равновесия растворимости во время промывания, потеря от растворимости его будет значительно меньше, чем этого можно было бы ожидать, рассчитывая по данной нами выше величине растворимости (4 *мг* в 100 *мл*).

Аммоний, рубидий и цезий также дают нерастворимые в спирте хлороплатинаты и, если эти катионы присутствуют в растворе, они будут приняты за калий. Аммонийные соли можно легко удалить перед осаждением, прокаливая смесь хлоридов при невысокой температуре.

Хлороплатинат лития растворим в спирте и, следовательно, он переходит в фильтрат вместе с хлороплатинатом натрия.

Раствор, из которого осаждают $K_2PtCl_6$, не должен содержать ионов $SO_4^{2-}$, так как $Na_2SO_4$ нерастворим в спирте. Вообще никаких других солей, помимо хлоридов щелочных металлов, в растворе не должно быть; допустимо только присутствие малых количеств хлоридов кальция, магния и стронция.

Промытый осадок хлороплатината калия в обычной аналитической практике удобнее не взвешивать непосредственно, а восстанавливать до металлической платины, определять вес последней и затем рассчитывать содержание калия по отношению 2K : Pt. При таком окончании хода определения калия можно производить осаждение его в присутствии сульфатов, фосфатов, кальция, магния и многих других металлов [1].

*Ход анализа.* Нижеследующий ход анализа применим для определения калия в смеси хлоридов калия и натрия (лития) при отсутствии в ней примеси других веществ.

Навеску пробы (обычно не более 0,25 *г*) растворяют в 5—10 *мл* горячей воды в маленькой фарфоровой чашке. Затем прибавляют раствор платинохлористоводородной кислоты (содержащей 0,1 *г* платины в 1 *мл*) в таком количестве, чтобы ее хватило на соединение со всеми присутствующими щелочными металлами (рассчитывают, предполагая, что вся проба состоит из хлорида натрия). Раствор должен остаться прозрачным. Чашку с раствором ставят на паровую баню и выпаривают раствор почти (но не совсем) досуха. Полученная сиропообразная жидкость должна затвердевать при охлаждении. Затем к охлажденной массе приливают 10 *мл* 80%-ного (по объему) спирта [2] и

[1] Восстановление $PtCl_6^{2-}$ до платины лучше всего производить металлическим магнием. См. W. Hicks, Ind. Eng. Ch. 5, 650 (1913), T. Keitt, H. Shiver, Ind. Eng. Ch. **10**, 219, 994 (1918); **11**, 1049 (1919).

[2] 80%-ный по объему спирт приготовляют смешением 5 объемов 95%-ного спирта с 1 объемом воды. Удельный вес смеси должен быть равен 0,86.

раздавливают ее на кусочки при помощи стеклянной палочки с расплющенным концом. Когда остаток будет хорошо измельчен, жидкость сливают с него через маленький бумажный фильтр, стараясь удержать возможно больше осадка $K_2PtCl_6$ в чашке.

Экстрагирование осадка в чашке повторяют несколько раз, приливая по 1—2 *мл* 80%-ного спирта, перемешивая и декантируя жидкость через фильтр, пока алкогольная вытяжка не будет получаться совершенно бесцветной. Оставшиеся в чашке кристаллы $K_2PtCl_6$ должны иметь золотисто-желтый цвет. Если цвет остатка оранжевый или оранжево-красный, это значит, что в нем остался неизвлеченный хлороплатинат натрия. Выделение $K_2PtCl_6$ надо производить в комнате, воздух которой не содержит аммиака и аммонийных солей. Когда весь хлороплатинат натрия будет извлечен из остатка, фильтру и чашке дают высохнуть (для удаления спирта). Затем во взвешенный фарфоровый тигель (или очень маленькую легкую фарфоровую чашку или стакан из стекла пайрекс) переносят из чашки возможно большее количество осадка $K_2PtCl_6$, которое осталось в чашке и на фильтре, растворяют в маленьком объеме горячей воды, переносят раствор в тигель, содержащий главную массу осадка, и все выпаривают досуха. Сухой остаток высушивают при 130—140°. Тигель во время высушивания надо неплотно прикрыть, чтобы избежать потери от разбрызгивания. Вес хлороплатината калия пересчитывают на хлорид калия, пользуясь фактором 0,3056 [1]. Взвешенный осадок и фильтрат сохраняют для извлечения из них платины.

Примечание. Анализируемую смесь хлоридов лучше сначала превратить в перхлораты[2], обрабатывая хлорной кислотой и выпаривая раствор досуха, а затем разделить хлороплатинатным методом в несколько измененной форме. Перхлораты растворяют в малом объеме горячей воды, добавляют спирт, затем платинохлористоводородную кислоту до осаждения калия и избыток ее сверх того. После этого приливают еще спирт в таком количестве, чтобы концентрация его о растворе стала равной 80—85% по объему. Когда раствор остынет, осадок отфильтровывают, промывают и взвешивают в виде $K_2PtCl_6$ после высушивания при 300—350°. Этот метод имеет следующие преимущества: $H_2PtCl_6$ добавляется только в таком количестве, которое нужно для реакции с калием, так как перхлорат натрия растворим в спирту; можно пользоваться более концентрированными спиртовыми растворами чем в методе Фрезениуса; этот метод является методом осаждения, а не экстрагирования; хлороплатинат калия можно высушивать при 350° для получения его в совершенно безводной форме; при вычислении процентного содержания калия можно пользоваться теоретическим фактором пересчета.

**2. Перхлоратный метод.** Перхлоратный метод разделения калия и натрия основан на том, что перхлорат калия очень мало растворим в таких органических жидкостях, как безводный этило-

[1] Для пересчета на $K_2O$ применяют фактор 0,1931.
[2] G. Smith, A. Shead, J. Am. Ch. Soc. 54, 1772 (1932).

вый спирт [1], н.бутиловый спирт [2] или смесь последнего с этилацетатом [3], в то время как $NaClO_4$ (и $LiClO_4$) легко в них растворяется. При применении этого метода хлориды щелочных металлов превращают в перхлораты, обрабатывая их хлорной кислотой и выпаривая раствор досуха. Остаток растворяют в минимальном количестве воды и осаждают $KClO_4$ добавлением большого избытка органического растворителя или же обрабатывают этим органическим раствором непосредственно сухой остаток. Осажденный или оставшийся нерастворенным перхлорат калия промывают и затем взвешивают после высушивания при 160—350°. При желании в фильтрате можно определить натрий и литий.

*Метод обработки бутиловым спиртом — этилацетатом* [4]. Было найдено [5], что из всех органических жидкостей, применяемых для отделения нерастворимых перхлоратов (калия, рубидия и цезия) от растворимых (натрия и лития), наилучшей является смесь равных частей безводного н.бутилового спирта и этилацетата. Это — метод экстракции, так как безводные перхлораты экстрагируются органической смесью. Перхлорат калия окклюдирует остаток перхлората натрия; поэтому остаток надо растворить в воде, выпарить раствор досуха и экстракцию повторить. Взвешиваемый перхлорат калия содержит в себе все же немного окклюдированного перхлората натрия, что компенсирует небольшую потерю перхлората калия от растворимости (в условиях хода анализа при комнатной температуре растворимость перхлората калия в смеси н.бутилового спирта и этилацетата равна 1,0 *мг* на 100 *мл*, что соответствует 0,6 *мл* KCl). Выделенный перхлорат калия надо перед взвешиванием высушить при 350° для полного удаления окклюдированной им воды. Аммонийные соли и сульфаты должны отсутствовать.

*Требуемые реактивы.* Хлорная кислота (60—70%-ный раствор, не содержащий нелетучих веществ).

Нормальный бутиловый спирт. Химически чистый реактив фракционируют, собирая фракцию, переходящую при 116—118° (при 760 *мм* рт. ст.).

Этилацетат. Реактив должен быть безводным и не должен содержать этилового спирта. Чистота реактива 99,7—100%.

*Ход анализа.* Смесь хлоридов [6] калия и натрия (лития) переносят в стакан из стекла пайрекс емкостью 150 *мл* и растворяют в малом объеме воды. Затем приливают хлорную кислоту в количестве, превышающем в 2—3 раза требуемое теоретически по формуле, но не меньше, чем 1 *мл* (60—70% $HClO_4$). Раствор выпаривают на горячей плитке досуха (не выше 350°) и если

[1] G. Baxter, M. Kobayashi, J. Am. Ch. Soc. **39**, 249 (1917).
[2] G. Smith, J. Am. Ch. Soc. **45**, 2072 (1923).
[3] G. Smith, J. Ross, J. Am. Ch. Soc., **47**, 1020 (1925).
[4] G. Smith, J. Ross, ibid. **47**, 1020 (1925).
[5] G. Smith, J. Am. Ch. Soc. **47**, 762 (1925).
[6] Можно применять нитраты, ацетаты и т. п., но не сульфаты. Кальций и магний могут присутствовать в анализируемом веществе.

на стенках стакана остается $HClO_4$, капли ее удаляют, обводя стакан снаружи пламенем. Охладив стакан, остаток растворяют в воде (2—3 *мл* обычно бывает достаточно) и снова выпаривают раствор на плитке досуха. Охлажденный остаток обрабатывают 10—20 *мл* смеси равных частей безводного н. бутанола и этилацетата и нагревают при температуре, близкой к кипению, в течение 2—3 мин. Жидкость охлаждают до комнатной температуры и сливают с остатка через взвешенный тигель Гуча или фарфоровый фильтрующий тигель. Остаток промывают 2—3 раза небольшими порциями (по 3—5 *мл*) смеси н.бутилового спирта и этилацетата. Промытый остаток затем снова растворяют в минимальном количестве горячей воды, раствор выпаривают досуха и снова экстрагируют остаток 10 *мл* растворителя. Остаток переносят в тигель при помощи тонкой струи растворителя из промывалки и промывают его около 10 раз маленькими порциями (по 1 *мл*) смеси н.бутилового спирта и этилацетата. Высушив стакан, в котором происходило осаждение, сметают кисточкой частицы остатка в тот же тигель. Затем помещают тигель на несколько минут в сушильный шкаф, нагретый до 110°, и прокаливают 15 мин. при 350° в муфеле. $KClO_4$ охлаждают и взвешивают.

Примечания. 1. В приведенном ходе анализа вместо смешанного реактива (бутиловый спирт — этилацетат) можно применять один безводный этилацетат (99,7—100%). Растворимость перхлората калия в этилацетате равна 1,3 *мг* в 100 *мл* при 25°. Хотя растворимость перхлората натрия в этилацетате (8,4 *г* в 100 *мл* при 25°) и меньше, чем в смешанном реактиве (13,2 *г* в 100 *мл*), все же эта растворимость достаточно велика, чтобы растворитель мог с успехом применяться.

2. В фильтрате можно определить натрий, выпаривая этилацетат и осаждая затем NaCl добавлением раствора хлороводорода в н.бутиловом спирте. Выпавший осадок NaCl можно взвесить или оттитровать нитратом серебра по методу Мора. В фильтрате от NaCl можно определить литий в виде сульфата. Детали этой процедуры см. примечание 3 на стр. 432.

Приведенные ниже данные из этой статьи показывают точность метода и размер ошибки, происходящей при однократном выщелачивании смеси перхлоратов:

| Взято KCl *г* | Взято NaCl *г* | Найдено KCl | | Найдено NaCl после двукратного выщелачивания $KClO_4$ *г* |
|---|---|---|---|---|
| | | после одного выщелачивания *г* | после двукратного выщелачивания *г* | |
| 0,1293 | 0,1306 | 0,1305 | 0,1292 | 0,1306 |
| 0,1463 | 0,1349 | 0,1472 | 0,1462 | 0,1344 |
| 0,1416 | 0,1355 | 0,1427 | 0,1416 | 0,1350 |
| 0,2346 | 0,0318 | — | 0,2336 | 0,0316 |

## Прямые методы определения натрия

Натрий можно определять в фильтрате после отделения калия в виде хлороплатината калия или перхлората калия методами, которые мы здесь описывать не будем. Обычно значи-

тельно удобнее осаждать Na непосредственно, без предварительного отделения калия.

Прямой метод определения натрия в присутствии других щелочных металлов (за исключением лития) основан на осаждении малорастворимого тройного ацетата, имеющего общую формулу:

$$Na(C_2H_3O_2) \cdot M(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 6H_2O,$$

где M — магний, цинк, никель и некоторые другие двухвалентные металлы. Было найдено, что тройные ацетаты с цинком и магнием[1] являются наилучшими соединениями для осаждения натрия.

**Определение натрия в виде тройного ацетата цинка, уранила и натрия**[2]. Растворимость $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$ в воде довольно велика: 5,85 *г* в 100 *мл* раствора при 21°. Очевидно поэтому, что для количественного выделения натрия требуется особый метод осаждения. Было найдено, что натрий можно осадить полностью добавлением относительно большого количества концентрированного раствора реактива, уранил-цинк-ацетата, насыщенного тройной солью, к очень малому объему исследуемого раствора. Тройной ацетат выпадает при этом почти мгновенно в виде крупных кристаллов, но для уверенности в полноте осаждения надо дать раствору постоять еще час, изредка его перемешивая. Выделенный осадок переносят в фильтрующий тигель и промывают несколькими малыми порциями реактива, насыщенного тройной солью. Затем промывную жидкость отмывают 95%-ным спиртом, также предварительно насыщенным уранил-цинк-натрий-ацетатом. Для удаления спирта осадок промывают ацетоном (или эфиром) и удаляют последний, пропуская через тигель ток воздуха. Осадок взвешивают затем в воздушно-сухом состоянии в виде $NaC_2H_3O_2 \cdot Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 6H_2O$.

Фактор для пересчета на натрий очень мал, что является большим преимуществом этого метода при определении малых количеств натрия. С другой стороны, большой относительный вес осадка (малый фактор пересчета) ограничивает величину навески, и если натрий и калий присутствуют примерно в одинаковых количествах, то приходится брать аликвотные части раствора пробы.

Содержание воды в высушенном тройном ацетате несколько больше, чем это отвечает формуле гексагидрата. Количество посторонней влаги («цеолитной влаги» по Шоорлю[3]) зависит от относительной влажности воздуха, в котором высушивали осадок.

В следующей таблице приведены результаты, полученные Шоорлем при высушивании осадков в воздухе с различной от-

[1] E. Caley, C. Foulk, J. Am. Ch. Soc. **51**, 1664 (1929).
[2] H. Barber, I. Kolthoff, J. Am. Ch. Soc. **50**, 1625 (1928).
[3] N. Schoorl, Rec. trav. ch. **59**, 305 (1940).

носительной влажностью. Высушивание производилось при комнатной температуре.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Относительная влажность, % . | 0 | 0,34 | 0,68 | 0,94 | 0,98 |
| Число молекул $H_2O$ в молекуле осадка . . . . . | 6,17 | 6,45 | 6,53 | 6,64 | 6,80 |

Несколько повышенные результаты анализа, которые получаются при пренебрежении этой посторонней влагой в осадке, компенсируются потерями, происходящими в ходе анализа вследствие незначительной растворимости осадка. Следует отметить, что гидратная вода в тройном ацетате связана очень прочно: она не удаляется даже тогда, когда осадок высушивают при 110°.

Литий мешает этому определению, так как он также образует с ацетатом уранила и цинка мало растворимую тройную соль. Поэтому литий перед осаждением натрия надо предварительно удалять. Калий не мешает определению, если он не присутствует в очень больших количествах. Исследуемый раствор должен содержать не более 50 *мг* хлорида калия в 1 *мл*; если концентрация его превышает указанную, раствор надо соответственно разбавить водой. Так как для осаждения надо затем прилить реактив в количестве 10 *мл* на каждый 1 *мл* исследуемого раствора, то при очень большом количестве калия такое предварительное разбавление становится мало применимым. В этом случае лучше предварительно удалить бóльшую часть калия осаждением его в виде $KClO_4$ в 70%-ном спиртовом растворе, для чего приливают раствор перхлората аммония [1].

Аммонийные соли, соли магния, кальция и бария могут присутствовать в относительно больших количествах; соли стронция приводят к повышенным результатам [2]. Такие органические кислоты, как щавелевая и винная, мешают определению. Мешают также те анионы, которые дают осадки с реактивом, например ионы [3] $PO_4^{2-}$. Сульфаты должны отсутствовать, если раствор содержит калий, так как сульфат калия очень мало растворим в этом реактиве.

Сульфаты можно превратить в хлориды, обрабатывая раствор хлоридом бария. Точность этого метода равна 0,5%, т. е. 1 : 200.

*Требуемые реактивы.* Ацетат цинка и уранила. Смешивают равные объемы растворов (*a*) и (*b*), дают постоять 24 часа и затем отфильтровывают осадок тройной соли натрий-уранил-цинк-ацетата; эта соль обычно всегда образуется, так

[1] H. Barber, I. Kolthoff, J. Am. Ch. Soc. **51**, 3233 (1929).

[2] В присутствии больших количеств магния, кальция и т. п. иногда необходимо переосаждение, см.: Miller, Traves, J. Soc. Ch. 1390 (1936). В этой же статье описывается метод прямого определения натрия в силикатах после разложения их по Лоуренсу-Смиту.

[3] Ионы $PO_4^{3-}$ можно удалить, обрабатывая раствор $ZnCO_3$. См. O. Overman, O. Garret, Ind. Eng. Ch. Anal. Ed. **9**, 72 (1937).

как реактивы содержат следы натрия[1]. Реактив сохраняют в склянке из стекла пайрекс.

Раствор (*a*): к 10 *г* $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ приливают 6 *г* 30%-ной уксусной кислоты, 50 *мл* воды и нагревают до растворения.

Раствор (*b*): к 30 *г* $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ прибавляют 3 *г* 30%-ной уксусной кислоты, 50 *мл* воды и нагревают до растворения.

Этиловый спирт, насыщенный натрий-цинк-уранил-ацетатом. 95%-ный спирт взбалтывают при комнатной температуре с чистым натрий-цинк-уранил-ацетатом до насыщения.

Эфир или ацетон.

*Ход анализа.* Навеску пробы, содержащую не более 8 *мг* натрия и не более 25 *мг* калия[2] и не содержащую указанных выше мешающих веществ, помещают в стакан из стекла пайрекс емкостью в 50 *мл* и растворяют в 1 *мл* воды. Затем прибавляют 10 *мл* раствора ацетата цинка и уранила, перемешивают, покрывают стакан часовым стеклом и дают постоять в течение 30—60 мин. Выделившийся осадок отфильтровывают через фильтровальный тигель (тигель Гуча, или стеклянный тигель Шотта, или фарфоровый фильтровальный тигель), жидкости дают полностью стечь с осадка и промывают стакан, в котором производилось осаждение, и осадок в тигле 5—8 раз отдельными порциями реактива (по 2 *мл* каждая). При каждом добавлении промывной жидкости раствору дают полностью стечь с осадка. Затем осадок промывают еще 5 раз отдельными порциями (по 2 *мл*) спиртового раствора для промывания (см. выше «требуемые реактивы») и несколькими малыми порциями эфира или ацетона. После этого через тигель пропускают в течение нескольких минут воздух для испарения всего эфира или ацетона, ставят тигель в шкафчик весов и через 10—15 мин. взвешивают. После взвешивания тигель следует оставить на чашке весов примерно на 10 мин. и снова взвесить. Вес не должен меняться. Для нахождения веса натрия умножают вес осадка на фактор пересчета — 0,01495.

### Косвенные методы определения натрия и калия

Один из двух щелочных металлов, натрий или калий, можно определять также косвенным путем, по разности. Для этого

[1] Если осадок тройной соли не выделится, добавляют небольшое количество хлорида натрия, чтобы насытить таким образом реактив тройным ацетатом. Фильтрование раствора надо производить при той же температуре, при которой он впоследствии будет применяться, чтобы избежать ошибки от изменения растворимости тройного ацетата при разных температурах.

[2] Если проба содержит более 25 *мг* калия, то приливают больше воды, с тем, чтобы концентрация калия стала меньше 25 *мг* в 1 *мл*, а затем прибавляют реактив в количестве 10 *мл* на каждый 1 *мл* полученного раствора.

сначала находят суммарный вес безводных хлоридов (или перхлоратов) обоих металлов, а затем определяют или 1) содержание калия хлорплатинатным или перхлоратным методами, или 2) содержание натрия методом осаждения в виде тройного ацетата. Очевидно, такой косвенный метод будет менее точным, чем метод прямого непосредственного определения обоих металлов, так как ошибка, сделанная при прямом определении одного металла, отразится и на результате, полученном для другого металла по разности. Тем не менее косвенный метод определения одного из двух щелочных металлов в аналитической практике применяется очень часто с вполне удовлетворительными результатами. Когда требуются результаты особенно большой точности, надо каждый из элементов, натрий и калий, определять в отдельных порциях пробы методами, описанными нами выше [1]. Для проверки получаемых результатов можно также предварительно определить вес суммы обоих хлоридов.

В тех случаях, когда один из щелочных металлов определяется косвенным путем, надо, конечно, сначала удалить из раствора все другие металлы, чтобы вес сухого остатка действительно показывал сумму KCl и NaCl. После ряда отделений [2] в растворе остаются только соли калия, натрия и аммония. Обычно все эти катионы находятся в виде хлоридов. $NH_4Cl$ удаляется затем прокаливанием при низкой температуре. Температуру прокаливания надо тщательно регулировать, так как хлориды натрия и калия улетучиваются при температурах, превышающих их точки плавления. Если же хлориды прокаливать при недостаточно высокой температуре, то они удерживают в себе воду. Поэтому прокаливание надо производить точно до температуры начинающегося плавления. Сульфаты щелочных металлов значительно менее летучи, чем хлориды; их следовало бы предпочесть последним, если бы сульфат-ионы не мешали как определению натрия, так и определению калия.

### *ЗАДАЧИ*

1. Какой минимальный объем раствора $H_2PtCl_6$, содержащего 0,10 *г* Pt в 1 *мл*, надо взять для уверенности в полном превращении 0,200 *г* смеси хлоридов натрия и калия в хлороплатинаты?
   *Отв.*: 3,34 *мл*.
2. При определении калия в навеске 0,500 *г* хлороплатинатным методом был получен результат 20,27% $K_2O$. Если потеря от растворимости была равна 1,0 *мг* $K_2PtCl_6$, чему равно действительное содержание $K_2O$?
   *Отв.*: 20,31%.

---

[1] Навеску пробы (например, смеси хлоридов) можно растворить в воде, разбавить раствор до определенного объема (или веса), взять $^1/_5$ или $^1/_{10}$ полученного раствора для определения натрия методом осаждения тройного ацетата, а остальное применить для определения калия. Если содержание натрия будет не намного меньше, чем содержание калия, то такое определение из малой аликвотной части будет достаточно точным ввиду очень высокого молекулярного веса тройного ацетата.

[2] См., например, определение щелочных металлов в горных породах, стр. 783.

3. Осадок хлороплатината калия, полученный при анализе навески в 0,7504 *г* пробы, был восстановлен магнием до металлической платины. Было получено 0,1122 *г* металлической платины. Чему равен процент калия в пробе?

4. 0,2046 *г* смеси безводных хлоридов натрия и калия растворили в воде и затем взяли 0,1 объема полученного раствора для определения натрия осаждением его в виде тройного ацетата. Полученный осадок весил 0,2117 *г*. Найдите процент натрия и калия во взятой для анализа смеси.
*Отв.:* 15,47% Na; 31,82% K.

5. Навеска в 0,3575 *г* смеси хлоридов натрия и калия дала при анализе 0,1162 *г* $KClO_4$. Чему равно процентное содержание каждого из этих металлов в пробе при расчете на $Na_2O$ и $K_2O$?

6. Если взвешенный осадок цинк-уранил-натрий-атетата содержал 7 молекул кристаллизационной воды вместо шести, какова должна быть ошибка в сделанном определении натрия?
*Отв.:* +1,2% относит.

7. Для определения калия хлороплатинатным способом требуется 80%-ный по объему спирт. Сколько надо взять 95%-ного (по объему) спирта для приготовления 1 *л* спирта требуемой концентрации?

ГЛАВА XXVII

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В этой главе даны краткие описания приборов, применяемых при электролизе, и в качестве примеров электролитических методов в количественном анализе приведены описания методов электролитического определения меди и разделения меди и никеля [1].

## Приборы

**Электролитическая установка.** Для электролитических определений пользуются установкой, схематически изображенной на рис. 75 (стр. 440). Она состоит из: 1) источника прямого тока, 2) переменного сопротивления, дающего возможность регулировать силу тока и напряжение, 3) амперметра и вольтметра, 4) маленького мотора для перемешивания и 5) электродов. Детального описания прибора мы здесь не даем, так как в различных лабораториях в зависимости от специальных требований применяются различные установки, в большей или меньшей степени отличающиеся друг от друга.

Наилучшим источником тока, хотя и не всегда доступным, является сеть прямого тока на 110 *в*. Можно пользоваться переменным током на 110 *в*, превращая его в постоянный ток при помощи выпрямителей. В крайнем случае, при отсутствии лучших источников тока, применяют батареи.

Моторчик для перемешивания электролита не является абсолютной необходимостью, но он очень желателен, так как при перемешивании электролита можно применять значительно бо́льшую плотность тока и, следовательно, производить электролиз в очень короткий срок.

**Электроды.** Электроды для количественного анализа обычно делают из платины [2]. Катоды изготовляют в форме сетчатых цилиндров, цилиндров из листовой платины, сплошных или дыр-

---

[1] Более подробные описания электроанализа см. в книгах Классена, Фишера и др. (loc. cit.).

[2] Иногда применяют катоды и не из платины или ее сплавов. Для выделения некоторых металлов пользуются, например, катодами из тантала, [см. статью: B. Mears, P. Pine, Ind. Eng. Ch. Anal. Ed. 2, 298 (1930) о применении танталовых катодов при определении меди]. Удовлетворительные результаты можно иногда получить и с катодами из золота и серебра. Даже медные катоды находят себе в некоторых случаях применение, например при определении меди и цинка. Аноды почти всегда делаются из платины или ее сплавов.

чатых, волнистой пластинки из платинового листа или платиновой сетки и т. д. Наилучшая форма — сетчатый цилиндр (рис. 76). Он дает возможность свободной циркуляции жидкости во время электролиза и на поверхности такого катода хорошо отлагаются металлы. Какой бы формы ни применялся катод, он должен иметь достаточно большую поверхность (стр. 171). Иногда при электролизе пользуются платиновыми чашками, которые одновременно служат и в качестве сосуда для электролита и в качестве электрода (катода или анода).

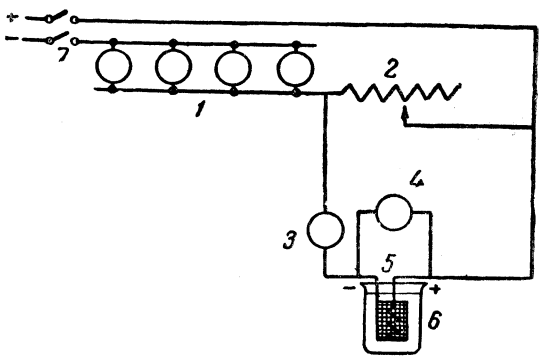



Рис. 75. Прибор для электроанализа:

*1* — реостат из лампочек накаливания; *2* — переменные сопротивления; *3* — амперметр; *4* — вольтметр; *5* — электроды; *6* — сосуд для электролиза; *7* — рубильник.

Анодом часто служит толстая платиновая проволока, свернутая в спираль, но пользуются в качестве анода и сетчатыми цилиндрами, особенно в тех случаях, когда анод с отложенным на нем веществом надо взвешивать. Циркуляция раствора во время электролиза очень хорошо достигается вращением анода (имеющего спиральную форму) при помощи мотора [1]. Анод в этом случае вставляют во втулку, укрепленную на вертикальном вращающемся стержне. Такой вращающийся анод обычно находится в центре неподвижного цилиндрического сетчатого катода. Можно также сделать катод вращающимся, а анод неподвижным или, вставив друг в друга неподвижные сетчатые цилиндры, служащие катодом и анодом, поместить в центре вращающуюся стеклянную палочку с пропеллером. В тех случаях, когда катодом служит платиновая чашка, анод берут в форме диска или плоской спирали.

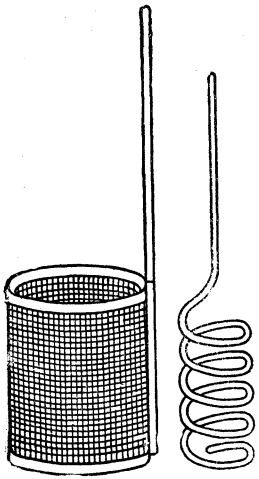


Рис. 76. Платиновый катод и платиновый анод.

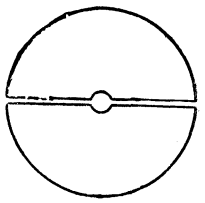


Рис. 77. Две половинки часового стекла.

[1] Перемешивание раствора можно осуществить пропусканием через раствор струи воздуха или электромагнитным путем.

**Сосуды для электролиза.** Растворы, подлежащие электролизу, обычно помещают в высокие стеклянные стаканы. Чтобы избежать потерь от разбрызгивания, стакан покрывают двумя половинками часового стекла с отверстием посередине (рис. 77).

### Пользование платиновыми электродами и уход за ними

Перед употреблением платиновый электрод надо тщательно очистить, чтобы снять с него полностью металл, отложенный при предыдущем электролизе. Большинство металлов можно удалить, погружая платиновый электрод в 6*N* $HNO_3$, обмывая его водой, снова погружая его в кипящую $HNO_3$ и потом окончательно обмывая водой. Катоды с отложенным на них никелем надо сначала обработать концентрированной азотной кислотой. $PbO_2$ удаляют с анода погружением его в разбавленную $HNO_3$, содержащую немного перекиси водорода.

Надо следить, чтобы платиновые электроды не были покрыты жиром, иначе на них плохо осаждается металл. Поэтому их никогда не следует брать пальцами за поверхность, на которой откладывается металл. Снять жир с электрода можно очень легко, нагревая его в пламени до темнокрасного каления. При такой обработке электрода пламенем надо, однако, следить, чтобы на электроде не было постороннего металла, иначе при прокаливании может образоваться сплав последнего с платиной.

Промытые электроды высушивают при 100—110° и перед электролизом взвешивают По окончании электролиза надо электроды с отложенными на них металлами промывать водой, не вынимая их с мест и не прекращая тока. После промывания разъединяют электроды, обмывают катод спиртом или лучше ацетоном и высушивают короткое время при 100°. Высушивание при 100° не должно затягиваться, так как при этом возможно окисление выделенного металла (например меди). Затем охлаждают электрод до комнатной температуры и взвешивают.

Никогда не следует проводить электролиз в кислых растворах, содержащих хлориды, так как в таких растворах сильно разъедается платиновый анод. Анод портится и в то же время получают неправильные результаты, так как платина, перешедшая с анода в раствор, отлагается на катоде. При электролизе некоторых растворов (хотя и не содержащих хлоридов) все же происходит *незначительная* коррозия платинового анода, которую при точной работе надо учитывать, так как она приводит к соответствующему увеличению веса катода. Коррозию анода определяют, просто взвешивая его до и после электролиза.

Некоторые металлы (цинк, галлий и висмут) нельзя отлагать непосредственно на платине. Эти металлы (особенно цинк), очевидно, образуют сплавы с платиной или во всяком случае так на нее действуют, что при последующем растворении их платина тускнеет или темнеет. Этой опасности избегают, покрывая платиновый электрод сначала медью и только потом выделяя на нем один из указанных металлов.

### Электролитическое определение меди

**Сущность метода.** Мы отмечали уже (стр. 167), что медь можно количественно выделить электролизом из слабокислого раствора, применяя электродвижущую силу около 2 *в*.

Реакции, происходящие на электродах, выражаются следующими уравнениями:

$$\left.\begin{array}{l} Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \\ (2H^+ + 2e \rightarrow H_2) \end{array}\right\} \text{(катод)},$$

$$2OH^- \rightarrow {}^1/_2O_2 + H_2O + 2e \text{ (анод)}.$$

**Условия электролиза.** Электролиз производится в растворе, содержащем свободные $H_2SO_4$ и $HNO_3$. Кислотность раствора не должна быть слишком высокой, иначе осаждение меди будет неполным или получится плохой осадок (рыхлый, отстающий от платины). Действие азотной кислоты, благоприятствующей образованию чистого плотного отложения меди, объясняется деполяризацией водорода у катода (стр. 171):

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O.$$

Потенциал восстановления нитрат-ионов ниже потенциала разряда ионов $H^+$ и поэтому водород не выделяется в свободном состоянии. По мере хода реакции раствор становится все менее кислым, и если процесс слишком продолжится, то может начаться отложение на катоде других металлов, например никеля. Нитрат-ионы можно вводить в раствор в виде $HNO_3$ или $NH_4NO_3$. При пользовании азотной кислотой надо следить, чтобы она не содержала азотистой кислоты, так как последняя замедляет выделение меди или приводит к образованию осадка, содержащего CuO. Окислы азота можно удалить из $HNO_3$ предварительным кипячением ее перед добавлением в электролит или же разрушить их в самом электролите, прибавляя к нему мочевину:

$$2HNO_2 + (NH_2)_2CO \rightarrow 3H_2O + 2N_2 + CO_2.$$

Металлы, находящиеся в ряду напряжения ниже меди, должны конечно отсутствовать. Свинец не мешает, так как он при соответствующей кислотности откладывается в виде двуокиси на аноде. Железо мешает определению. Ионы $Fe^{3+}$ препятствуют выделению меди и, кроме того, будучи восстановленными током до двухвалентных, могут при высокой кислотности восстановить ионы $NO_3^-$ до $HNO_2$. Присутствие очень малых количеств железа все же вполне допустимо. Медь на катоде должна отлагаться ровным плотным слоем розового цвета. Если цвет осадка темный, значит в нем находятся другие металлы помимо меди. Губчатые осадки получаются при слишком высоких плотностях тока, неправильной кислотности раствора и при отсутствии нитрат-ионов.

*Ход анализа.* Исследуемый нейтральный раствор, содержащий 0,2—0,25 *г* меди и не содержащий упомянутых выше мешающих веществ, переносят в стакан емкостью 150 *мл* и разбавляют водой до 100 *мл*. Затем прибавляют 2 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и 1 *мл* концентрированной $HNO_3$ (последняя должна быть свежепрокипяченной для удаления окислов азота). Очистив электроды, их высушивают, взвешивают катод и затем вставляют оба электрода на их места в приборе. Ток должен быть выключен. Следует убедиться в том, что катод действительно присоединен к отрицательному полюсу. Если пользуются вращающимся анодом, то надо проверить, не будет ли он прикасаться к катоду во время вращения. Затем поднимают стакан и устанавливают его так, чтобы электроды при погружении доходили почти до дна стакана и чтобы катод был покрыт раствором почти до верхнего края сетки. Стакан должен стоять на деревянной подставке или на нескольких деревянных кружках так, чтобы его можно было легко опустить и снять с места к концу электролиза. Стакан покрывают половинками часового стекла и включают ток, поставив вначале максимальное сопротивление. Дальше продолжают реакцию согласно пп. 1 или 2 в зависимости от того, применяется перемешивание раствора или нет.

1. Электролиз без перемешивания электролита. Сопротивление уменьшают так, чтобы сила тока стала равной примерно 0,5 *а* (наблюдают по амперметру) и оставляют на ночь при напряжении тока [1] в 2 *в* или более.

Можно также применять ток в 1,5 *а* и проводить электролиз 3 часа.

2. Электролиз с перемешиванием электролита. Включают мотор, вращающий анод или стеклянный пропеллер, и устанавливают его скорость такой, чтобы раствор сильно перемешивался и чтобы в то же время можно было не опасаться разбрызгивания жидкости. Сопротивление регулируют затем так, чтобы сила тока была равна 3—4 *а*, а напряжение у электродов 2—4 *в* (но не больше, если одновременно присутствует никель). Электролиз продолжают в течение 45 мин. или до полного исчезновения голубого цвета раствора (ионов $Cu^{2+}$).

Независимо от того, как было произведено выделение меди (по п. 1 или 2), анализ продолжают дальше следующим образом. Обмывают над стаканом часовое стекло и, если нужно, приливают еще воды, чтобы уровень жидкости в стакане оказался выше сетки катода. Затем продолжают электролиз еще полчаса, если электролиз ведется по п. 1, и четверть часа, если электролиз проводят по п. 2 (в последнем случае снижают силу тока до 0,5—1 *а*). Если к концу указанного времени на верхней части катода, оказавшейся теперь под уровнем жидкости в стакане, не

[1] В качестве источника тока можно пользоваться одним свинцовым аккумулятором (стр. 167).

появился розовый осадок меди, то осаждение можно считать законченным. В противном случае продолжают электролиз еще некоторое время и снова испытывают раствор на полноту выделения меди, приливая немного воды и наблюдая, будет ли выделяться осадок на том отрезке палочки катода, который оказался теперь под водой.

По окончании электролиза стакан с электролитом медленно опускают вниз (или поднимают кверху электроды), направляя в то же время струю воды из промывалки на освобождающиеся от раствора части электродов. Ток не следует прекращать до тех пор, пока электроды не будут вполне вынуты из электролита и тщательно промыты.

Если на катоде останутся не отмытые капли кислого раствора, то при прекращении тока может начаться растворение выделенной меди. Отъединив затем электроды, погружают катод в стакан с чистой водой для удаления последних следов растворимых веществ и прополаскивают его несколько раз в спирте или ацетоне для удаления воды. Поместив катод в сушильный шкаф, нагретый до 100°, оставляют его на 2—3 мин., затем охлаждают до комнатной температуры, взвешивают и вычисляют процентное содержание меди [1].

### Разделение меди и никеля и определение их электролизом

Теория разделения металлов электролизом была нами кратко изложена в гл. X (стр. 169 и сл.).

**Сущность метода.** Для отделения меди от никеля проводят электролиз раствора солей обоих металлов в азотно-сернокислом растворе при разности потенциалов в 2—4 *в* и перемешивании электролита; в этих условиях медь отлагается на катоде, а никель остается в растворе. Раствор после электролиза выпаривают до начала выделения густых белых паров серной кислоты для удаления $HNO_3$, которая мешает электролитическому отложению. Остаток после выпаривания обрабатывают водой и избытком аммиака. Полученный раствор, содержащий никель в виде комплексных ионов $Ni(NH_3)_4^{2+}$, подвергают электролизу; никель выделяется на катоде.

**Условия электролиза.** Количественное отделение меди от никеля путем электролиза требует выделения первого металла из сильно кислого раствора при регулируемой разности потенциалов между электродами. При несоблюдении требуемых усло-

[1] При очень точной работе раствор после электролиза надо насытить сероводородом для осаждения последних следов меди, оставшихся в растворе; выпавший осадок отфильтровывают, промывают раствором бесцветного сульфида аммония, сжигают в фарфоровом тигле и прокаливают до получения CuO. Перечислив вес CuO на медь, найденную поправку прибавляют к весу меди, выделенной на катоде. Другие металлы, выделяющиеся сероводородом из кислых растворов, должны, конечно, отсутствовать, в противном случае с осадком от сероводорода надо производить дальнейшие операции разделения. (*Выделение последних следов меди можно также производить внутренним электролизом, как описано на стр. 446 *).

вий может произойти частичное выделение никеля вместе с медью, что приведет, конечно, к неверным результатам определения обоих металлов.

Никель не может быть количественно выделен из слабокислого раствора. Из раствора, содержащего избыток аммиака и $(NH_4)_2SO_4$, никель легко выделяется. То обстоятельство, что никель находится в растворе в виде комплексных ионов $Ni(NH_3)_4^{2+}$ приводит к образованию хорошего плотного слоя металла на катоде (стр. 171). Электролиз лучше всего производить из раствора сульфатов, хотя можно применять и растворы хлоридов. Нитраты создают затруднения и потому они должны отсутствовать. Металлы, образующие гидроокиси в аммиачном растворе, например $Fe^{III}$, должны быть удалены перед электролизом, так как осадок гидроокисей окклюдируется в большей или меньшей степени отлагаемым на катоде никелем. Серебро и цинк, также образующие с аммиаком растворимые комплексы, должны отсутствовать, потому что они будут выделяться на катоде вместе с никелем. Соли $Fe^{II}$ сильно мешают определению. Кобальт осаждается вместе с никелем, но для количественного выделения последних следов его из раствора требуется применение особых мер. Электролиз не следует производить слишком долго, так как анод несколько разъедается.

**Ход анализа при определении меди и никеля в медно-никелевом сплаве**[1]. Приведенный ход анализа применим для определения меди и никеля только в таких сплавах этих металлов, которые содержат м а л ы е количества железа, например в монельметалле или в сплавах, идущих на изготовление разменной монеты. После электролитического выделения меди следует удалить железо двукратным осаждением его аммиаком (стр. 330).

Если исследуемый сплав загрязнен жиром, его следует обработать предварительно горячим 6*N* раствором NaOH, затем обмыть водой и высушить. Навеску сплава в 0,5 *г*[2] помещают в стакан емкостью 150 *мл* и растворяют в смеси 10 *мл* воды, 1 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и 2 *мл* концентрированной $HNO_3$. Раствор кипятят для удаления окислов азота и разбавляют водой до 100 *мл*.

*Определение меди* производят по указаниям, данным на стр. 442, применяя или медленный или быстрый метод электролиза.

*Определение никеля.* Сначала удаляют из раствора азотную кислоту. Раствор после электролитического выделения меди упаривают, насколько это возможно, на плитке, дающей невысокую температуру, а затем сильно нагревают до выделения паров

---

[1] Willard, Furman, Elementary Quantitative Analysis.

[2] Если исследуемый металл состоит из относительно больших кусков, берут бо́льшую навеску, растворяют ее соответственно в большем количестве кислоты, переносят раствор в мерную колбу, разбавляют водой до метки и берут для анализа аликвотную часть полученного раствора.

серной кислоты. Остаток охлаждают и осторожно приливают к нему 25 *мл* воды. Железо (которое должно быть теперь в трехвалентном состоянии) осаждают добавлением избытка в 10 *мл* разбавленного раствора аммиака (1 : 1). Жидкость фильтруют через маленький фильтр, собирая фильтрат в стакан емкостью 150 *мл*. Осадок на фильтре промывают три раза водой, подставляют под воронку стакан, в котором производилось осаждение, растворяют осадок на фильтре, обрабатывая его небольшим количеством горячей разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$ и промывают фильтр водой. В полученном растворе снова осаждают железо таким же избытком аммиака, фильтруют через тот же фильтр, собирая фильтрат в стакан, содержащий первый фильтрат, и промывают осадок водой. Осадок гидроокиси железа отбрасывают.

К аммиачному раствору, содержащему весь никель, приливают 15 *мл* концентрированного раствора аммиака, разбавляют до 100 *мл* и подвергают раствор электролизу с перемешиванием или без перемешивания электролита, при силе тока 0,5 *а* (без перемешивания) или 0,5—1 *а* (с перемешиванием). Напряжение должно быть равно 3—4 *в*. Катод с выделенным на нем никелем обмывают, как указано при определении меди, высушивают, взвешивают, после чего вычисляют процентное содержание никеля. Катод после электролиза очищают, как указано на стр. 441.

### * Определение меди методом внутреннего электролиза

На стр. 172 изложена сущность метода внутреннего электролиза. Этот метод известен в двух вариантах. В первом из них составляют гальванический элемент из двух растворов — католита и анолита, отделенных друг от друга перегородкой, чаще всего коллодиевой пленкой. Католитом служит анилизируемый раствор, содержащий ионы определяемого металла; в него погружают платиновую сетку, на которой происходит осаждение. Анолитом служит раствор какой-либо соли металла менее благородного, чем металл анода; в этот раствор погружают анод и соединяют катод с анодом каким-нибудь хорошим проводником электрического тока [1]. В раствор погружают мешалку, вращаемую электрическим током.

В другом варианте катод и анод соединяют друг с другом проволокой или лучше специальной маленькой муфточкой и погружают непосредственно в анализируемый раствор [2]. Здесь нет ни пористой перегородки, ни механической мешалки. Преиму-

---

[1] Чернихов, Штуцер, Зав. Лаб. **8**, 801 (1931); **9**, 531 (1940); **9**, 793 (1940). A. Hollard, Bull. Soc. Ch. **29**, 116 (1903); M. Fraucois, Ann. Ch., **9**, 12, 178 (1919); H. Saud, Analyst, **55**, 309 (1930); Collin, Analyst, **55**, 312, 495, 680 (1930); **56**, 90 (1931); B. Clarke, L. Wooten, C. Luke, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed., **8**, 411 (1936); I. Fife, Analyst **61**, 681 (1936); **62**, 30 (1937).

[2] В. Колосов, Ю. Лурье. Промстандарт СССР, Цветные металлы, вып. 45; Ю. Лурье, М. Троицкая, Зав. Лаб. **5**, 1425 (1936); **6**, 33 (1937); **7**; 675 (1938); Ю. Лурье, Л. Гинзбург, Зав. Лаб. **7**, (1938); **7**, 535 (1938), Ю. Лурье, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. I, стр. 231, М. 1939.

ществом первого варианта является возможность выделения и определения относительно большого количества металла. Второй вариант допускает осаждение не более 20 *мг* определяемого металла, но вследствие малого сопротивления раствора он не требует применения мешалки и, следовательно, внешнего источника тока [1].

Приводим методику определения меди.

*Прибор.* Прибор состоит из платиновой сетки (см. рис. 76, стр. 440), служащей катодом, и алюминиевой пластинки — анода (длина около 130 *мм,* ширина 6—7 *мм,* толщина 1—2 *мм*). Контакт между электродами осуществляется клеммой или любым другим надежным способом. Пластинка из алюминия перед определением должна быть тщательно очищена наждачной бумагой.

*Ход анализа.* Анализируемый раствор, содержащий не более 20 *мг* меди в виде ее соли, лучше всего сульфата, помещают в стакан емкостью в 400 *мл,* подкисляют 4 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 1) или 5—10 *мл* концентрированной уксусной кислоты, разбавляют водой до 200 *мл,* нагревают до 85—95° и опускают в раствор соединенную пару электродов. Платиновый катод предварительно высушивают при 100—110° и взвешивают. Стакан с раствором и электродами ставят на электрическую плитку или над маленьким пламенем горелки, чтобы поддерживать температуру раствора в 85—95°. Электролиз ведут 40 мин., затем вынимают электроды, обмывают их водой, разъединяют прибор, промывают катод сначала водой, потом спиртом, высушивают при 100—110° и взвешивают. Увеличение в весе катода показывает содержание меди.

Если анализируемый раствор содержит висмут, серебро или ртуть, то все они выделятся на катоде вместе с медью и увеличение в весе катода покажет суммарное содержание металлов. В этих случаях можно растворить все металлы с катода в азотной кислоте и в полученном растворе определить медь колориметрическим или объемным способом. Золото и платина также выделяются вместе с медью. Колориметрическое окончание анализа следует также рекомендовать, если раствор не содержит других металлов, выделяющихся вместе с медью на катоде, но только при содержании меди меньше 2 *мг.* Если анализируемый раствор содержит много железа, то перед электролизом железо восстанавливают добавлением маленькими порциями 1 *г* сульфата гидразина. *

---

[1] В последнее время появился третий компромиссный вариант: катод и анод погружают непосредственно в анализируемый раствор (как во втором варианте), но предварительно получают на аноде пленку, погружая его в раствор коллодия и высушивая на воздухе. Метод значительно проще первого варианта, имеет все его преимущества, но все же требует механического перемешивания Метод разработан Черниховым [Ю. Чернихов, Г. Большакова, Зав. Лаб. 14, 3 (1948)].

# ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

## ГЛАВА XXVIII

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ

### Определение понятия

В е с о в о м анализе определяемую часть пробы количественно осаждают и з б ы т к о м о с а ж д а ю щ е г о р е а к т и в а; осадок после промывания взвешивают непосредственно или после превращения его в подходящую весовую форму.

В о б ъ е м н о м анализе раствор исследуемого вещества обрабатывается раствором реактива т о ч н о и з в е с т н о й к о н ц е н т р а ц и и. *Добавление реактива производят, пока количество прибавленного реактива не будет эквивалентно количеству определяемой составной части в растворе; избыток реактива обычно не добавляют.*

Раствор реактива, имеющий точно известную концентрацию, называется т и т р о в а н н ы м (или с т а н д а р т н ы м) р а с т в о р о м; он содержит определенное число эквивалентов реактива в литре. Титрованный раствор прибавляют к раствору пробы из б ю р е т к и и таким образом определяют объем израсходованного на реакцию раствора реактива. Этот процесс называется т и т р о в а н и е м. Итак, *при титровании прибавляют из бюретки титрованный раствор реактива до того момента, пока количество прибавленного вещества не будет эквивалентно количеству определяемого компонента в растворе.* Этот момент называется т о ч к о й э к в и в а л е н т н о с т и или т е о р е т и ч е с к о й точкой конца титрования. Для того чтобы можно было заметить достижение эквивалентной точки, в раствор прибавляют вспомогательный реактив, называемый и н д и к а т о р о м. Когда реакция между титрованным раствором реактива и титруемым веществом дойдет до конца, индикатор в растворе претерпевает видимые изменения (меняется цвет индикатора или образуется муть). Момент, при котором происходит это изменение индикатора, называется т о ч к о й к о н ц а т и т р о в а н и я. Эта точка не обязательно совпадает с точкой эквивалентности, которая только *теоретически* является точкой конца титрования. Надо всегда выбирать такой индикатор, чтобы разность между точкой эквивалентности и точкой конца титрования

была возможно меньшей. Если свойства индикатора и титруемого раствора хорошо известны, то указанную разность можно вычислить в процентах к содержанию определенного вещества. Эту разность называют ошибкой титрования. Ее иногда определяют экспериментально, титруя раствор индикатора; в этом случае ее называют поправкой на глухой опыт с одним индикатором. Мы дальше покажем несколько простых примеров, поясняющих происхождение ошибок титрования.

Обычно индикатор вводят прямо в титрующий раствор и к концу титрования наблюдают изменение окраски раствора. Такие индикаторы называются внутренними индикаторами. Однако в ряде случаев при добавлении индикатора в титруемый раствор реакция между индикатором и титрующей жидкостью наступает слишком рано, точка конца титрования наступает раньше достижения точки эквивалентности. Так, например, при титровании фосфатов раствором ацетата уранила можно в качестве индикатора пользоваться раствором гексацианоферрата (III) калия $K_3Fe(CN)_6$. Но при добавлении индикатора внутрь титруемого раствора $K_3Fe(CN)_6$ вступает в реакцию с $UO_2(C_2H_3O_2)_2$ раньше достижения точки эквивалентности реакции между ионами уранила и фосфат-ионами, так как цианоферрат (III) уранила (вещество красно-коричневого цвета) — очень мало растворимое соединение. Хорошие результаты можно, однако, получить, если через известные промежутки времени помещать каплю титруемой жидкости (берут прозрачную жидкость над осевшим на дно осадком фосфата) на белую пластинку или фильтровальную бумагу и прибавлять к ней каплю индикатора $K_3Fe(CN)_6$. В этом случае $K_3Fe(CN)_6$ действует как внешний индикатор. Где только возможно, следует пользоваться внутренними индикаторами, более удобными по сравнению с внешними.

Основные отличия объемного анализа от весового состоят в том, 1) что в первом измеряется количество прибавленного реактива, 2) реактив добавляется к анализируемому веществу только в эквивалентном количестве без избытка; 3) и, наконец, в том, что основой объемных методов может служить большинство количественно протекающих реакций. В весовом анализе мы ограничены реакциями, приводящими к образованию осадков, в объемном анализе могут применяться реакции любого типа.

### Классификация объемно-аналитических методов

**1. Методы, основанные на соединении ионов**

а)
$$\begin{cases} H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O, \\ H^+ + A^- \rightleftarrows HA, \\ B^+ + OH^- \rightleftarrows BOH. \end{cases}$$

Реакциями, показанными в этих трех уравнениях, в объемном анализе пользуются для определения веществ, реагирую-

щих как кислоты или основания. Кислоты и соли очень слабых оснований можно титровать раствором щелочи; основания и соли очень слабых кислот можно титровать раствором кислоты. В первом случае мы имеем методы алкалиметрии, во втором случае — методы ацидиметрии.

б) $$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl,$$

$$3Zn^{2+} + 2K_4Fe(CN)_6 \rightleftarrows K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+.$$

Методы, в которых добавление титрованного раствора приводит к выделению осадка, называются методами осаждения.

Из осаждающих реактивов, применяемых в объемном анализе, чаще других пользуются нитратом серебра. Методы, основанные на действии этого реактива, называются методами аргентометрии.

в) $$2CN^- + Ag^+ \rightleftarrows Ag(CN)_2^-.$$

В объемном анализе пользуются иногда и тем, что определяемый компонент можно количественно перевести в растворимое комплексное или мало диссоциированное соединение:

$$2Cl^- + Hg^{2+} \rightleftarrows HgCl_2.$$

**2. Методы, основанные на переносе электронов.** *Окислительно-восстановительные реакции.* На применении окислительно-восстановительных реакций основаны важнейшие методы объемного анализа. В качестве окислителей чаще всего применяют титрованные растворы следующих веществ: $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $KJO_3$, $KBrO_3$, иода и брома.

Из восстановителей в объемном анализе применяют титрованные растворы $Na_2S_2O_3$ (для определения иода), $FeSO_4$, $H_3AsO_2$, $TiCl_3$ и $CrCl_3$.

### Ограничения объемно-аналитических методов

Не каждая химическая реакция может служить основой для титрования. Она должна для этого удовлетворять следующим условиям:

*1. Реакция между определяемым веществом и реактивом должна проходить с большой скоростью.* Этому условию удовлетворяют все реакции, применяемые в ацидиметрии и алкалиметрии, а также реакции, в результате которых образуются малодиссоциированные и комплексные соединения. В реакциях осаждения осадок не всегда выделяется мгновенно (см. гл. VII об образовании осадков). Галогениды серебра образуются почти моментально после добавления реактива; микрокристаллические осадки вроде $BaSO_4$ и $PbSO_4$ выделяются более медленно, осо-

бенно из разбавленных растворов. В этих случаях добавление спирта может действовать благоприятно, так как он в большинстве случаев уменьшает растворимость мало растворимых неорганических солей и, следовательно, увеличивает скорость осаждения.

Очень многие реакции окисления-восстановления не происходят мгновенно. В этих случаях можно увеличить скорость реакции добавлением подходящего катализатора (см. стр. 38). Когда скорость реакции мала или когда конечная точка не может быть легко определена, часто прибавляют отмеренное количество реактива в избытке по сравнению с требуемым для реакции, а затем, по окончании реакции, обратно оттитровывают этот избыток реактива добавлением соответствующего титрованного раствора.

*2. Определяемое вещество должно реагировать с реактивом стехиометрически*, согласно уравнению реакции, и *побочные реакции должны отсутствовать*. Иногда, когда имеются побочные реакции, все же удается выработать подходящий эмпирический метод анализа. В этом случае условия, в которых надо производить определение, должны быть точно установлены и при выполнении анализа надо всегда очень строго следовать указаниям. К таким методам относится, например, определение инвертированного сахара добавлением избытка щелочного раствора соли меди. Но вообще нельзя рекомендовать такие эмпирические методы.

*3. Посторонние вещества, присутствующие в растворе, не должны мешать основной реакции титрования.* Восстановители в растворе часто настолько медленно реагируют с кислородом воздуха, что растворы их в течение короткого времени бывают достаточно устойчивыми. Но во время титрования этих восстановителей соответствующим раствором окислителя часто главная реакция титрования стимулирует реакцию между восстановленным веществом в растворе и кислородом воздуха. Мы называем тогда последнюю реакцию индуцированной реакцией[1]. Например, сульфит или бисульфит в растворе медленно окисляются воздухом, но эта реакция индуцируется реакцией между сульфитом или бисульфитом и иодом.

*4. Для определения конца титрования должен существовать подходящий индикатор.* Если такого индикатора нет, конечную точку титрования часто можно определить физико-химическими методами, например, по изменению потенциала определенного электрода во время титрования (потенциометрическое титрование) или по изменению электропроводности раствора во время титрования (кондуктометрическое титрование, стр. 529), или же по изменению силы тока при электролизе титруемого раствора (амперометрическое титрование, стр. 532).

[1] * Н. Шилов такие реакции назвал реакциями сопряженного окисления. *

## Эквивалентный вес. Нормальная концентрация

Эквивалентным весом или граммэквивалентом вещества называется вес этого вещества в граммах, который в данной реакции соответствует одному грамматому водорода или гидроксила или половине грамматома кислорода или грамматому одновалентного иона. Эквивалентный вес не является постоянным числом, как молекулярный вес; он зависит от реакции, в которой применяется реактив. Следующие примеры это поясняют.

При титровании кислоты щелочью и обратно определить эквивалентный вес всегда очень легко. При титровании одноосновных кислот и однокислотных оснований эквивалентный вес равен молекулярному весу:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O.$$

При титровании многоосновных кислот и многокислотных оснований эквивалентный вес может иметь различные значения. Серная и щавелевая кислоты, например, всегда титруются как двухосновные кислоты и граммэквиваленты этих кислот равны половинам их молекулярных весов. В случае фосфорной кислоты, однако, граммэквивалент не всегда одинаков. Фосфорная кислота может титроваться как одноосновная, как двухосновная кислота, а в присутствии большего количества $CaCl_2$ и как трехосновная кислота:

$$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O, \quad (1)$$

$$H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O, \quad (2)$$

$$H_3PO_4 + 3OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + 3H_2O. \quad (3)$$

При титровании фосфорной кислоты по уравнению (1) эквивалентный вес равен 1 молю, при титровании по уравнению (2) он равен $^1/_2$ моля и при титровании по уравнению (3) он равен $^1/_3$ моля.

В реакциях осаждения и комплексообразования отношение между молекулярным весом и грамм-эквивалентом можно легко найти по уравнению реакции. Если, например, цианид титруется раствором соли серебра по методу Мора, то граммэквивалент цианида будет равен 1 молю:

$$Ag^+ + CN^- \rightarrow AgCN.$$

При титровании цианида по методу Либиха конечная точка титрования достигается, когда реакция завершена полностью:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^-.$$

В этом случае граммэквивалент цианида равен 2 молям.

В окислительно-восстановительных реакциях граммэквивалентом какого-либо вещества называется та часть его моля, которая в данной реакции соответствует половине грамматома кислорода или одному грамматому водорода.

Чтобы легче всего найти эквивалент, надо определить, на сколько единиц изменяется степень окисления в данной реакции.

*Пример.* При титровании ионов $Fe^{2+}$ до ионов $Fe^{3+}$ любым окислителем степень окисления железа изменяется от двух до трех:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

Граммэквивалент $Fe^{II}$ в этом случае равен 1 молю. Но если металлическое железо определяется окислением его до трехвалентного:

$$Fe^{0} \rightarrow Fe^{3+},$$

то граммэквивалент железа будет равен только $^1/_3$ моля[1].

Медь можно титровать иодометрически по следующим уравнениям:

$$2Cu^{2+} + 4J^- \rightarrow 2CuJ + J_2, \qquad (1)$$

$$2S_2O_3^{2-} + J_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-. \qquad (2)$$

Исходя из того, что один ион меди реагирует с двумя ионами $J^-$ [уравнение (1)], можно было бы решить, что граммэквивалент меди равен половине моля. Это, однако, неверно, так как в данной реакции медь определяют по количеству выделенного свободного иода (титруя последний тиосульфатом), а один ион меди соответствует одному атому свободного иода; следовательно, граммэквивалент меди равен одному молю. Уравнение (2) показывает, что граммэквивалент $Na_2S_2O_3$ в реакции иодометрического титрования равен молекулярному весу этой соли.

Для нахождения эквивалентного веса вовсе не нужно полностью выписывать уравнение реакции: достаточно отметить изменение в степени окисления. Если, например, перманганат применяется в качестве окислителя в кислой среде, то он восстанавливается до ионов двухвалентного $Mn^{2+}$:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

или

$$Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}.$$

Степень окисления марганца изменяется на 5 единиц, следовательно, граммэквивалент перманганата в кислой среде равен $^1/_5$

---

[1] * Правильнее было бы писать „грамматом". Авторы применяют термин „моль" одинаково к простым и сложным веществам, что представляет известное удобство, так как „моли" тех и других веществ приходится часто складывать, делить и т. п. *

его моля. В нейтральной среде перманганат восстанавливается до $MnO_2$:

$$MnO_4^- \rightarrow MnO_2,$$

$$Mn^{7+} \rightarrow Mn^{4+},$$

и в этом случае граммэквивалент перманганата, следовательно, равен $^1/_3$ моля.

Эквивалентный вес можно также определять по числу электронов, переходящих в окислительно-восстановительной реакции от одних атомов к другим. Во всякой окислительно-восстановительной реакции происходит такой переход электронов, и эквивалентный вес вещества равен его молекулярному весу, деленному на число электронов, которое теряет или приобретает молекула этого вещества в данной реакции ($x$):

$$\text{Эквивалентный вес} = \frac{\text{Молекулярный вес}}{x}.$$

*Примеры*:

| | |
|---|---|
| $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e$ | Эквивалентный вес $= \frac{Fe}{1}$ |
| $Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e$ | Эквивалентный вес $= \frac{Sn}{2}$ |
| $Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe(CN)_6^{3-} + e$ | Эквивалентный вес $= \frac{Fe(CN)_6}{1}$ |
| $As^{3+} \rightleftarrows As^{5+} + 2e$ | Эквивалентный вес $= \frac{As}{2}$ |

Подобным же образом можно рассчитать и эквивалентные веса окислителей, содержащих кислород:

| | |
|---|---|
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | Эквивалентный вес $= \frac{MnO_4}{5}$ |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ | Эквивалентный вес $= \frac{MnO_4}{3}$ |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | Эквивалентный вес $= \frac{Cr_2O_7}{6}$ |
| $VO_4^{3-} + 6H^+ + e \rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$ | Эквивалентный вес $= \frac{VO_4}{1}$ |

Учащиеся должны ясно понять, что граммэквивалент каждого вещества не является постоянной величиной, так как он зависит от реакции, в которой принимает участие это вещество.

Нельзя, например, ответить на вопрос «чему равен граммэквивалент иодата калия?», так как неизвестно, о какой реакции с участием $KJO_3$ идет речь.

Если $KJO_3$ определяют осаждением его в виде $AgJO_3$, то:

$$JO_3^- + Ag^+ \rightarrow AgJO_3,$$

$$\text{Эквивалентный вес} = \frac{KJO_3}{1}.$$

Если $KJO_3$ восстанавливают до иода, то:

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O,$$

$$\text{Эквивалентный вес} = \frac{KJO_3}{6}.$$

Если $KJO_3$ применяют в качестве окислителя при титровании в $6N$ растворе соляной кислоты, то он восстанавливается до JCl:

$$JO_3^- + 2J^- + 3Cl^- + 6H^+ \rightarrow 3JCl + 3H_2O,$$

в этом случае

$$\text{Эквивалентный вес} = \frac{KJO_3}{4}.$$

В последнем случае эквивалентный вес иодида равен $\frac{J}{2}$, так как иодид окисляется по следующему уравнению:

$$J^- \rightarrow J^+ + 2e,$$

$$(JCl \rightarrow J^+ + Cl^-).$$

Число эквивалентов какого-либо вещества, содержащихся в одном литре раствора, показывает нормальную концентрацию или нормальность ($N$) этого раствора. Если литр раствора содержит один граммэквивалент растворенного вещества, то такой раствор $1N$; если в литре раствора содержится 0,05 граммэквивалента, то раствор $0{,}05N$, или $^1/_{20}N$, и т. д.

Выражение концентрации раствора в виде его нормальности может иногда привести к недоразумениям. Если речь идет о нормальных растворах соляной, серной или щавелевой кислот, нитрата серебра, иода, мышьяковистой кислоты, то в этих случаях нормальная концентрация относится к тем реакциям, в которых эти вещества чаще всего принимают участие.

Но если дана нормальность раствора $FeCl_3$, $K_4Fe(CN)_6$ или $HJO_3$, то мы не можем сказать, какова молярная концентрация этого раствора, не зная реакции, по отношению к которой рассчитана нормальность раствора. $1N$ раствор $FeCl_3$ может быть или $1M$:

$$Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+} + e,$$

или $^1/_3M$:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_3.$$

$1N$ раствор гексацианоферрата (II) калия может быть или $1M$:

$$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe(CN)_6^{3-} + e,$$

или $^1/_4M$:

$$Fe(CN)_6^{4-} + 2Pb^{2+} \rightleftarrows Pb_2Fe(CN)_6.$$

В таких случаях на этикетке, наклеенной на склянку с раствором, следует отмечать и нормальную и молярную концентрации раствора, например:

$$1N\ K_4Fe(CN)_6, \left(\frac{M}{1}\right) \text{ или } 1N\ K_4Fe(CN)_6, \left(\frac{M}{4}\right).$$

## Вычисления в объемном анализе

Все вычисления в объемном анализе очень просты, так как к концу титрования число эквивалентов титрованного раствора, израсходованного на титрование, равно числу эквивалентов титруемого вещества.

*Примеры.* Отвешенное количество пробы, $a$ граммов, было растворено и в полученном растворе было оттитровано определяемое вещество. На достижение конечной точки титрования пошло $V_1$ *мл* титрованного раствора, нормальная концентрация которого равна $N$. Чему равен процент определяемого вещества в пробе?

1 *л* титрованного раствора содержит в себе $N$ граммэквивалентов. Следовательно, в $V_1$ *мл* этого раствора содержится $V_1 \cdot \frac{N}{1000}$ граммэквивалентов. Если граммэквивалент определяемого вещества равен $E$ граммам, то в $a$ граммах пробы должно содержаться $\frac{V_1NE}{1000}$ граммов этого вещества, что в процентах к навеске составляет

$$\frac{V_1NE}{1000} \cdot \frac{100}{a} = \frac{V_1NE}{10a}\ \%.$$

В объемном анализе часто после растворения навески пробы ($a$ граммов) полученный раствор переносят в мерную колбу, разбавляют водой до метки и затем на титрование берут пипеткой аликвотную часть этого раствора. Если, например, объем мерной колбы равен 500 *мл*, а на титрование было взято 25 *мл*, то выше составленное выражение примет следующий вид:

$$\%\ \text{содержание} = \frac{V_1NE}{10a} \cdot \frac{500}{25} = \frac{V_1NE}{10a} \cdot 20.$$

При установке титра раствора (см. следующий параграф) точно отвешенное количество, например $b$ граммов исходного вещества, эквивалентный вес которого равен $E_s$, растворяют и титруют тем раствором, титр которого хотят установить. Допустим, что на титрование пошло $V_1$ *мл*. Чему равна нормальная концентрация $N$ этого титрованного раствора? $b$ граммов исходного вещества соответствуют $\frac{b}{E_s}$ граммэквивалентам. Следовательно

$$\frac{V_1N}{1000} = \frac{b}{E_s}$$

и

$$N = \frac{1000\,b}{V_1E_s}.$$

Если нормальность $N_1$ одного раствора определяется титрованием $V_1$ *мл* этого раствора другим раствором, нормальность ко-

торого $N_2$ известна, причем на титрование расходуется $V_2$ *мл* второго раствора, то

$$V_2N_2 = V_1N_1$$

и

$$N_1 = N_2\frac{V_2}{V_1}.$$

Учащиеся в таких расчетах не должны производить ненужных и сложных вычислений. Если, например, на титрование 25 *мл* исследуемого раствора, содержащего $Fe^{II}$, пошло 20 *мл* 0,125 *N* раствора перманганата, то, следовательно, в испытуемом растворе содержится $20 \cdot 0{,}125 \frac{55{,}84}{1000}$ граммов $Fe^{II}$.

Однако по наблюдениям авторов учащиеся часто вычисляют сначала число граммов перманганата, израсходованных на титрование, а потом, исходя из отношения 1 моль $KMnO_4$ : 5 молей $Fe^{2+}$, рассчитывают содержание железа. Результат получается тот же, но такой сложный путь расчета совершенно не нужен и потому недопустим. Именно для того и пользуются в химии выражением концентраций различных растворов в отношении их к нормальным растворам (*N*), чтобы упростить вычисления.

## Приготовление титрованных растворов

Растворы определенной нормальности очень легко приготовить в тех случаях, когда растворимое вещество можно получить в абсолютно чистом виде. Тогда надо отвесить на точных весах грамм-эквивалент подобного вещества или часть грамм-эквивалента, растворить вещество в воде и разбавить полученный раствор до требуемого объема. Таким путем можно приготовить титрованные растворы бихромата калия, оксалата натрия, щавелевой кислоты, кислого иодата калия, бромата калия, иода, нитрата серебра, хлоридов щелочных металлов и других веществ.

Однако такой прямой метод приготовления титрованных растворов не всегда возможен. Если вещество (как, например, едкие щелочи и большинство неорганических кислот) нельзя получить в чистом виде, то приготовляют раствор его такой концентрации, которая была бы близка к требуемой нормальности, а затем устанавливают титр полученного раствора. В тех случаях, когда почему-либо надо иметь по возможности точно 0,1*N*, 0,5*N* и т. д. раствор, приготовляют раствор несколько более высокой концентрации, устанавливают его титр и затем рассчитывают, какое количество воды надо прибавить, чтобы получился раствор требуемой концентрации. После разбавления надо обязательно проверить концентрацию раствора еще раз, установив его титр.

Титрованные растворы надо хранить в таких условиях, чтобы титр их при стоянии не изменялся (см. Практическую часть).

## Применение исходных веществ для установки титров

**Установка титра.** Установка титра растворов требует значительно большей точности, чем выполнение обычных объемно-аналитических определений. Ошибка при установке титра какого-

либо раствора отразится на всех определениях, сделанных при помощи этого раствора, и присоединится к другим ошибкам, неизбежным при анализе.

Для обычных целей можно вполне удовлетвориться точностью установки титра, равной 0,1%; следует отметить, однако, что такая точность нелегко достигается.

При установке титра должны быть выполнены следующие требования:

*1. Прежде всего, следует найти подходящее основное (исходное) вещество для установки титра.* Такое вещество должно удовлетворять ряду условий. Во-первых, необходимо, чтобы это вещество можно было легко получить, очистить, высушить и сохранить в чистом состоянии. Затем оно должно быть не гигроскопичным, чтобы вес его не увеличивался во время взвешивания. Примеси, которые содержит это вещество, должны быть такими, чтобы их легко можно было обнаружить качественными реакциями известной чувствительности. Общее количество примесей в основном веществе не должно превышать 0,01—0,02%. Каждая вновь приготовленная порция основного вещества должна быть подвергнута строгим контрольным испытаниям на чистоту.

Желательно, чтобы исходное вещество имело большой эквивалентный вес и ошибка взвешивания вследствие этого была бы незначительной (см. ниже). Реакция между основным веществом и титрованным раствором должна происходить точно по уравнению (стехиометрически). Ошибка в определении конечной точки титрования (ошибка титрования или поправка на глухой опыт с индикатором) должна быть ничтожно малой или легко и точно определяемой экспериментально.

Большинство важнейших основных веществ будет рассмотрено нами в практической части этой книги. В некоторых случаях можно пользоваться для установки титра и нечистыми веществами (вторичные основные вещества), если состав их точно известен.

Многочисленные попытки были сделаны для нахождения универсального основного вещества, которое могло бы быть применено для установки титров различных растворов, применяющихся в различных видах объемного анализа (ацидиметрии, оксидиметрии и т. д.). К такому идеальному основному веществу в большей или меньшей степени приближается кислый иодат калия $KH(JO_3)_2$. Эту соль можно применить для установки титра титрованного раствора щелочи:

$$KH(JO_3)_2 + NaOH \longrightarrow KJO_3 + NaJO_3 + H_2O.$$

По этой соли можно устанавливать титр тиосульфата натрия:

$$KH(JO_3)_2 + 10KJ + 11HCl \longrightarrow 6J_2 + 6H_2O + 11KCl.$$

Если восстановить $KH(JO_3)_2$ чистой сернистой кислотой до иодида, затем удалить избыток $SO_2$ кипячением, то получается раствор KJ точно известной концентрации, который может служить для установки титров растворов нитрата серебра и перманганата (стр. 590).

Щавелевая кислота $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ применяется для установки титров как растворов щелочей, так и растворов перманганата. Оксалат натрия служит исходным веществом для установки титров кислот и перманганата. В первом случае его превращают прокаливанием в $Na_2CO_3$:

$$Na_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO.$$

$As_2O_3$ применяется для установки титров растворов иода, $KMnO_4$ и $Ce(SO_4)_2$.

*2. Навеска основного вещества не должна быть слишком малой.* При каждом определении производят два взвешивания.

Если ошибку обычного взвешивания на аналитических весах принять равной 0,1 *мг*, то для того чтобы ошибка взвешивания не превысила 0,1%, надо при каждой установке титра брать навеску основного вещества не меньшую, чем 200 *мг*. Поэтому стараются по возможности применять основные вещества с большим эквивалентным весом.

$KJO_3$ в качестве основного вещества имеет тот недостаток, что эквивалентный вес его (35,669) невелик. Если, например, устанавливается титр 0,1 *N* раствора $Na_2S_2O_3$ и при установке титра было израсходовано 40 *мл* этого раствора, то соответствующий этому количеству вес иодата равен только 1,14 *г*. В этом случае лучше пользоваться не твердой солью, а раствором точно известной концентрации. Для приготовления 1 *л* 0,1 *N* раствора требуется 3,5669 *г* $KJO_3$. Ошибка в 0,2 *мг* при отвешивании этого количества иодата составляет только 0,006% и, следовательно, никакого значения иметь не может. Мерная колба емкостью в 1 *л* может по стандарту отклоняться от этого значения на 0,2 *мл*, что составляет 0,02%: допустимая ошибка в емкости пипетки на 50 *мл* равна 0,07%. Следовательно, при взятии аликвотной части в 50 *мл* общая ошибка от неточности мерной посуды будет меньше 0,1% [1]. При установке титров разбавленных растворов (0,025 *N* и менее) непосредственным отвешиванием основного вещества нельзя получить точности в 0,1%; следовательно, в этих случаях надо брать бо́льшие навески, растворять их и с помощью мерной колбы и пипетки отбирать аликвотные части.

*3. Объем титрованного раствора, расходуемого на титрование, не должен быть слишком мал*, чтобы ошибка при отсчете показаний бюретки и ошибка от неполного стекания жидкости по стенкам бюретки заметно не отражались на полученных результатах. Если при каждом из двух отсчетов показаний бюретки будет сделана ошибка в 0,01 *мл*, а ошибка от неполного стекания будет равна 0,02 *мл* (все ошибки с тем же знаком), то общая ошибка в определении составит 0,04 *мл*. При 40 *мл* израсходованного на титрование раствора это дает точность в $\pm 0{,}1\%$. Следовательно, надо брать такую навеску основного вещества, чтобы на титрование шло около 40 *мл* раствора. При значительно меньшем расходе титрованного раствора (5 или 10 *мл*) ошибка будет слишком велика.

---

[1] * Это рассуждение авторов справедливо только в том случае, если мерная посуда полностью отвечает техническим условиям, и ошибка при калибровании ее на заводе не выходит за пределы допустимых погрешностей. К сожалению, мерная посуда даже лучших заводов часто имеет емкость, не вполне совпадающую с поставленной на ней цифрой. Поэтому надо помнить, что предлагаемый авторами метод установки титра по аликвотной части раствора навески исходного вещества допустим только в том случае, если мерная посуда тщательно проверена самим аналитиком. *

*4. Титрование надо производить по возможности прямо до конечной точки.* Прибавление избытка титрованного раствора и обратное титрование этого избытка ведут к увеличению источников ошибок.

*5. Следует избегать установки титра одного раствора по отмеренному объему другого титрованного раствора*, так как ошибки при установках титров обоих растворов могут оказаться одного знака и сложиться друг с другом. Не следует, например, устанавливать титр раствора NaOH по титрованному раствору HCl; надо взять для установки титра соответствующее основное вещество. Установив, однако, титры 0,1*N* растворов HCl и NaOH по основным веществам, следует для проверки сравнить эти растворы друг с другом.

*6. Каждая установка титра должна основываться по крайней мере на трех параллельных определениях.* Результаты этих определений должны сходиться с точностью 0,1—0,2%.

Каждое титрование, как правило, включает в себя некоторую ошибку титрования (стр. 449), на которую можно найти поправку, производя глухой опыт с одним индикатором. Обычно, однако, поправку эту не определяют. Если установка титра раствора производится в тех же условиях, в каких происходит само определение (т. е. расходуется то же количество титрованного раствора, объемы жидкостей в обоих случаях одинаковы и т. д.), то ошибка титрования будет практически устранена. С этой точки зрения установку титра раствора лучше проводить по веществу, которое будет определяться, взятому приблизительно в таком же количестве, в каком оно содержится в пробе, при том же объеме раствора и при тех же условиях, в каких происходит анализ пробы.

## *ЗАДАЧИ*

1. Следующие уравнения допишите до конца и подберите в них коэфициенты. Вычислите эквивалентные веса веществ, которые в этих уравнениях стоят на первых местах:

$H_2C_2O_4 + 2NaOH \longrightarrow$

$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow$

$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow$

$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 \longrightarrow$

$K_2CrO_4 + \ldots KJ + \ldots HCl \longrightarrow$

$H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow$

$H_3PO_4 + 2NaOH \longrightarrow$

$HgCl_2 + 2HCN \longrightarrow Hg(CN)_2 + \ldots$

$\ldots AsH_3 + \ldots AgNO_3 + \ldots H_2O \longrightarrow \ldots As_2O_3 + \ldots HNO_3 + \ldots Ag$

$\ldots K_4Fe(CN)_6 + \ldots KMnO_4 + \ldots H_2SO_4 \longrightarrow$

$KCNS + AgNO_3 \longrightarrow$

$\ldots HCNS + \ldots O + H_2O \longrightarrow HCN + H_2SO_4$

$$\ldots Mn^{2+} + \ldots MnO_4^- + \ldots H_2O \longrightarrow \ldots MnO_2 + \ldots H^+$$

$$As_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O \longrightarrow$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2J^- \longrightarrow$$

$$\begin{cases} HCN + Br_2 \longrightarrow BrCN + H^+ + Br^- \\ (BrCN + 2J^- \longrightarrow J_2 + CN^- + Br^-) \end{cases}$$

$$VO_4^{3-} + Fe^{2+} + 6H^+ \longrightarrow VO^{2+} + \ldots$$

$$\ldots K_2Cr_2O_7 + \ldots KJ + \ldots HCl \longrightarrow \ldots Cr^{3+} + \ldots$$

2. Установка титра раствора соляной кислоты производилась по чистому карбонату натрия: $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$. На титрование 0,2000 *г* $Na_2CO_3$ было израсходовано 30,00 *мл* раствора кислоты. Какова нормальная концентрация (нормальность) этого раствора HCl?
   *Отв.;* 0,1258 *N*.
3. К 25,00 *мл* 1,000 *N* раствора $KMnO_4$ прибавили избыток KJ и кислоту. Выделившийся иод оттитровали раствором $Na_2S_2O_3$, причем на титрование было израсходовано 26,00 *мл* раствора. Какова нормальность раствора $Na_2S_2O_3$?
   *Отв.*: 0,0962 *N*.
4. При добавлении $BaCl_2$ к 50,00 *мл* раствора $H_2SO_4$ выделилось 0,3000 *г* $BaSO_4$. Вычислите нормальность раствора $H_2SO_4$.
   *Отв.*: 0,0514 *N*.
5. 0,500 *г* нечистого $CaCO_3$ были растворены в 25,00 *мл* 0,5100 *N* раствора соляной кислоты. Избыток кислоты ($CO_2$ не мешает) был обратно оттитрован 6,50 *мл* 0,4900 *N* раствора NaOH. Вычислите процентное содержание $CaCO_3$ в пробе.
   *Отв.*: 95,75%.
6. Какова должна быть нормальность раствора $AgNO_3$, чтобы каждый миллилитр его соответствовал 1 *мг* хлора?
   *Отв.*: 0,0282 *N*.
7. Сколько миллилитров 0,2000 *N* раствора $AgNO_3$ требуется для количественного осаждения ионов $Cl^-$ и $Br^-$ в смеси, состоящей из 0,2000 *г* KCl и 0,2000 *г* KBr?
   *Отв.*: 21,81 *мл*.
8. Сколько воды надо прибавить к 1 *л* 0,1100 *N* соляной кислоты, чтобы получить точно 0,1000 *N* раствор?
   *Отв.*: 100 *мл*.

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## ГЛАВА XXIX

## ТЕОРИЯ АЦИДИМЕТРИИ И АЛКАЛИМЕТРИИ [1]

### Индикаторы

Применяющиеся в ацидиметрии и алкалиметрии индикаторы являются или слабыми органическими кислотами или слабыми органическими основаниями. Все эти вещества в диссоциированной форме имеют иную окраску по сравнению с окраской в недиссоциированном состоянии. Если мы обозначим индикатор-кислоту символом HIn, а индикатор-основание символом InOH, то согласно данному выше определению:

$$\underset{\text{(недиссоциированная форма; окраска в кислой среде)}}{HIn} \rightleftarrows \underset{\text{(диссоциированная форма; окраска в щелочной среде)}}{H^+ + In^-} \qquad (1)$$

$$\underset{\text{(недиссоциированная форма; окраска в щелочной среде)}}{InOH} \rightleftarrows \underset{\text{(диссоциированная форма; окраска в кислой среде)}}{OH^- + In^+} \qquad (2)$$

Уравнения (1) и (2) показывают диссоциацию слабых кислот и оснований (гл. IV). Прилагая закон действующих масс к уравнению (1), получаем:

$$\frac{[H^+]\,[In^-]}{[HIn]} = K_{HIn}. \qquad (3)$$

$K_{HIn}$ здесь — константа ионизации индикатора; обратный логарифм этой величины — $\lg' K_{HIn} = pK_{HIn}$, называется показателем индикатора. Цвет индикатора-кислоты в каждом растворе определяется отношением между концентрациями в нем двух форм: HIn и $In^-$, согласно уравнению (3):

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{\text{Форма, дающая окраску в щелочной среде}}{\text{Форма, дающая окраску в кислой среде}} = \frac{K_{HIn}}{[H^+]}. \qquad (4)$$

Если численное значение концентрации водородных ионов $[H^+]$ равно $K_{HIn}$, то отношение $[In^-] : [HIn]$ становится равным

[1] * Методы вычисления pH растворов кислот, оснований, солей и различных смесей см. в гл. IV (стр. 41 и сл.). *

единице. Это означает, что 50% индикатора находятся в кислой форме, а 50% в щелочной форме. Уравнение (4) показывает, что при любой концентрации ионов водорода раствор содержит обе формы: $In^-$ и HIn. Однако человеческий глаз обладает ограниченной способностью различать цвета, и мы видим только одну из двух форм, если эта форма значительно преобладает над другой. Если, например, кислая форма индикатора имеет красный цвет, а щелочная форма — желтый, то при сравнении двух растворов, из которых один содержит исключительно красную форму, а другой является смесью 99% красной формы и 1% желтой формы, мы никакой разницы в окраске между ними не заметим. То же будет еще наблюдаться, если отношение $[In^-]$ к [HIn] будет равно приблизительно 0,1. Во всяком растворе, в котором отношение $[In^-] : [HIn]$ будет меньше 0,1, нам будет казаться, что индикатор находится исключительно в «кислой форме». Совершенно так же мы увидим только щелочную форму индикатора, если отношение $[In^-]$ к [HIn] будет больше 10 (указанные границы от 0,1 до 10 несколько условны, так как зависят от чувствительности глаза экспериментатора к цвету и от примененного индикатора, но все же они очень близко отвечают действительности).

Из изложенного следует, что мы видим окраску только кислой формы индикатора, когда

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} < 0{,}1,$$

или только щелочной формы, если

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10.$$

Между отношениями 0,1 и 10 мы видим промежуточную окраску. Таким образом, индикатор не меняет цвет точно при определенной концентрации водородных ионов при переходе из кислой формы в щелочную. Изменение окраски происходит постепенно в определенных границах $[H^+]$. Если мы примем, что эти две границы определяются выражением

$$10 > \frac{[In^-]}{[HIn]} > 0{,}1,$$

то [согласно уравнению (4)]:

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{1}{10} = \frac{K_{HIn}}{[H^+]} \text{ или } [H^+] = 10\,K_{HIn} \qquad (5)$$

и

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10 = \frac{K_{HIn}}{[H^+]} \text{ или } [H^+] = 0{,}1\,K_{HIn} \qquad (6)$$

При $[H^+] = 10\ K_{HIn}$ индикатор находится в кислой форме, при $[H^+] = 0{,}1\ K_{HIn}$ индикатор находится в щелочной форме.

Таблица 48. *Интервалы перехода окраски некоторых индикаторов при комнатной температуре*

| Рациональное химическое наименование | Торговое наименование | Растворитель | Характер[1] индикатора | Цвет в кислой среде | Цвет в щелочной среде | Интервал в pH |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Тимолсульфофталеин . . . | Тимолсиний | Вода | к | Красный | Желтый | 1,2— 2,8 |
| Дифениламино-*п*-бензолсульфонат натрия . . . . | Тропеолин ОО | Вода | о | Красный | Желтый | 1,3— 3,0 |
| Диметиламиноазобензол | Метилжелтый | 90%-ный спирт | о | Красный | Желтый | 2,9— 4,0 |
| Диметиламиноазобензолсульфонат натрия . . . | Метилоранжевый | Вода | о | Красный | Желто-оранжевый | 3,1— 4,4 |
| Тетрабромфенолсульфофталеин . . . . . | Бромфенолсиний | Вода | к | Желтый | Пурпуровый | 3,0— 4,6 |
| Тетрабромфенол-*м*-крезол-сульфофталеин . . . | Бромкрезолзеленый[2] | Вода | к | Желтый | Синий | 3,8— 5,4 |
| Диметиламиноазобензолкарбонат натрия . . . . | Метилкрасный | Вода | о | Красный | Желтый | 4,2— 6,2 |
| Дихлорфенолсульфофталеин . . . . . | Хлорфенолкрасный | Вода | к | Желтый | Красный | 4,8— 6,4 |
| Дибромтимолсульфофталеин . . . . . | Бромтимолсиний | Вода | к | Желтый | Синий | 6,0— 7,6 |
| Фенолсульфофталеин . . . | Фенолкрасный | Вода | к | Желтый | Красный | 6,4— 8,0 |
| Диметилдиаминофеназинхлорид . . . . . | Нейтральный красный | 70%-ный спирт | о | Красный | Желто-коричневый | 6,8— 8,0 |
| *м*-Крезолсульфофталеин . | Крезолпурпур | Вода | к | Желтый | Пурпуровый | 7,4— 9,0 |
| Тимолсульфофталеин . . | Тимолсиний | Вода | к | Желтый | Синий | 8,0— 9,6 |
| Фенолфталеин . . . . . | Фенолфталеин | 70%-ный спирт | к | Бесцветный | Красно-фиолетов. | 8,0— 9,8 |
| Тимолфталеин . . . . . | Тимолфталеин | 90%-ный спирт | к | Бесцветный | Синий | 9,3—10,5 |
| *п*-Нитроанилиназосалицилат натрия . . . . . | Ализаринжелтый | Вода | к | Желтый | Фиолетовый | 10,1—12,0 |

[1] к — индикатор-кислота; о — индикатор-основание.
[2] Этот индикатор называют также бромкрезолсиним.

Индикатор меняет свою окраску значениями $[H^+]$:

$$[H^+] = 10\,K_{HIn} \quad \text{и} \quad [H^+] = 0{,}1\,K_{HIn}$$

кислая форма щелочная форма

или

$$pH = p\,K_{HIn} \pm 1,$$

где

$$p\,K_{HIn} = -\lg K_{HIn}.$$

Значения pH, при которых происходит изменение окраски индикатора, называются интервалом перехода окраски. Этот интервал определяют экспериментально с помощью буферных растворов. Границы этого интервала не очень точны, так как они в большей или меньшей степени зависят от субъектив-

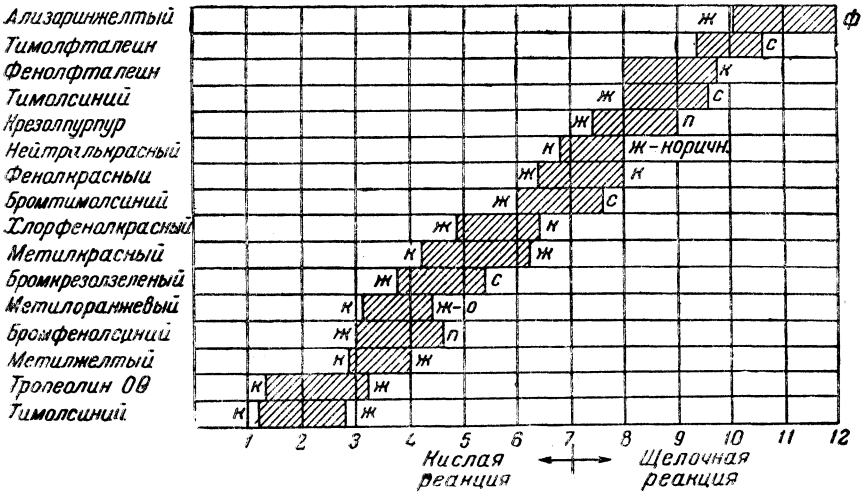



Рис. 78. Интервалы изменения цвета различных индикаторов.

ной оценки экспериментатора. В табл. 48 указано, что интервал перехода окраски для метилоранжевого лежит в пределах pH от 3,1 (красная) и до 4,4 (желто-оранжевая). Это означает, что между этими двумя значениями pH происходит заметное изменение окраски. Однако другой исследователь мог бы определить эти границы несколько иначе, например 2,9 и 4,3.

Для индикаторов-оснований отношение между окраской и pH находится так же, как и для индикаторов-кислот. Из уравнения (2) находим, что

$$\frac{[In^+]\,[OH^-]}{[InOH]} = K_{InOH} \qquad (7)$$

и

$$\frac{[InOH]}{[In^+]} = \frac{\text{Форма в щелочной среде}}{\text{Форма в кислой среде}} = \frac{[OH^-]}{K_{InOH}}. \qquad (8)$$

А так как $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$, то

$$\frac{[InOH]}{[In^+]} = \frac{K_w}{K_{InOH}} \cdot \frac{1}{[H^+]} = \frac{K_{In}}{[H^+]}. \qquad (9)$$

$\frac{K_w}{K_{InOH}}$ — при данной температуре величина постоянная; мы можем заменить эту дробь знаком $K_{In}$. Тогда выражение (9) становится подобным выражению (6), и величину $K_{In}$ в выражении (9) можно по аналогии также назвать константой индикатора.

Среди природных и искусственных окрашенных веществ имеется много соединений, имеющих свойства индикаторов [1]. В табл. 48 мы приводим список некоторых индикаторов, чаще всего применяемых в объемном анализе (и для колориметрического определения pH). На рис. 78 интервалы перехода окрасок различных индикаторов показаны графически. Данный набор индикаторов покрывает все изменения pH от 1 до 12.

### Приготовление растворов индикаторов

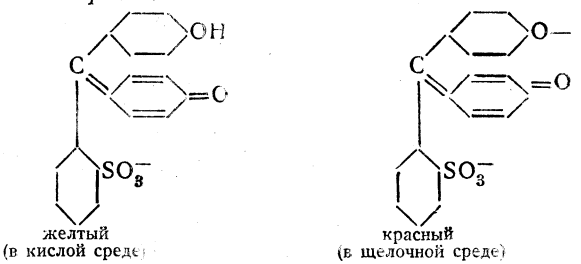
Запасные растворы индикаторов содержат от 0,5 до 1 *г* индикатора в 1 *л* растворителя. Тропеолин ОО, метилоранжевый, метилкрасный (натриевая соль) и ализаринжелтый можно растворять в воде. Метилжелтый, нейтральный красный, фенолфталеин и тимолфталеин растворяют в 70—90%-ном спирте.

Сульфофталеины растворяются в воде при добавлении такого количества едкого натра, которое является необходимым для нейтрализации сульфогруппы. 100 *мг* индикатора, принадлежащего к этой группе, растирают в агатовой ступке с указанным ниже объемом 0,1*N* раствора NaOH и смесь разбавляют водой до 100 *мл*. На 100 *мг* различных сульфофталеинов требуются следующие объемы 0,1*N* раствора NaOH: тимолсиний — 2,15 *мл*; бромфенолсиний — 1,5 *мл*; бромкрезолзеленый — 1,45 *мл*; хлорфенолкрасный — 2,35 *мл*; бромтимолсиний — 1,6 *мл*; фенолкрасный — 2,85 *мл*; крезол-пурпурный — 2,65 *мл*.

### Перемена цвета и структурные изменения в индикаторах

Изменение цвета индикатора сопровождается структурными изменениями в нем. Приводим примеры структурных изменений в типичных в этом отношении индикаторах (подробности см. в специальной литературе [2]):

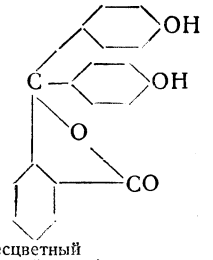
*Фенолкрасный*



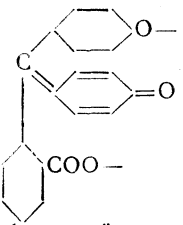

желтый (в кислой среде) красный (в щелочной среде)

[1] См. I. Kolthoff, Acid-Base Indicators, N. Y. 1937.
[2] I. Kolthoff, Acid-Base Indicators, N. Y. 1937.

*Фенолфталеин*

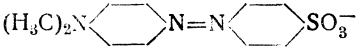


бесцветный
(в кислой среде)

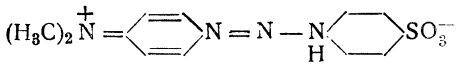


красно-фиолетовый
(в щелочной среде)

*Метилоранжевый*



желто-оранжевый (в щелочной среде)



красный (в кислой среде)

## Смешанные индикаторы

В некоторых случаях вместо одного какого-либо индикатора лучше применять смесь двух индикаторов или смесь индикатора с красителем. При правильном соотношении между концентрациями индикатора и красителя или двух индикаторов изменение цвета происходит резко при определенном pH. В тех случаях, когда обыкновенный индикатор не дает заметного перехода окраски, рекомендуется применение таких смешанных индикаторов. Приводим состав некоторых из них[1]:

**Метилоранжевый — индигокармин.** Раствор содержит 1 *г* метилоранжевого и 2,5 *г* индигокармина в 1 *л* воды. В щелочной среде окраска раствора зеленая. При pH = 4 она становится нейтрально-серой и в более кислой среде переходит в фиолетовую. Запасные растворы этого индикатора надо сохранять в коричневых склянках, лучше всего в темноте.

**Бромкрезолзеленый (а; 0,1%) — метилкрасный (б; 0,1%).** 3 части (а) смешивают с 2 частями (б). Резкое изменение окраски при pH = 5,1. В кислой среде — красная окраска, в щелочной — зеленая.

**Фенолфталеин (а; 0,1%) — метиленголубой (б; 0,1%).** 1 часть (а) смешивают с 2 частями (б). Окраска в кислой среде зеленая, при pH = 8,8 бледно-голубая, при pH = 9,0 фиолетовая.

**Крезолкрасный (а; 0,1%) — тимолсиний (б; 0,1%).** 1 часть (а) смешивают с 3 частями (б). В кислой среде — желтая окраска, в щелочной — фиолетовая. При pH = 8,2 окраска яркокрасная, при pH = 8,4 — фиолетовая.

---

[1] Более полный список смешанных индикаторов см.: I. Kolthoff, V. Stenger, Volumetrie Analysis, II, N. Y. 1943 (* см. также И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, стр. 74—79, 1932 *).

## Нейтрализация сильных кислот сильными основаниями. Кривые нейтрализации

Изменения концентрации ионов водорода и pH во время нейтрализации сильной кислоты сильным основанием (или наоборот) вычислить очень легко, так как сильные кислоты и основания ионизированы полностью.

Предположим, что мы начали титрование 100 *мл* 1*N* соляной кислоты и прилили 90 *мл* 1*N* раствора NaOH. Тогда в объеме 190 *мл* мы будем иметь 10 *мл* 1*N* соляной кислоты. В таком растворе $[H^+] = \frac{10}{190} \cdot 1 = 5{,}3 \cdot 10^{-2}$, а pH = 1,3. При прибавлении 100 *мл* 1*N* раствора NaOH достигается эквивалентная точка и pH раствора должен стать равным 7 (если раствор не содержит загрязнений). Прибавление 101 *мл* раствора NaOH приводит к получению раствора, занимающего объем 201 *мл* и содержащего 1 *мл* свободного 1*N* NaOH. Следовательно, $[OH^-]$ в таком растворе будет равна $5 \cdot 10^{-3}$; $[H^+] = 2 \cdot 10^{-12}$ и pH = 11,7 и т. д.

Таблица 49. *Титрование 100 мл раствора HCl растзором NaOH при комнатной температуре*

| Прибавлено раствора NaOH в *мл* (% нейтрализованной кислоты) | *N* раствор | | 0,1 *N* раствор | 0,01*N* раствор |
|---|---|---|---|---|
| | $[H^+]$ | pH | pH | pH |
| 0 | 1 | 0 | 1,0 | 2,0 |
| 50 | $3{,}3 \cdot 10^{-1}$ | 0,48 | 1,48 | 2,48 |
| 90 | $5 \cdot 10^{-2}$ | 1,3 | 2,3 | 3,3 |
| 98 | $1 \cdot 10^{-2}$ | 2,0 | 3,0 | 4,0 |
| 99 | $5 \cdot 10^{-3}$ | 2,3 | 3,3 | 4,3 |
| 99,8 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| 99,9 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 3,3 | 4,3 | 5,3 |
| **100,0 т.э.**[1] | $10^{-7}$ | **7,0** | **7,0** | **7,0** |
| 100,1 | $2 \cdot 10^{-11}$ | 10,7 | 9,7 | 8,7 |
| 100,2 | $10^{-11}$ | 11,0 | 10,0 | 9,0 |
| 101 | $2 \cdot 10^{-12}$ | 11,7 | 10,7 | 9,7 |
| 102 | $10^{-12}$ | 12,0 | 11,0 | 10,0 |
| 110 | $2 \cdot 10^{-13}$ | 12,7 | 11,7 | 10,7 |

В табл. 49 показаны изменения pH при нейтрализации 100 *мл* 1*N*, 0,1*N* и 0,01*N* растворов сильной кислоты постепенным добавлением раствора NaOH такой же концентрации. Цифры этой

[1] Т. э. — точка эквивалентности.

таблицы представлены графически из рис. 79. Полученные кривые называют кривыми нейтрализации. Для объемного анализа особенно интересны изменения pH вблизи точки эквивалентности. Поэтому часть кривых рис. 79 в пределах ± 2% от точки эквивалентности представлена в увеличенном виде на рис. 80.

На этом же графике показаны интервалы перехода цветов некоторых обычных индикаторов. Рассмотрение рис. 80 и цифр табл. 49 показывает нам: 1) наилучшие условия титрования и 2) размер ошибки, происходящей при пользовании неподходящим индикатором, изменяющим свой цвет не у точки эквивалентности. Мы разберем поведение при этом титровании двух индикаторов, перемена окрасок которых происходит на крайних участках pH: метилоранжевого (или бромфенолсинего) и фенолфталеина (или тимолсинего).

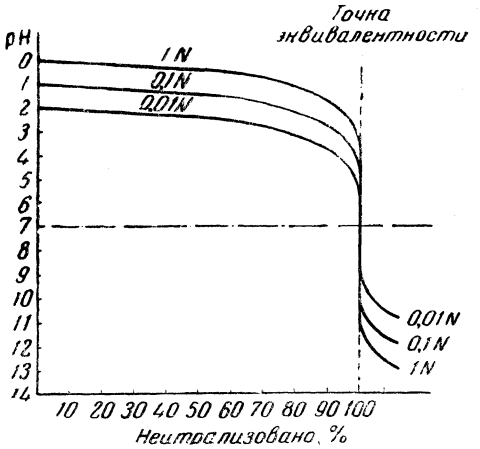



Рис. 79. Кривые нейтрализации 1*N*, 0,1*N* и 0,01*N* растворов HCl раствором NaOH.

Метилоранжевый меняет окраску при переходе pH от 3,1 (красный) до 4,4 (желто-оранжевый); переход окраски фенолфталеина происходит при изменении pH от 8,0 (бесцветный) до 9,8 (фиолетово-красный).

**Титрование 1*N* кислоты 1*N* раствором едкого натра.** После добавления к 100 *мл* кислоты 99,8 *мл* 1*N* раствора NaOH pH раствора будет равным 3,0. Метилоранжевый при этом pH находится в кислой форме. При добавлении 99,9 *мл* NaOH pH становится равным 3,3 и бóльшая часть индикатора будет все еще в кислой форме. Прибавление последней 0,1 *мл* NaOH резко изменяет pH от 3,3 до 7. Следовательно, при титровании с метилоранжевым переход окраски будет очень резким. Если NaOH добавляется точно до изменения окраски метилоранжевого, то ошибки титрования не будет вовсе; иначе говоря, поправка на глухой опыт равна практически нулю. Фенолфталеин в эквивалентной точке будет все еще в кислой форме; но добавление очень малого количества 1*N* раствора NaOH резко изменяет pH в щелочном направлении: одной десятой миллилитра 1*N* раствора NaOH достаточно для изменения pH от 7 до 10,7. При последнем pH фенолфталеин или тимолсиний будут полностью в щелочной форме.

Суммируя все вышеизложенное, можно сказать, что при титровании 1*N* соляной кислоты 1*N* раствором NaOH можно приме-

нять любой индикатор, интервал изменения цвета которого лежит между интервалами перехода метилоранжевого и фенолфталеина (и даже тимолфталеина). Поправка на глухой опыт с индикатором ничтожно мала и переход окраски очень резок.

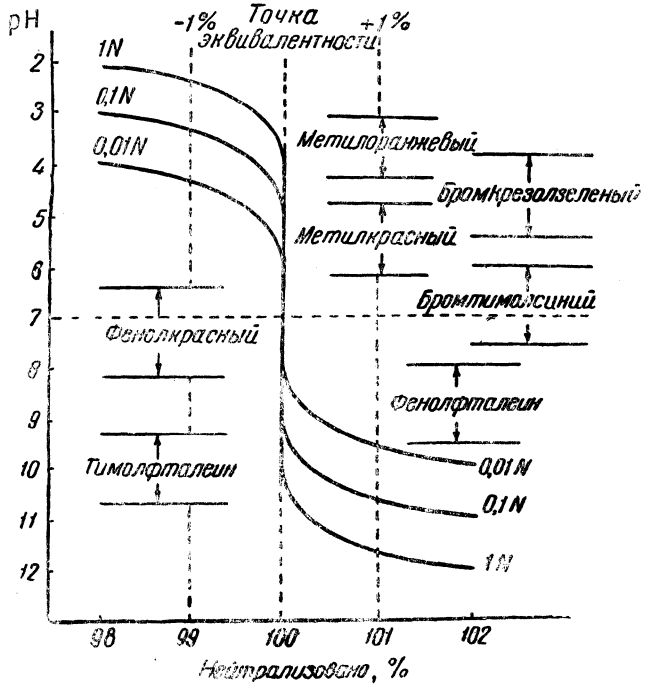



Рис. 80. Кривые нейтрализации 1*N*, 0,1*N*, 0,01*N* растворов HCl 1*N*, 0,1*N* и 0,0 *N* растворами NaOH (в пределах $\pm 2\%$ от точки эквивалентности).

**Титрование 0,1*N* соляной кислоты 0,1*N* раствором едкого натра.** При применении более разбавленных кислот и оснований изменения pH вблизи эквивалентной точки становятся менее резкими. После добавления 98 *мл* 0,1*N* раствора NaOH к 100 *мл* 0,1*N* соляной кислоты pH раствора будет равен 3. При дальнейшем добавлении NaOH метилоранжевый начинает менять свою окраску от красной к промежуточной. После прибавления 99,8 *мл* NaOH pH будет равным 4 и бóльшая часть метилоранжевого будет в щелочной форме. Если титрование на этом остановится, то конец титрования будет отстоять от точки эквивалентности на 0,2 *мл*, ошибка титрования будет равна 0,2%, глухой опыт на титрование индикатора покажет 0,2 *мл* (в этом случае поправку на глухой опыт с одним индикатором надо прибавлять к результату титрования). При титровании 0,1*N* соляной кислоты 0,1*N* раствором NaOH рекомендуется добавлять едкий натр, пока

индикатор полностью не перейдет в щелочную форму. Для большинства практических целей ошибка титрования в этом случае будет ничтожно малой. При обратном титровании 0,1*N* раствора NaOH 0,1*N* соляной кислотой с метилоранжевым в качестве индикатора надо добавлять избыток кислоты для того, чтобы индикатор приобрел розовую окраску (конечной точкой титрования следует считать первое изменение окраски). В этом случае изменение окраски происходит при pH = 4,0, ошибка титрования также равна 0,2% и результат глухого опыта при титровании индикатора равен 0,2 *мл*; в этом случае поправку на глухой опыт надо вычитать из результата титрования.

Поправку на глухой опыт экспериментально определяют следующим путем: анализируемый раствор титруют обычным способом до первого заметного перехода цвета метилоранжевого в розовый. Затем в другой сосуд наливают 200 *мл* 0,05*N* раствора NaCl, прибавляют такое же количество индикатора и добавляют из бюретки титрованный раствор соляной кислоты, пока окраска раствора NaCl к концу титрования не сравняется с окраской анализируемого раствора.

Метилкрасный дает более резкий переход окраски раствора в конце титрования при титровании 0,1*N* растворами, чем метилоранжевый. После добавления 99,9 *мл* 0,1*N* раствора NaOH pH раствора становится равным 4,3, но метилкрасный будет все еще в кислой форме. При добавлении последней 0,1 *мл* NaOH pH сразу переходит от 4,3 к 7, и цвет индикатора меняется от красного к желтому.

Ошибка титрования будет также ничтожно мала с индикатором фенолфталеином. При добавлении избытка 0,1*N* раствора NaOH в 0,1 *мл* pH раствора становится 9,7 и фенолфталеин переходит в щелочную форму.

Все вышеизложенное будет справедливо только, если растворы не содержат $CO_2$. В практических условиях этого никогда не бывает, так как титрованный раствор NaOH обычно всегда содержит малые количества карбоната. $H_2CO_3$ настолько слабая кислота (стр. 477), что присутствие ее не отражается на цвете метилоранжевого, но с фенолфталеином она титруется как одноосновная кислота. При работе с растворами, свободными от $CO_2$, разница между количествами NaOH, израсходованными с метилоранжевым и фенолфталеином, не должна превышать 0,15—0,2 *мл* 0,1 *N* раствора NaOH при титровании 100 *мл* 0,1*N* раствора HCl; если эта разница больше, то раствор содержит $CO_2$.

**Титрование 0,01*N* соляной кислоты 0,01*N* раствором едкого натра.** Мы можем теперь легко выбрать подходящие индикаторы для титрования 0,01*N* соляной кислоты 0,01*N* раствором NaOH. Метилоранжевый не дает резкого перехода окраски, потому что этот индикатор переходит в щелочную форму (желтый цвет) до достижения точки эквивалентности. После добавления 90 *мл* 0,01*N* раствора NaOH pH раствора становится равным 3,3. Дальнейшее прибавление щелочи вызывает постепенный переход

окраски раствора в оранжево-желтую. После прибавления 98—99 *мл* 0,01*N* раствора NaOH весь индикатор будет практически полностью находиться в щелочной форме. Ошибка титрования достигает, следовательно, 1—2%. В этом случае лучше пользоваться метилкрасным и титровать до появления желтой окраски. Другие индикаторы, изменяющие цвет в границах pH от 5 до 9, например бромтимолсиний, фенолкрасный, фенолфталеин и т. д., также могут применяться. Итак, при титровании очень разбавленных растворов сильной кислоты сильным основанием (или наоборот) титрование лучше всего производить при температуре кипения, применяя в качестве индикатора фенолфталеин, фенолкрасный, бромтимолсиний или метилкрасный. $CO_2$ из слабокислого раствора удаляется во время кипячения.

### Нейтрализация слабых кислот сильными основаниями или слабых оснований сильными кислотами

Рассмотрим теперь титрование 0,1*N* растворов слабых кислот сильными основаниями и 0,1*N* растворов слабых оснований сильными кислотами. Для других концентраций (не 0,1 *N*) легко сделать аналогичные расчеты.

В то время как при титровании 0,1*N* раствора сильной кислоты сильным основанием можно выбрать любой индикатор, изменяющий свой цвет при pH от 4 до 10, здесь при титровании слабых кислот (сильными основаниями) или слабых оснований (сильными кислотами) мы более ограничены в выборе индикатора. Это ясно видно при рассмотрении кривых нейтрализации. В гл. IV даны уравнения, по которым рассчитываются pH растворов слабой кислоты (стр. 40), смесей слабой кислоты и ее соли (стр. 49) и смесей соли и оснований (стр. 49). По этим уравнениям были вычислены данные табл. 50 и построены кривые нейтрализации. Расчеты произведены для нейтрализации 0,1*N* раствором NaOH 0,1 *N* растворов двух кислот; уксусной ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) и еще более слабой кислоты, константа ионизации которой равна $10^{-7}$.

Таблица 50. *Кривые нейтрализации 100 мл 0,1N раствора уксусной кислоты ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) и 100 мл 0,1N* НА *($K_a = 10^{-7}$) добавлением 0,1N раствора едкого натра при комнатной температуре ($K_w = 10^{-14}$)*

| Добавлено 0,1*N* NaOH в *мл* (% нейтрализованной кислоты) | 0,*N* уксусная кислота pH | 0,1*N* кислота, имеющая $K_a = 10^{-7}$ pH |
|---|---|---|
| 0 | 2,87 | 4,0 |
| 10 | 3,80 | 6,0 |
| 50 | 4,75 | 7,0 |
| 90 | 5,70 | 8,0 |
| 99,0 | 6,75 | 9,0 |
| 99,8 | 7,45 | 9,62 |
| 99,9 | 7,75 | 9,78 |
| **100,0 т. э.** | **8,87** | **10,0** |
| 100,1 | 9,7 | 10,2 |
| 100,2 | 10,0 | 10,35 |
| 101 | 10,7 | 10,7 |

Данные табл. 50 показаны в виде кривых на рис. 81; для сравнения дана также кривая нейтрализации 0,1*N* соляной кислоты и показаны интервалы перехода окрасок метилоранжевого, метилкрасного и фенолфталеина.

При рассмотрении кривой нейтрализации уксусной кислоты мы видим что метилоранжевый в этом титровании нельзя применять. Метилоранжевый меняет окраску из красной в оранжевожелтую при изменении pH от 3,1 до 4,4; но при достижении последней точки будет оттитровано только 30% кислоты; ошибка титрования составит 70%. Метилкрасный также непригоден для титрования, так как он начнет менять окраску при pH около 4,2, т. е. прежде чем будет нейтрализовано 50% кислоты. При pH, равном 6,0 (когда нейтрализовано около 93% кислоты), окраска метилкрасного полностью переходит в желтую. Чтобы получить правильный результат титрования, надо взять такой индикатор, чтобы точка перехода его окраски была близка к pH, устанавливающемуся в результате достижения точки эквивалентности. Данный раствор в точке эквивалентности будет иметь слабощелочную реакцию, следовательно, и индикатор надо брать такой, который меняет свой цвет в щелочной среде. Наилучшими индикаторами являются фенолфталеин и тимолсиний. Итак, слабые кислоты следует титровать, применяя в качестве индикаторов фенолфталеин, тимолсиний или тимолфталеин.

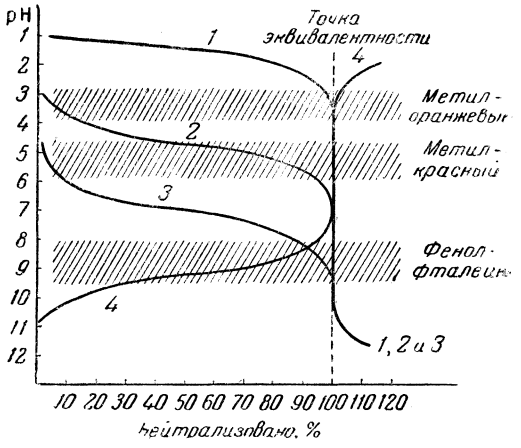



Рис. 81. Кривые нейтрализации 0,1*N* кислот и 0,1*N* раствора аммиака:

*1* — 0,1*N* соляной кислоты; *2* — 0,1*N* уксусной кислоты ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$); *3* — 0,1*N* раствор очень слабой кислоты HA ($K_a = 10^{-7}$); *4* — 0,1*N* раствора аммиака ($Kb = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

Изменение pH раствора вблизи точки эквивалентности становится менее заметным с уменьшением константы ионизации титруемой кислоты, так как гидролиз начинает играть бо́льшую роль. При титровании 0,1 *N* раствора кислот, имеющих константу ионизации порядка $10^{-7}$, даже тимолсиний и фенолфталеин, как это видно из таблицы, не показывают правильно точки эквивалентности. Когда 90% кислоты будет оттитровано, pH раствора будет равен 8,0 и при дальнейшем добавлении раствора NaOH оба указанных индикатора будут постепенно изменять свой цвет. Резкой точки перехода не получится. Тимолфталеин может

применяться и в этом случае, так как он начинает менять свою окраску при pH, равном приблизительно 9,6, т. е. с погрешностью в 0,2% от эквивалентной точки. Кислоты, имеющие константы ионизации меньше $10^{-7}$, вообще не могут быть удовлетворительно оттитрованы в их 0,1 *N* растворах.

Ниже показана нейтрализация 0,1 *N* раствора $NH_4OH$ ($K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) 0,1 *N* соляной кислотой ($K_w = 10^{-14}$) при комнатной температуре (см. также кривую *4* на рис. 81):

| Прибавлено 0,1N HCl, *мл* (% нейтрализованного основания) | 0 | 10 | 50 | 90 | 99,0 | 99,8 | 99,9 | **100,0** т. э. | 100,1 | 100,2 | 101,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH . . . . | 11,3 | 10,2 | 9,25 | 8,30 | 7,25 | 6,55 | 6,25 | 5,13 | 4,3 | 4,0 | 3,3 |

Эти данные показывают, что ни один из индикаторов, изменяющих свой цвет в щелочной среде, в этом титровании нельзя применять. Фенолфталеин показывает очень постепенный переход цвета, а при нейтрализации 94 процентов аммиака он становится бесцветным. Следует применять метилкрасный, метилоранжевый или любой другой индикатор, изменяющий цвет при pH от 6 до 3. Итак, слабые основания следует титровать, применяя в качестве индикаторов метилкрасный, хлорфенолкрасный, бромкрезолзеленый, бромфенолсиний или метилоранжевый.

При титровании слабых кислот слабыми основаниями (например, уксусной кислоты аммиаком) изменение pH вблизи точки эквивалентности происходит очень постепенно и резкая точка перехода не получается ни с одним индикатором. Удовлетворительные результаты можно иногда получить, применяя индикатор, который принимает промежуточную окраску в конце титрования, и пользуясь для сравнения буферными растворами, имеющими тот же pH, что и испытуемый раствор в конце титрования[1]. Все же, где только возможно, следует слабую кислоту титровать сильным основанием, а слабое основание сильной кислотой.

### Многоосновные кислоты

Кислоты, содержащие в молекуле более одного атома водорода, способного замениться на металл, называются многоосновными (двухосновными, трехосновными и т. д.). Во многих из этих кислот титруются все замещающиеся на металл ионы водорода, например в серной (сильная кислота), щавелевой, винной, янтарной, лимонной, фталевой, малоновой и малеиновой кислотах (слабые кислоты).

[1] Подробности см.: И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. I и II, Л. 1932; I. Kolthoff, V. Stenger, Volumetric Analysis, v. I. N. Y. 1942, v. II, N. Y. 1943.

Если разница между первой и второй константами ионизации двухосновной кислоты очень велика ($K_1 : K_2 = 10\,000$), то такую кислоту можно титровать и как одноосновную и как двухосновную, применяя разные индикаторы. Так, например, можно титровать фосфорную и сернистую кислоты. Угольную кислоту непосредственным титрованием можно определять только как одноосновную кислоту.

### Фосфорная кислота

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \quad \frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \quad \frac{[H^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \quad \frac{[H^+]\,[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$$

В смеси фосфорной кислоты и однозамещенного фосфата натрия $NaH_2PO_4$ можно вычислить pH раствора, как в любом буферном растворе:

$$[H^+] = \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} K_1.$$

В смесях одно- и двузамещенных фосфатов натрия pH вычисляется подобным же образом по константе $K_2$:

$$[H^+] = \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} K_2.$$

При титровании фосфорной кислоты, как одноосновной кислоты, NaOH приливают, пока вся кислота не превратится в $NaH_2PO_4$; следовательно, надо применять индикатор, меняющий окраску при том pH, какой имеет раствор $NaH_2PO_4$ в воде.

pH последнего раствора можно вычислить по константам ионизации $K_1$ и $K_2$ (гл. IV, стр. 41).

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}. \qquad (1)$$

В этом случае $[H^+]$ не равна $[HPO_4^{2-}]$, так как часть водородных ионов соединяется с $H_2PO_4^-$, образуя $H_3PO_4$:

$$H^+ + H_2PO_4^- \rightleftarrows H_3PO_4. \qquad (2)$$

Следовательно, сумма концентраций $H^+$ и $H_3PO_4$ должна быть равна $[HPO_4^{2-}]$:

$$[H^+] + [H_3PO_4] = [HPO_4^{2-}]. \qquad (3)$$

Мы знаем далее, что

$$\frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = K_1 \qquad (4)$$

и

$$\frac{[H^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_2. \qquad (5)$$

Из уравнений (3) и (5) находим:

$$[HPO_4^{2-}] = [H^+] + [H_3PO_4] = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H^+]} \cdot K_2. \qquad (6)$$

Кроме того, по уравнению (4)

$$[H_3PO_4] = \frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{K_1}. \qquad (7)$$

Вычитая из уравнения (7) уравнение (6), получаем:

$$[H^+] = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H^+]} K_2 - \frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{K_1}. \qquad (8)$$

Решая уравнение (8) относительно $[H^+]$, получаем:

$$[H^+]^2 = \frac{K_1 K_2 [H_2PO_4^-]}{K_1 + [H_2PO_4^-]}. \qquad (9)$$

Соль $NaH_2PO_4$ является сильным электролитом; следовательно, $[H_2PO_4^-]$ можно принять равной молярной концентрации этой соли $c$; тогда

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{K_1 + c}}. \qquad (10)$$

Если величина $K_1$ мала по сравнению с $c$, то $K_1 + c$ становится практически равным $c$ и вместо уравнения (10) можно написать приближенное уравнение:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} \qquad (11)$$

или

$$pH = {}^1/_2 (p K_1 + p K_2). \qquad (12)$$

В случае фосфорной кислоты $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ ($pK_1 = 2{,}16$), $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ ($pK_2 = 7{,}16$); следовательно, раствор $NaH_2PO_4$ имеет pH:

$${}^1/_2 (2{,}16 + 7{,}16) = 4{,}66.$$

Итак, фосфорную кислоту можно титровать как одноосновную кислоту (1 эквивалент = 1 молю), применяя индикатор, изменяющий свой цвет при pH, близком к 4,66 (например, метилоранжевый или бромкрезолзеленый). Рекомендуется в этом случае в конце титрования применять для сравнения равный объем рас-

твора $NaH_2PO_4$, содержащий то же количество индикатора, которое содержит испытуемый раствор.

pH раствора $Na_2HPO_4$ можно вычислить по $K_2$ и $K_3$: $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$; $pK_3 = 12{,}3$

$$pH = {}^1/_2(7{,}16 + 12{,}3) = 9{,}7.$$

При этом pH фенолфталеин и тимолсиний будут уже в щелочных формах; следовательно, изменение этих индикаторов произойдет слишком рано, до достижения эквивалентной точки. Тимолфталеин оказывается пригодным для этого титрования [1], так как он изменяет цвет при pH = 9,6.

Третья константа ионизации фосфорной кислоты исключительно мала, $Na_3PO_4$ в растворе в значительной мере гидролизован; поэтому фосфорная кислота не может быть определена как трехосновная кислота прямым титрованием. Если ионы $PO_4^{3-}$ удалить из раствора, переводя их в осадок, то фосфорную кислоту можно оттитровать как трехосновную кислоту. Удаление фосфат-ионов из раствора можно произвести добавлением большого количества хлорида кальция:

$$2Na_2HPO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2HCl.$$

**Угольная кислота.** Константы ионизации угольной кислоты равны: $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ ($pK_1 = 6{,}5$) и $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ ($pK_2 = 10{,}22$). Следовательно, раствор $NaHCO_3$ должен иметь следующий pH:

$$pH = {}^1/_2(6{,}5 + 10{,}22) = 8{,}36.$$

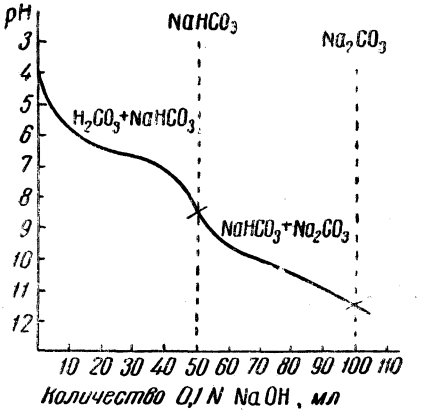



Рис. 82. Титрование 100 *мл* 0,05 *М* раствора $H_2CO_3$ добавлением 0,1*N* раствора NaOH.

Двуокись углерода можно титровать как одноосновную кислоту, применяя в качестве индикатора фенолфталеин или тимолсиний (или смешанный индикатор, см. стр. 467 и 577). Переход окраски в конце титрования не резок и потому для сравнения надо пользоваться свежеприготовленным раствором $NaHCO_3$ с тем же количеством индикатора.

Вторая константа ионизации угольной кислоты настолько мала, что угольную кислоту нельзя определить как двухосновную кислоту прямым титрованием. Но карбонат-ионы можно удалить из раствора осаждением и произвести определение

[1] Об определении орто-, мета- и пирофосфорной кислот в их смеси см.: A. Gerber, F. Miles, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **10**, 519 (1938).

$H_2CO_3$ следующим образом: прилить к раствору $CO_2$ или бикарбоната отмеренный избыток титрованного раствора $Ba(OH)_2$:

$$H_2CO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + 2H_2O,$$

$$2NaHCO_3 + 2Ba(OH)_2 \rightarrow 2BaCO_3 + 2NaOH + 3H_2O,$$

а затем оттитровать обратно избыток $Ba(OH)_2$ титрованным раствором кислоты с фенолфталеином или тимолсиним в качестве индикатора, не отфильтровывая $BaCO_3$.

Таблица 51. *Нейтрализация двуокиси углерода (100 мл 0,05 М раствора двуокиси углерода титруются 0,1 N раствором* NaOH · $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$)

| Прибавлено 0,1*N* NaOH *мл* | pH |
|---|---|
| 0 | 3,9 |
| 0,5 | 4,5 |
| 5 | 5,5 |
| 25 | 6,5 |
| 45 | 7,5 |
| 49 | 7,95 |
| 49,5 | 8,15 |
| **50** $NaHCO_3$ | **8,35** (фенолфталеин: тимолсиний) |
| 50,5 | 8,7 |
| 51 | 8,8 |
| 55 | 9,2 |
| 75 | 10,2 |
| 95 | 11,2 |
| **100** $Na_2CO_3$ | **11,4** (нет подходящего индикатора) |
| 105 | 11,75 |

В табл. 51 приведены данные для построения кривой нейтрализации раствора $CO_2$ до $NaHCO_3$ и $Na_2CO_3$ (см. также рис. 82).

### Титрование основания в соли слабой кислоты и титрование кислоты в соли слабого основания

Соль слабой кислоты HA можно считать сильным электролитом; следовательно, такая соль, NaA, в водной среде должна полностью ионизироваться, распадаясь на $Na^+$ и $A^-$. Ионы $A^-$ при действии сильной кислоты будут соединяться с ионами $H^+$ последней, образуя недиссоциированную слабую кислоту:

$$A^- + H^+ \rightleftarrows HA.$$

Точка эквивалентности достигается в тот момент, когда количество прибавленной из бюретки сильной кислоты будет эквивалентно основанию в титруемой соли. Если HA очень слабая

кислота, то pH в конце титрования может быть 4—5; при дальнейшем добавлении раствора сильной кислоты pH резко снижается. Таким образом можно определить точку эквивалентности, применяя индикатор, меняющий окраску при pH, близком к тому, который раствор должен иметь в точке эквивалентности. Кривая титрования в этом случае обратна кривой нейтрализации и может быть построена подобным же путем. KCN, например, является солью слабой кислоты HCN ($K_a = 10^{-9}$). Если 0,2*N* раствор этой соли титруется 0,2*N* соляной кислотой, то при достижении точки эквивалентности раствор будет содержать 0,1 граммэквивалента HCN в литре. pH этого раствора будет равен $-\lg 10^{-5}$, т. е. 5. При добавлении избытка соляной кислоты в 0,1% pH понизится до 4, а при добавлении 1% HCl pH будет равен 3. Следовательно, при титровании KCN сильной кислотой можно применять в качестве индикаторов метилкрасный, метилоранжевый, бромкрезолзеленый и бромфенолсиний. То же самое будет справедливо и при титровании буры. Эту соль в растворе можно рассматривать как наполовину нейтрализованную борную кислоту:

$$Na_2B_4O_7 \rightarrow 2Na^+ + B_4O_7^{2-},$$

$$B_4O_7^{2-} + 5H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + 2H_2BO_3^-,$$

$$2H_2BO_3^- + 2H^+ \rightarrow 2H_3BO_3,$$

или, суммируя:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 2NaCl + 4H_3BO_3.$$

Карбонат натрия можно титровать двумя способами:

а) $Na_2CO_3$ можно оттитровать одним эквивалентом кислоты:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-;$$

pH раствора бикарбоната натрия равен 8,35; следовательно, при титровании можно применять фенолфталеин, тимолсиний или соответствующий смешанный индикатор. Переход окраски очень резок; для сравнения следует рядом ставить раствор чистого $NaHCO_3$, содержащий то же количество индикатора (см. табл. 51 и рис. 83).

б) $Na_2CO_3$ можно оттитровать также двумя эквивалентами кислоты:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3.$$

Подобным же образом и $NaHCO_3$ можно оттитровать до $H_2CO_3$:

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2CO_3.$$

Из кривой нейтрализации угольной кислоты (см. табл. 51 и рис. 82) видно, что метилкрасный нельзя применять при этом титровании, так как до достижения точки эквивалентности индикатор будет уже полностью в кислой форме. Метилоранже-

вый, бромфенолсиний и бромкрезолзеленый оказываются пригодными для этой цели. Если образующуюся при титровании $CO_2$ удалять кипячением, можно применять любой другой индикатор.

Этот метод применим и для объемного определения $CaCO_3$. Карбонат кальция растворяют в отмеренном количестве титрованного раствора сильной кислоты и избыток последней оттитровывают обратно щелочью после удаления кипячением всей образовавшейся $CO_2$. Индикатор можно применять любой, так как после удаления $CO_2$ мы имеем случай титрования сильной кислоты сильной щелочью.

Соли очень слабых оснований можно титровать раствором сильного основания. Солянокислый анилин, например, является солью слабого основания анилина ($K = 10^{-9}$). При титровании 0,2 *M* раствора этой соли 0,2 *N* раствором NaOH pH в конце титрования должен быть равен 9 и, следовательно, надо применять такие индикаторы, как фенолфталеин или тимолсиний.

Теоретически соли тяжелых металлов, гидроокиси которых являются слабыми основаниями и к тому же очень мало растворимы, можно было бы титровать подобным же образом:

$$Al^{3+} + 3Cl^- + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3Cl^-.$$

Однако здесь возникают затруднения из-за образования мало растворимых основных солей. Удовлетворительные результаты обычно получают добавлением избытка щелочи и обратным титрованием последнего. Этот метод можно применять даже для определения магния в его солях. Хотя гидроокись магния сильное основание, она очень мало растворима (произведение растворимости равно $10^{-11}$). К раствору соли магния прибавляют избыток титрованного раствора щелочи, а затем обратно оттитровывают этот избыток кислотой, сливая предварительно прозрачную жидкость с осадка или отфильтровывая последний.

### Реакции гидролитического осаждения и комплексообразования

Если к воде прилить раствор KCN, то вода примет щелочную реакцию в результате гидролиза этой соли:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCN.$$

Но если приливать раствор KCN не к воде, а к раствору вещества, образующего с ионами $CN^-$ малодиссоциированный комплекс, то раствор не станет щелочным, пока ионы $CN^-$ не окажутся в избытке. $Hg(CN)_2$, например, вещество значительно менее диссоциированное, чем $HgCl_2$. Поэтому следующая реакция идет количественно слева направо:

$$HgCl_2 + 2CN^- \rightarrow Hg(CN)_2 + 2Cl^-.$$

Раствор $HgCl_2$ имеет кислую реакцию по метилкрасному. Когда весь $HgCl_2$ превратится в цианид, цвет раствора очень резко перейдет из красного в желтый. При этом титровании $HgCl_2$ не должен содержать свободной кислоты и прибавленный реактив должен быть свободен как от кислых, так и от щелочных загрязнений.

Раствор цианида щелочного металла можно титровать раствором $AgNO_3$ с определением конечной точки при помощи ацидиметрического индикатора, например фенолфталеина или фенолкрасного. Цианид превращается в комплексный ион $Ag(CN)_2^-$:

$$2CN^- + Ag^+ \rightarrow Ag(CN)_2^- ,$$

который является анионом сильной кислоты. Щелочная соль этой кислоты имеет поэтому нейтральную реакцию. Следовательно, после соединения последних следов ионов $CN^-$ с ионами $Ag^+$ щелочная реакция переходит в нейтральную.

Очень важным применением реакции гидролитического осаждения является определение жесткости воды (суммы $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$). Пальмитат калия (мыло) сильно гидролизуется в растворе, в результате чего раствор имеет щелочную реакцию. Пальмитат образует нерастворимые соединения с ионами $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$ и некоторыми другими катионами:

$$2KPalm + Ca^{2+} \rightarrow Ca(Palm)_2 + 2K^+ .$$

Для определения суммарного содержания кальция и магния воду сначала нейтрализуют кислотой по метилоранжевому (титрование бикарбонатов), затем кипятят для удаления $CO_2$. После охлаждения раствор будет иметь нейтральную реакцию. Его титруют тогда раствором мыла с индикатором (фенолфталеином).

Можно было бы предположить, что $Na_2CO_3$ будет хорошим реактивом для определения щелочных земель, так как карбонаты кальция, стронция и бария очень мало растворимы и насыщенный раствор этих солей имеет pH около 9. В присутствии избытка ионов щелочных земель pH раствора меньше 9, при добавлении избытка $Na_2CO_3$ — больше 9. Однако в действительности осаждение карбонатов щелочных земель при титровании карбонатом натрия происходит очень медленно, и потому прямое титрование здесь неприменимо. Добавление избытка титрованного раствора карбоната и обратное титрование раствора после фильтрования приводит к хорошим результатам.

В реакциях гидролитического осаждения и комплексообразования применяют еще следующие реактивы [1]:

а) хромат калия для определения бария:

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows BaCrO_4,$$

$$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCrO_4^- + OH^- ;$$

[1] Подробности см. И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, Л. 1932; I. Kolthoff, V. Stenger, Volumetrie Analysis, v. II, N. Y. 1943.

б) хлорид алюминия для определения фтора:

$$Al^{3+} + 6F^- \rightleftarrows AlF_6^{3-},$$

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + H^+;$$

в) перхлорат ртути (II) для определения галогенов:

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2,$$

$$Hg^{2+} + H_2O \rightleftarrows Hg(OH)^+ + H^+;$$

г) сульфид натрия для определения цинка:

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS,$$

$$S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-.$$

### *ЗАДАЧИ*

1. Составьте кривую нейтрализации 0,2*N* соляной кислоты 0,2*N* раствором NaOH при комнатной температуре. Чему будут равны ошибки титрования при применении индикаторов метилоранжевого (pH в конце титрования = 4,0), метилкрасного (pH в конце титрования = 6,0), фенолфталеина (pH в конце титрования = 9,0) и тимолфталеина (pH в конце титрования = 10,0)?
2. Составьте кривую нейтрализации 0,1*N* муравьиной кислоты 0,1*N* раствором NaOH при комнатной температуре. Чему будут равны ошибки титрования при применении индикаторов: метилкрасного (pH в конце титрования = 6,0), фенолкрасного (pH в конце титрования = 7,0) и фенолфталеина (pH в конце титрования = 9)? $K_a = 10^{-4}$; $K_w = 10^{-14}$.
3. Составьте кривую нейтрализации 1*N* раствора $NH_4OH$ 1*N* раствором соляной кислоты при комнатной температуре. Чему будут равны ошибки титрования при пользовании в качестве индикаторов: метилоранжевого (pH в конце титрования = 4,0), метилкрасного (pH в конце титрования = 5,0), фенолкрасного (pH в конце титрования = 7,0) и фенолфталеина (pH в конце титрования = 8,0)? $K_{NH_3} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $K_w = 10^{-14}$.
4. $H_2SO_3$ является двухосновной кислотой ($K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$). Можно ли титровать эту кислоту, как одноосновную? Чему равен pH раствора $NaHSO_3$? Какие индикаторы можно применять при этом титровании? Можно ли титровать $H_2SO_3$ как двухосновную? Чему равен pH 0,1*M* раствора $Na_2SO_3$? ($K_w = 10^{-14}$). Какой индикатор можно применять при этом титровании?
5. 0,1*N* раствор буры титруется 0,1*N* соляной кислотой. Чему равен pH раствора в конце титрования? Какой следует применить индикатор? $K_a = 10^{-9}$.
6. К 50,00 *мл* 0,1012*N* раствора $MgSO_4$ прибавлены 25,00 *мл* 0,2514*N* раствора NaOH и смесь разбавлена в мерной колбе до 100 *мл*. Затем были отмерены 50,00 *мл* фильтрата и оттитрованы 0,1046*N* соляной кислотой. Сколько кислоты должно было пойти на титрование? Какой надо применять индикатор? Сколько магния остается в растворе после добавления NaOH? $[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-11}$.

   *Отв.:* 5,85 *мл* кислоты; $[Mg^{2+}] = 6{,}9 \cdot 10^{-8}$ моля.

7. К 50 *мл* раствора, 0,1*N* по содержанию соляной кислоты и 0,2*N* (*M*) по содержанию борной кислоты, прибавили 50 *мл* 0,1*N* раствора NaOH. Чему будет равен pH полученной смеси? ($K_{H_3BO_3} = 5 \cdot 10^{-10}$). Какой индикатор следует применять при титровании соляной кислоты в присутствии $H_3BO_3$?

*Отв.*: pH = 5,15.

8. 0,1*N* соляную кислоту титруют 0,1*N* раствором NaOH. В конце титрования pH равен 4,0. Вычислите ошибку титрования.

*Отв.*: —0,2%.

9. Чистая вода поглотила $CO_2$ из воздуха. Было найдено, что pH ее равен 4,52: а) вычислите концентрацию $CO_2$ в воде ($K_{1H_2CO_3} = 3 \cdot 10^{-7}$); б) сколько *мл* 0,01*N* раствора $Ba(OH)_2$ надо прибавить для осаждения всей $CO_2$, содержащейся в 100 *мл* этой воды?

*Отв.*: а) $3 \cdot 10^{-3}$ *M*.

ГЛАВА XXX

# ТЕОРИЯ МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ

## Аргентометрия

В важнейших реакциях осаждения в объемном анализе реактивом служит титрованный раствор нитрата серебра. Методы, основанные на применении этого реактива, называются аргентометрическими методами. В этой главе мы остановимся подробно только на этих методах; все другие методы осаждения основаны на тех же общих положениях и для них можно легко произвести аналогичные расчеты.

## Кривые титрования

Изменения концентраций иона $Ag^+$ и осаждаемого аниона в растворе во время титрования можно вычислить, зная произведение растворимости образующейся соли серебра и концентрации обоих растворов: испытуемого раствора и титрованного раствора $AgNO_3$. Предположим, что 50 *мл* 0,2 *N* раствора NaCl титруются 0,2 *N* раствором $AgNO_3$. После добавления 40 *мл* 0,2 *N* раствора $AgNO_3$ в растворе останется 10 *мл* 0,2*N* раствора NaCl и объем будет равен 90 *мл* (ср. стр. 468). Следовательно, $[Cl^-] = \frac{10}{90} \cdot 0{,}2 = 0{,}022$, а $pCl^- = 1{,}66$. Так как произведение растворимости хлорида серебра равно $10^{-10}$, то

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = 10^{-10} = S$$

или

$$pAg^+ + pCl^- = 10 = pS.$$

В данном частном случае

$$pAg^+ = 10 - 1{,}66 = 8{,}34.$$

При добавлении 50 *мл* 0,2 *N* раствора $AgNO_3$ достигается точка эквивалентности и получается насыщенный раствор хлорида серебра, не содержащий избытка ни ионов $Cl^-$, ни ионов $Ag^+$. В этом случае

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{S} = \sqrt{10^{-10}},$$

$$pAg^+ = pCl^- = -\tfrac{1}{2}\lg S = 5.$$

При прибавлении избытка в 0,05 *мл* раствора нитрата серебра $[Ag^+] = 10^{-4}$ и следовательно

$$pAg^+ = 4 \quad \text{и} \quad pCl^- = 6.$$

У самой точки эквивалентности значения $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ несколько превышают величины, соответствующие имеющемуся в растворе избытку того или другого из этих ионов, так как AgCl, переходя отчасти в раствор, вводит в него дополнительно некоторое количество ионов $Ag^+$ и ионов $Cl^-$. Если прибавленный избыток ионов $Ag^+$ соответствует концентрации $A$, а растворимость AgCl при этом избытке равна $x$, то $[Cl^-] = x$, $[Ag^+] = A + x$ и $x(A + x) = S_{AgCl} = 10^{-10}$. Когда $A$ больше, чем $10\sqrt{S}$, величина $(A + x)$ становится практически равной $A$, и тогда можно пользоваться простыми методами расчета, какие мы применяли выше.

В табл. 52 даны значения $pCl^-$ и $pAg^+$ при титровании 100 *мл* 0,1*N* раствора NaCl добавлением 0,1*N* раствора $AgNO_3$ (произведение растворимости хлорида серебра $= 10^{-10}$). Кроме того,

**Таблица 52.** *Титрование 100 мл 0,1 N раствора NaCl и 100 мл 0,1N раствора KJ добавлением 0,1 N раствора* $AgNO_3$ ($S_{AgCl} = 10^{-10}$; $S_{AgJ} = 10^{-16}$)

| Прибавлено 0,1 *N* $AgNO_3$ *мл* (осаждено галогенида, %) | Титрование хлорида | | Титрование иодида | |
|---|---|---|---|---|
| | $pCl^-$ | $pAg^+$ | $pJ^-$ | $pAg^+$ |
| 0 | 1 | — | 1 | — |
| 90 | 2,3 | 7,7 | 2,3 | 13,7 |
| 98 | 3,0 | 7,0 | 3,0 | 13,0 |
| 99 | 3,3 | 6,7 | 3,3 | 12,7 |
| 99,8 | 4,0 | 6,0 | 4,0 | 12,0 |
| 99,9 | 4,3 | 5,7 | 4,3 | 11,7 |
| **100 т. э.** | **5,0** | **5,0** | **8,0** | **8,0** |
| 100,1 | 5,7 | 4,3 | 11,7 | 4,3 |
| 100,2 | 6,0 | 4,0 | 12,0 | 4,0 |
| 101 | 6,7 | 3,3 | 12,7 | 3,3 |
| 110 | 7,7 | 2,3 | 13,7 | 2,3 |

приводим соответствующие значения $pJ^-$ и $pAg^+$ при титровании 100 *мл* 0,1 *N* раствора иодида тем же 0,1 *N* раствором $AgNO_3$.

На рис. 83 представлены изменения $pAg^+$ при титровании 0,1 *N* раствора хлорида и 0,1 *N* раствора иодида добавлением 0,1 *N* раствора $AgNO_3$, причем показана область только между 10% до точки эквивалентности и 10% после нее. Соответствующие значения $pCl^-$ при титровании хлорида можно прочесть на ординате в правой части рисунка. Значения показателей ионов ($pCl^-$, $pJ^-$) вблизи точки эквивалентности изменяются значительно резче в случае титрования иодида, чем при титровании хлорида, так как произведение растворимости AgJ примерно

в $10^6$ раз меньше, чем произведение растворимости AgCl. Цифры табл. 52, нанесенные на кривые рис. 83, были получены путем потенциометрических титрований, в которых $pAg^+$ измеряется с помощью серебряного электрода.

### Определение конечной точки титрования

**Метод равного помутнения.** В этом методе конечная точка титрования определяется без помощи индикатора. При титровании хлорида натрия нитратом серебра раствор в точке эквивалентности насыщен AgCl и содержит в себе ионы $Ag^+$ и $Cl^-$ в равных концентрациях. Если дать осадку осесть на дно, взять сверху небольшую порцию прозрачной жидкости и прибавить к ней немного хлорида или ионов $Ag^+$, то жидкость станет мутной, потому что растворимость AgCl понижается в присутствии избытка как тех, так и других ионов. В точке эквивалентности помутнение, вызываемое добавлением к прозрачной жидкости небольшого количества ионов $Cl^-$, будет равно помутнению, которое вызывает такое же количество ионов $Ag^+$. Если же раствор не вполне оттитрован и, следовательно, содержит еще избыток ионов $Cl^-$, то при взятии из колбы двух проб прозрачной жидкости и добавлении к одной пробе ионов $Cl^-$, к другой — ионов $Ag^+$ мы получим во втором случае более сильное помутнение. При перетитровании (т. е. добавлении к испытуемому раствору слишком большого количества $AgNO_3$) мы будем наблюдать обратное: прибавление ионов $Cl^-$ к пробе прозрачной жидкости будет вызывать более сильное помутнение, чем добавление ионов $Ag^+$. Таким образом, отбирая вблизи точки эквивалентности через известные промежутки времени равные пробы прозрачной жидкости и испытывая их растворами $AgNO_3$ и NaCl, можно довести титрование до получения в обеих пробах равного помутнения, т. е. до точки эквивалентности.

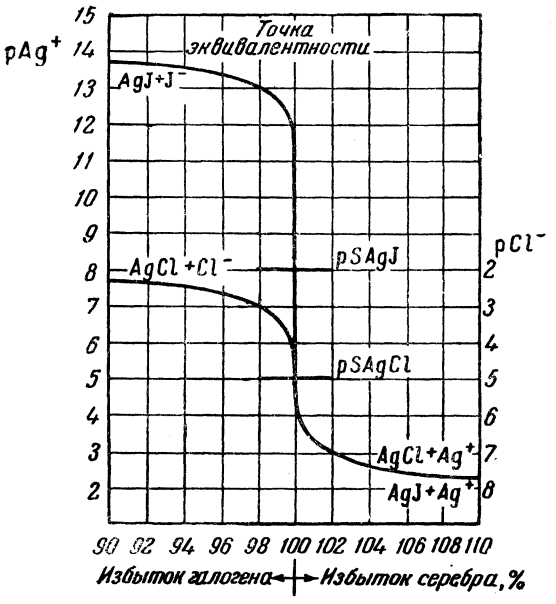



Рис. 83. Кривые титрования 100 *мл* 0,1*N* раствора NaCl и 100 *мл* 0,1*N* раствора NaJ добавлением 0,1*N* раствора $AgNO_3$.

Метод равного помутнения был предложен более ста лет тому назад [1] для определения серебра титрованием его хлоридом. Этот метод в соответствующих условиях является одним из точнейших методов объемного анализа. Он имеет особенно большое значение при определении атомного веса серебра, хлора и *всех металлов, определяемых в виде чистых хлоридов* [2], и до сих пор применяется в некоторых странах для определения серебра в чеканной серебряной монете.

Если выделяющаяся соль серебра очень мало растворима (как, например, в случае образования бромида, роданида или иодида серебра), то насыщенный раствор ее в точке эквивалентности будет содержать так мало растворенной соли, что при добавлении к нему избытка любого из двух составляющих эту соль ионов раствор остается прозрачным. В этом случае конечную точку титрования можно найти более простым путем. При титровании, например, бромида нитратом серебра отбирают от анализируемого раствора вблизи точки эквивалентности маленькие порции прозрачной жидкости и испытывают их на содержание избытка бромида добавлением ионов $Ag^+$. Пока раствор содержит свободные ионы $Br^-$, в отобранной пробе жидкости будет появляться муть. При достижении точки эквивалентности добавление $AgNO_3$ к отобранной пробе прозрачной жидкости не вызовет никакого помутнения в ней.

**Титрование до просветления раствора.** Некоторые мало растворимые соли остаются во время титрования в коллоидальном состоянии. Это наблюдается, например, при титровании иодида щелочного металла раствором $AgNO_3$. При добавлении последнего к раствору иодида образуется AgJ, который остается в коллоидальном состоянии, так как частицы его принимают отрицательный заряд, адсорбируя ионы $J^-$ своею поверхностью (гл. VII, стр. 100). Вблизи точки эквивалентности бóльшая часть растворимого иодида перейдет в AgJ и при дальнейшем добавлении $AgNO_3$ этот реактив вступит в реакцию с иодидом, который был адсорбирован поверхностью осадка AgJ. Стабильность суспензии, таким образом, понизится, так как из осадка будут удаляться пептизирующие его ионы $J^-$ и перед достижением точки эквивалентности начнется коагуляция осадка. Пока хотя бы небольшое количество ионов $J^-$ будет находиться в адсорбированном состоянии в осадке AgJ, жидкость над осадком будет мутной. Когда весь адсорбированный иодид войдет в реакцию с $AgNO_3$, жидкость над осадком сразу станет совершенно прозрачной и титрование заканчивается. Эта «точка просветления» очень отчетлива и определяется она с большой точностью. В действительности момент просветления не вполне совпадает с

---

[1] Gay Lussac, Instruction sur l'essai des matiérs d'argent par la voie humide, Paris 1832.

[2] См., например: T. Richards, R. Wells, J. Am. Ch. Soc. **27**, 459 (1905); C. Johnston, J. Phys. Ch. **35**, 540, 830, 2237 (1931).

точкой эквивалентности, так как достижение первого требует незначительного избытка ионов $Ag^+$ (суспензия совершенно чистого AgJ в воде или разбавленном растворе $KNO_3$ имеет отрицательный заряд вследствие адсорбции ею следов иодида). Ошибка титрования в данном случае исключительно мала.

**Применение хромата калия в качестве индикатора для определения избытка серебра. Титрование по Мору.** В предыдущих методах конечная точка титрования определялась без помощи какого бы то ни было индикатора. Часто, однако, при титровании хлорида нитратом серебра применяют в качестве индикатора $K_2CrO_4$. Это известный метод Мора для определения хлоридов и бромидов.

В конце титрования ионы $CrO_4^{2-}$ соединяются с ионами $Ag^+$, образуя мало растворимый красный осадок $Ag_2CrO_4$. Условия титрования должны быть такими, чтобы хлорид был количественно осажденным в виде AgCl, прежде чем можно будет обнаружить красный цвет $Ag_2CrO_4$. С другой стороны, индикатор должен быть достаточно чувствительным, чтобы очень малый избыток серебра вызывал резкое изменение цвета.

Мы имеем здесь дело с фракционным осаждением, общая теория которого была дана на стр. 69.

Для точки, в которой обе твердые фазы — AgCl и $Ag_2CrO_4$— будут в равновесии друг с другом:

$$[Ag^+][Cl^-] = S_{AgCl} = 10^{-10}; \qquad [Ag^+] = \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]};$$

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = S_{Ag_2CrO_4} = 2 \cdot 10^{-12}; \qquad [Ag^+] = \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}.$$

Следовательно, в момент, когда начинает осаждаться $Ag_2CrO_4$, указывая на конец титрования

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[Cl^-]}}$$

и

$$\frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{S_{AgCl}}{\sqrt{S_{Ag_2CrO_4}}} = \frac{10^{-10}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-12}}} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

Но при достижении точки эквивалентности $[Cl^-]$ должна быть равна $10^{-5}$. Следовательно, для того, чтобы осаждение $Ag_2CrO_4$ началось при достижении концентрацией ионов $Cl^-$ этой величины, надо чтобы концентрация ионов $CrO_4^{2-}$ в растворе была равна:

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{[Cl^-]}{7 \cdot 10^{-5}}\right)^2 = \frac{10^{-10}}{49 \cdot 10^{-10}} = 0{,}02.$$

Итак, теоретически индикатор будет давать осадок хромата серебра в точке эквивалентности, если концентрация хромата

в растворе будет равна 0,02*М*. Для того чтобы красная окраска $Ag_2CrO_4$ стала видимой, нужен некоторый избыток серебра.

Практически удовлетворительные результаты получаются при концентрации хромат-ионов, равной $5 \cdot 10^{-3}M$. При такой величине $[CrO_4^{2-}]$ изменение цвета должно произойти, когда $[Cl^-]$ будет равна:

$$[Cl^-] = 7 \cdot 10^{-5} \sqrt{[CrO_4^{2-}]} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot 7 \cdot 10^{-2} = 0{,}5 \cdot 10^{-5}$$

(что несколько дальше теоретической конечной точки титрования), а концентрация ионов $Ag^+$ будет равна:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10^{-3}}} = 2{,}0 \cdot 10^{-5}.$$

В действительности чувствительность индикатора к ионам $Ag^+$ меньше, так как необходим некоторый избыток осажденного хромата серебра, чтобы он стал заметным. Опытным путем эту чувствительность определяют, добавляя 0,01*N* раствор $AgNO_3$ из микробюретки к 100 *мл* 0,01*М* раствора $K_2CrO_4$, пока не будет отмечено определенное изменение цвета раствора по сравнению с чистым хроматом. При 25° чувствительность индикатора соответствует концентрации серебра, равной $3{,}5 \cdot 10^{-5}$—$4{,}0 \cdot 10^{-5}$. Присутствие белого осадка AgCl не отражается на чувствительности. При титровании 100 *мл* 0,1*N* раствора хлорида 0,1*N* раствором $AgNO_3$ изменение окраски наблюдается только тогда, когда концентрация ионов $Ag^+$ в растворе доходит до $4 \cdot 10^{-5}$ (в объеме 200 *мл*). Это соответствует 0,08 *мл* 0,1*N* раствора нитрата или ошибке титрования, равной 0,08%, т. е. величине, которой можно пренебречь. Ошибка титрования возрастает, однако, с разбавлением раствора хлорида и если титрование производится, например, в 0,01*N* растворах, то ошибка титрования доходит до 0,8%. Поэтому при титровании разбавленных растворов надо всегда производить глухой опыт и вычитать найденную таким образом поправку.

Метод Мора широко применяется для определения хлоридов и бромидов. Точное определение этим методом иодидов и роданидов невозможно, так как конечная точка в этих случаях затемняется вследствие адсорбции.

Титрование, по Мору, надо производить в нейтральных или слабощелочных растворах. pH должен быть больше 7, но меньше 10,5. В кислой среде чувствительность индикатора очень сильно понижается с увеличением концентрации водородных ионов. Вторая константа ионизации хромовой кислоты мала, и потому ионы $CrO_4^{2-}$ реагируют с ионами $H^+$ по уравнению:

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCrO_4^-.$$

Это объясняет указанное понижение чувствительности. С другой стороны, раствор не должен быть слишком щелочным, так как в таких растворах гидроокись серебра может выделиться

раньше $Ag_2CrO_4$. Для установки реакции среды, требуемой для титрования по Мору, могут применяться $NaHCO_3$ и бура.

**Определение конечной точки титрования при помощи адсорбционных индикаторов.** При обсуждении свойств коллоидных систем было отмечено (стр. 100 и 126), что суспензии AgCl и AgJ в присутствии избытка галогенид-ионов принимают отрицательный заряд вследствие адсорбции ими этих ионов; в присутствии избытка ионов $Ag^+$ эти суспензии становятся положительно заряженными:

$[AgClCl^-] \mid K^+$ (отрицательно заряженная суспензия),

$[AgClAg^+] \mid NO_3^-$ (положительно заряженная суспензия).

Осадок имеет склонность адсорбировать те ионы, из которых он состоит. Поэтому AgCl, суспендированный в среде, содержащей ионы $Cl^-$ наряду с другими анионами, имеет общую тенденцию адсорбировать именно ионы $Cl^-$. При аргентометрическом определении ионов $Cl^-$ в момент достижения точки эквивалентности часть избытка нитрата серебра будет адсорбирована частицами AgCl. Ионы $NO_3^-$ не очень прочно удерживаются последними частицами и если раствор содержит другие анионы, сильнее адсорбируемые осадком, то они заместят ионы $NO_3^-$.

Последнее объясняет нам, на чем основано применение так называемых адсорбционных индикаторов. Эти индикаторы *показывают изменение цвета не в растворе, а на поверхности выпавшего осадка.* Если к 0,05*N* раствору $AgNO_3$ прибавить несколько капель раствора флуоресцеина, то цвет индикатора останется таким же, как в воде. Флуоресцеин, следовательно, не является индикатором на ионы $Ag^+$ в растворе. Но если к раствору соли серебра, содержащему флуоресцеин, прибавить немного хлорида, то образуется AgCl и цвет перейдет в розовый или в красный, так как AgCl адсорбирует ионы $Ag^+$, а последние притягивают к поверхности осадка ионы флуоресцеина. Таким образом, у *поверхности осадка* образуется красный флуоресцеинат серебра. При дальнейшем добавлении хлорида суспензия останется красной и так будет продолжаться до тех пор, пока ионы $Cl^-$ не окажутся в избытке. В этот момент ионы $Ag^+$, адсорбированные раньше на поверхности осадка, превратятся в AgCl и частицы осадка начнут адсорбировать ионы $Cl^-$. Суспензия примет белый цвет AgCl и ионы флуоресцеина, которые были на поверхности осадка в виде красного флуоресцеината серебра, перейдут в раствор, в котором они имеют желтозеленый цвет [1].

*Лекционный опыт*: к 50 *мл* приблизительно 0,02*N* раствора $AgNO_3$ приливают несколько капель 0,1%-ного раствора флуоресцеина в спирте. Затем добавляют несколько капель 0,1 *N* раствора NaCl. Цвет смеси становится красным и окраска сохраняется при добавлении хлорида, пока последний не окажется в избытке.

[1] Обзор см. в статье: I. Kolthoff, Chem. Rew. **16**, 87 (1935).

Флуоресцеин и дихлорфлуоресцеин являются очень хорошими индикаторами при титровании галогенидов нитратом серебра. При титровании наблюдается следующее явление: пока титрование не подойдет близко к точке эквивалентности, галогенид серебра остается частично в растворе в коллоидном состоянии. Коагуляция наступает, когда оттитровано 99% определяемого галогенида. Титрование следует продолжать при сильном взбалтывании, пока осадок не окрасится в красный цвет.

Титрование при помощи адсорбционных индикаторов не следует производить на прямом солнечном свету, так как галогениды серебра с адсорбированным ими индикатором очень чувствительны к свету: красный цвет на свету быстро переходит в серый и потом в черный.

Поскольку изменение окраски происходит на поверхности частиц осадка, важно, чтобы поверхность эта была возможно большей. Поэтому титрование с указанными индикаторами лучше всего применять в условиях, при которых осадок выделяется в виде коагулировавшего коллоида. Большое количество нейтральных солей в растворе отражается на конечной точке титрования, так как эти соли могут вызвать коагуляцию осадка задолго до достижения конечной точки.

При титровании очень разбавленных растворов галогенидов образуется так мало осадка, что заметить изменение его окраски уже невозможно. Поэтому 0,005*N* и более разбавленные растворы хлоридов не следует титровать с флуоресцеином или дихлорфлуоресцеином в качестве индикаторов.

Флуоресцеин сам является очень слабой кислотой, константа ионизации которой — порядка $10^{-8}$. Изменение окраски осадка AgCl вызвано адсорбцией им ионов флуоресцеина; следовательно, можно ожидать, что ионы водорода будут мешать титрованию, так как они связывают ионы флуоресцеина в недиссоциированные молекулы. Это действительно наблюдается: титровать с флуоресцеином нужно в нейтральных или слабощелочных растворах (pH от 7 до 10). Дихлорфлуоресцеин [1] — более сильная кислота, чем флуоресцеин, и поэтому его можно применять и в слабокислых растворах. Это — прекрасный индикатор при титровании хлоридов.

Бромиды, иодиды и роданиды лучше титровать, применяя в качестве индикатора эозин (тетрабромфлуоресцеин). Переход окраски в красный цвет чрезвычайно резок, метод дает прекрасные результаты даже в очень разбавленных растворах. Эозин значительно более сильная кислота, чем флуоресцеин, и поэтому титровать с эозином можно при pH, равном 2 и менее. К сожалению, эозин нельзя применять при определении хлоридов, потому что эозин-ионы адсорбируются галогенидами серебра значительно сильнее ионов флуоресцеина. Суспензия AgCl в растворе, содержащем избыток ионов $Cl^-$, адсорбирует послед-

[1] I. Kolthoff, W. Lauer, C. Sunde, J. Am. Ch. Soc. **51**, 3273 (1929).

ние на поверхности своих частиц. Если к такой суспензии прибавить эозин, то произойдет соревнование между ионами эозина и ионами $Cl^-$ в их стремлении к поглощению поверхностью осадка и в результате часть адсорбированных ионов $Cl^-$ будет заменена ионами эозина, т. е. цвет осадка станет красным. Следовательно, эозин нельзя применять в качестве адсорбционного индикатора при титровании хлоридов нитратом серебра, так как осадок станет красным задолго до достижения точки эквивалентности [1].

### Титрование серебра раствором роданида. Определение галогенидов по Фольгарду

Серебро можно определить очень точно в кислой среде, осаждая его роданидом калия или аммония. Роданид серебра — очень мало растворимая соль, произведение растворимости которой равно $7 \cdot 10^{-13}$. Избыток роданида обнаруживается очень отчетливо при помощи соли $Fe^{III}$, которое в кислой среде образует с роданидом яркокрасное комплексное соединение. Это — очень чувствительный индикатор. 1—2 *мл* насыщенного раствора железно-аммонийных квасцов (около 40%), прибавленных к 100 *мл* 0,2—0,5*N* раствора $HNO_3$, дают бледнооранжевую окраску с 0,01 *мл* 0,1*N* раствора роданида, а при большем избытке последнего окрашивают раствор в яркий оранжево-красный цвет. Глухой опыт с индикатором дает, следовательно, ничтожно малую поправку.

При титровании серебра раствором роданида в кислой среде в присутствии ионов трехвалентного железа в качестве индикатора первое изменение окраски происходит за 0,7—1% до достижения точки эквивалентности. Образующийся осадок роданида серебра адсорбирует ионы $Ag^+$. Поэтому после появления первой оранжевой окраски надо продолжать титрование, сильно взбалтывая раствор, пока окраска не перестанет исчезать при взбалтывании. Тогда все адсорбированное серебро превратится в роданид серебра и результаты определения будут очень точными.

Очень важное практическое приложение этого метода титрования серебра мы имеем при определении хлоридов, бромидов и иодидов в кислой среде. Галогениды в сильнокислой среде нельзя титровать по Мору или с применением адсорбционных индикаторов. В этом случае прибавляют к анализируемому раствору избыток титрованного раствора $AgNO_3$ и затем обратно оттитровывают последний раствором роданида. Это — известный метод Фольгарда [2].

---

[1] Подробности применения различных красителей в качестве адсорбционных индикаторов см.: И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, стр. 216; I. Kolthoff, V. Stenger, Volumetric Analysis, v. II. Механизм изменения окраски при пользовании адсорбционными индикаторами подробно описан в статье: I. Kolthoff, Kolloid-Z. **68**, 190 (1934).

[2] J. Volgard, J. prakt. Ch. **117**, 217 (1874).

При определении хлоридов методом Фольгарда некоторое затруднение встречается в обратном титровании избытка серебра:

$$Cl^- + Ag^+ \rightleftarrows AgCl,$$

$$Ag^+ \text{ (избыток)} + CNS^- \rightleftarrows AgCNS.$$

Мы имеем две мало растворимые соли AgCl и AgCNS, находящиеся в равновесии с раствором. Концентрации ионов $Cl^-$ и $CNS^-$ в растворе подчинены следующим уравнениям:

$$\frac{[Cl^-]}{[CNS^-]} = \frac{S_{AgCl}}{S_{AgCNS}} = \frac{1{,}12 \cdot 10^{-10}}{7 \cdot 10^{-13}} = 160.$$

Когда все серебро будет обратно оттитровано, избыток роданида вступит в реакцию с AgCl, так как AgCNS менее растворим, чем AgCl:

$$AgCl + CNS^- \rightleftarrows AgCNS + Cl^-.$$

Равновесие установится, когда отношение $\frac{[Cl^-]}{[CNS^-]}$ станет равным 160, другими словами, когда практически весь избыток роданида вступит в эту реакцию. Таким образом, конечная точка титрования будет очень нерезкой. Рассчитаем, какой избыток роданида надо прибавить, чтобы его можно было обнаружить индикатором. Предположим, что к 100 *мл* суспензии AgCl прибавили 0,1 *мл* 0,1*N* раствора роданида, что соответствует концентрации последнего, равной $10^{-4}$. После достижения равновесия:

$$[Cl^-] = \frac{159}{160} \cdot 10^{-4} = 0{,}994 \cdot 10^{-4}$$

и

$$[CNS^-] = \frac{1}{160} \cdot 10^{-4} = 0{,}625 \cdot 10^{-6}.$$

Но чувствительность ионов $Fe^{3+}$, как индикатора на ионы $CNS^-$, соответствует концентрации последних, равной $10^{-5}$ *N*. Следовательно, в этом случае мы красного окрашивания не обнаружим. Для того чтобы после реакции с осадком AgCl в растворе остались свободные ионы $CNS^-$ в концентрации, равной $10^{-5}$, надо прибавить не 0,1 *мл* 0,1*N* раствора роданида, а $10^{-5} : 0{,}625 \cdot 10^{-6} = 1{,}6$ *мл*. Экспериментальные данные показывают, что избыток роданида должен быть еще несколько бо́льшим, а именно 2,5 *мл* 0,1*N* раствора.

Реакция между AgCl и избытком роданида происходит сравнительно медленно. Поэтому предложено [1] покрывать водную суспензию AgCl слоем эфира, бензина, лигроина или любой другой, не смешивающейся с водой, жидкости. Хлорид серебра тогда собирается на границе обоих слоев и, таким образом, избегает воздействия раствора роданида. Этот метод дает удовлетвори-

[1] V. Rothmund, A. Burgstaller, Z. anorg. Ch. **63**, 330 (1909).

тельные результаты. Еще лучшие результаты получаются, если прибавить 1 *мл* нитробензола к суспензии AgCl перед обратным титрованием избытка серебра. В этих условиях была получена[1] очень резкая точка перехода, и окраска не исчезала при стоянии. При проверке этого метода, произведенной нами, мы получили прекрасные результаты.

Можно поступать также и следующим образом. При обратном титровании вблизи конечной точки можно дать осадку осесть на дно колбы и прибавить немного раствора роданида, наблюдая окраску прозрачного слоя жидкости над осадком. Если цвет не изменится, нужно все хорошо перемешать и снова дать осадку собраться на дне. Титровать надо до изменения окраски верхнего прозрачного слоя жидкости. В этот момент еще не все серебро будет оттитровано, так как часть его адсорбирована осадком. Поэтому после достижения первой окраски жидкость с осадком следует сильно взболтать (красная окраска при этом исчезнет) и титрование продолжать до нового появления окраски в прозрачной жидкости над осадком. Этот метод дает результаты с ошибкой около 0,5%. Поэтому следует предпочесть описанный выше метод титрования с применением жидкости, не смешивающейся с водой.

Можно также, прилив к испытуемому раствору хлорида в мерной колбе избыток раствора нитрата серебра, разбавить смесь до метки, отфильтровать аликвотную часть и оттитровать ее роданидом. Преимуществом такого метода является получение резкой и постоянной точки перехода в конце титрования.

При титровании бромидов по Фольгарду никаких затруднений не возникает. Конечная точка титрования определяется четко и правильно, так как AgBr несколько менее растворим, чем AgCNS. Иодиды также можно очень точно определять по Фольгарду, но в этом случае нельзя пользоваться ионами трехвалентного железа в качестве индикатора, так как они реагируют с ионами $J^-$ в растворе и выделяют при этом иод:

$$2Fe^{3+} + 2J^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + J_2.$$

### Титрование цианидов раствором нитрата серебра. Комплексообразование

При добавлении ионов $Ag^+$ к раствору цианида щелочного металла образуются очень стойкие комплексные ионы:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^-, \qquad (1)$$

щелочные соли которых растворимы в воде. Когда реакция (1) закончится, дальнейшее добавление $AgNO_3$ приводит к образованию осадка аргентоцианида серебра, который обычно называют цианидом серебра:

$$Ag^+ + Ag(CN)_2^- \rightarrow Ag[Ag(CN)_2] \text{ (конечная точка титрования).}$$

[1] J. Caldwell, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 7, 38 (1935).

Таким образом, конец титрования определяется появлением мути:

$$\frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 10^{-21}. \qquad (2)$$

Предположим, что в конце титрования концентрация комплексного цианида $KAg(CN)_2$ в растворе будет равна 0,05 *М*. Так как в этот момент [см. уравнение (1)]

$$[Ag^+] = \frac{1}{2}[CN^-] \quad \text{или} \quad [CN^-] = 2[Ag^+],$$

то, подставив все эти значения в уравнение (2), получим:

$$\frac{4[Ag^+]^3}{0{,}05} = 10^{-21}$$

и

$$[Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{5 \cdot 10^{-23}}{4}} = 2{,}3 \cdot 10^{-8}. \qquad (3)$$

Произведение растворимости аргентоцианида серебра равно:

$$[Ag^+][Ag(CN)_2^-] = 2 \cdot 10^{-12}. \qquad (4)$$

Но так как $[Ag(CN)_2^-]$ по условию равна 0,05 или $5 \cdot 10^{-2}$, то осаждение аргентоцианида серебра начнется, когда

$$[Ag^+] \geqslant \frac{2 \cdot 10^{-12}}{[Ag(CN)_2^-]} \geqslant \frac{2 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10^{-2}} \geqslant 4 \cdot 10^{-11}. \qquad (5)$$

Эта величина меньше $2{,}3 \cdot 10^{-8}$; следовательно, помутнение наступит несколько раньше достижения стехиометрической конечной точки. Если при титровании 100 *мл* 0,2 *М* раствора KCN будет прибавлено 99,9 *мл* 0,1 *N* раствора $AgNO_3$, то количество цианида, оставшегося в растворе, будет соответствовать 0,1 *мл* 0,2 *М* раствора в 200 *мл* жидкости или концентрации, равной $10^{-4}$. Тогда по уравнению (2):

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} \cdot 10^{-21} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10^{-8}} \cdot 10^{-21} = 5 \cdot 10^{-15}.$$

Но осаждение аргентоцианида серебра начинается только при концентрации ионов серебра, равной или большей $4 \cdot 10^{-11}$ [уравнение (5)]. Можно отсюда заключить, что ошибка титрования меньше 0,1%, так как при добавлении 99,9% $AgNO_3$ раствор все еще остается прозрачным, а муть возникает в промежутке между этим моментом и точкой эквивалентности.

Этот метод [1] дает хорошие результаты, особенно, когда реактив прибавляется к концу титрования очень осторожно. Аммиак мешает, конечно, этому определению, так как он соединяется с ионами $Ag^+$, образуя комплексные ионы (стр. 62), и оставляет,

[1] J. Liebig, Ann. Ch. **77**, 102 (1851).

таким образом, аргентоцианид серебра в растворе. Поэтому рекомендуют [1] определять конечную точку при помощи KJ, причем титрование в этом случае должно производиться в аммиачной среде. Количества прибавляемого аммиака и иодида надо точно регулировать, чтобы конец титрования не произошел слишком рано или слишком поздно [2]. Если оба эти вещества прибавлены в требуемых количествах, то конец титрования определяется очень точно и лежит очень близко к точке эквивалентности (ход определения см. на стр. 592).

Во всех этих титрованиях эквивалентный вес цианида равен удвоенному его молекулярному весу.

### Образование малодиссоциированных соединений с нитратом ртути (II) или перхлоратом ртути (II)

**Определение хлорида или бромида титрованием раствором нитрата ртути (II) в кислой среде.** $HgCl_2$ и $HgBr_2$ — соединения в воде очень мало диссоциированные:

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows HgCl_2,$$
$$Hg^{2+} + 2Br^- \rightleftarrows HgBr_2.$$

При добавлении сильно ионизированной соли $Hg^{II}$ [например нитрата или перхлората ртути (II)] к раствору хлорида или бромида из раствора исчезают ионы $Hg^{2+}$ вследствие образования малодиссоциированного галогенида ртути. В качестве индикатора здесь должно применяться вещество, реагирующее с ионами $Hg^{2+}$ с образованием заметного на глаз соединения. Таким индикатором может служить нитропруссид натрия [3]. Это вещество образует с ионами ртути (II) мало растворимый нитропруссид ртути (II), но с недиссоциированными $HgCl_2$ и $HgBr_2$ нитропруссид натрия в реакцию не вступает. Конец титрования, таким образом, определяется появлением мути нитропруссида ртути (II). При титровании хлорида этим способом надо ввести небольшую поправку на индикатор, которую можно определить экспериментально [4]. Эта поправка слегка возрастает с увеличением количества $HgCl_2$ в конце титрования, так как $HgCl_2$ удаляет часть избытка ионов $Hg^{2+}$ с образованием комплекса:

$$HgCl_2 + Hg^{2+} \rightleftarrows 2HgCl^+.$$

---

[1] G. Dènigès, C. r. **117**, 1078 (1893).

[2] См. И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, стр. 240, Л. 1932; I. Kolthoff, V. Stenger, Volumetric Analysis, v. II, N. Y. 1943.

[3] * $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$. Рациональное название этого соединения — нитрозопентацианоферрат (II) натрия. *

[4] * Значительно лучшим индикатором, чем нитропруссид натрия, является дифенилкарбазид, который с ионами $Hg^{2+}$ дает растворимое, окрашенное в красно-фиолетовый цвет соединение. При применении дифенилкарбазида поправку на индикатор можно не определять. *

Описанный метод имеет большое практическое значение, так как он дает возможность прямого определения хлоридов в кислой среде. Его нельзя применять для определения иодидов, потому что $HgJ_2$ мало растворим и имеет яркокрасный цвет. В этом случае можно воспользоваться тем, что иодид с ионами $Hg^{2+}$ образует очень устойчивый комплекс:

$$Hg^{2+} + 4J^- \rightleftarrows HgJ_4^{2-}. \qquad (1)$$

Конечная точка определяется появлением неисчезающей мути (красного осадка $HgJ_2$):

$$HgJ_4^{2-} + Hg^{2+} \rightleftarrows 2HgJ_2. \qquad (2)$$

Муть появляется, однако, несколько раньше достижения точки эквивалентности, так как комплексный ион частично диссоциирует на ионы $Hg^{2+}$ и ионы $J^-$ [уравнение (1) справа налево]. Ошибка титрования может быть вычислена [1] по константе диссоциации комплекса $HgJ_4^{2-}$ и произведению растворимости $HgJ_2$; ее можно определить также экспериментально [2].

### Титрование по уравнению: $Hg^{2+} + 2CNS^- \rightleftarrows Hg(CNS)_2$

$Hg(CNS)_2$ — соль очень мало диссоциированная. При титровании соли ртути (II) раствором роданида ионы $Hg^{2+}$ удаляются из раствора вследствие образования малодиссоциированного роданида ртути. Когда реакция закончится (вся ртуть будет оттитрована), избыток роданида вступит в реакцию с ионами $Fe^{3+}$, введенными в раствор в качестве индикатора (стр. 492).

Если концентрация соли $Hg^{2+}$ велика, то перед самым концом титрования образуется осадок роданида ртути (II). Этот осадок не мешает, однако, появлению красного окрашивания комплексного роданида железа. Точка перехода — очень четкая, и глухой опыт с индикатором при температуре ниже 20° дает ничтожно малую поправку, которой можно пренебречь.

Описанный метод дает возможность очень просто и точно определять $Hg^{II}$ в кислых растворах. Его можно применить и для титрования роданида раствором соли ртути (II). В последнем случае раствор $Hg(NO_3)_2$ прибавляют к кислому раствору роданида, пока не исчезнет коричнево-красный цвет комплексного роданида железа и раствор не станет бесцветным. Этот метод применяется и для титрования цианидов. $Hg(CN)_2$ диссоциирован значительно меньше, чем $Hg(CNS)_2$. Поэтому к раствору цианида прибавляют избыток титрованного раствора $Hg(NO_3)_2$, а затем этот избыток обратно оттитровывают раствором роданида.

Во всех этих методах хлориды и бромиды мешают титрованию, так как они также дают мало диссоциированные соли ртути.

---

[1] И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. I, стр. 141, Л. 1930.
[2] И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, стр. 270, Л. 1932.

## *ЗАДАЧИ*

1. Вычислите концентрации ионов $Br^-$ и ионов $Ag^+$ при титровании 100 *мл* 0,1*N* раствора KBr 0,1*N* раствором $AgNO_3$ после добавления 50, 90, 98, 99, 99,8, 99,9, 100,00, 100,1, 100,2, 101 и 110 *мл* титрующего раствора.
($S_{AgBr} = 4 \cdot 10^{-13}$).

2. Чему равна концентрация ионов $Br^-$ в 0,01*M* растворе $K_2CrO_4$, находящемся в равновесии с осадками AgBr и $Ag_2CrO_4$? ($S_{AgBr} = 4 \cdot 10^{-13}$; $S_{Ag_2CrO_4} = 2 \cdot 10^{-12}$).
*Отв.*: $3 \cdot 10^{-8}$ *M*.

3. Чему равна растворимость оксалата серебра $Ag_2C_2O_4$ в растворе, 0,01*N* по содержанию в нем ионов $Ag^+$?
($S_{Ag_2C_2O_4} = 5 \cdot 10^{-12}$).
*Отв.*: $5 \cdot 10^{-8}$ *M*.

4. Чему равно отношение $[Br^-] : [CNS^-]$ в растворе, находящемся в равновесии с осадками AgBr и AgCNS?
($S_{AgBr} = 4 \cdot 10^{-13}$; $S_{AgCNS} = 7 \cdot 10^{-13}$).
*Отв.*: $[Br^-] : [CNS^-] = 0{,}57$.

5. Опишите различия в механизме действия следующих индикаторов: флуоресцеина (адсорбционный индикатор), хромата (при титровании по Мору), $Fe_2(SO_4)_3$ (при титровании по Фольгарду), нитропруссида натрия [при титровании хлоридов $Hg(NO_3)_2$].

6. На титрование 50,00 *мл* раствора KCN по методу Дениже было израсходовано 20,00 *мл* 0,1100*N* раствора $AgNO_3$. Сколько цианида содержит указанный раствор? Можно ли было это титрование производить в присутствии хлорида?
*Отв.*: $[CN^-] = 0{,}0880M$.

7. 25,00 *мл* раствора NaCl были оттитрованы по Фольгарду: прибавили 50,00 *мл* 0,1100*N* раствора $AgNO_3$, разбавили до 100 *мл*, отобрали 50 *мл* прозрачной жидкости и оттитровали их 0,0980*N* роданидом; на титрование было израсходовано 5,23 *мл* последнего раствора. Сколько NaCl содержал первоначальный раствор? Произведите то же вычисление, но внесите поправку на $AgNO_3$, адсорбируемый осадком, принимая, что адсорбированное количество равно 0,1 *мл* 0,1100*N* раствора $AgNO_3$.
*Отв.*: 0,2615 *г* NaCl **без поправки**; 0,2609 *г* NaCl **с проправкой.**

8. Соль серебра и органической кислоты AgA имеет растворимость в воде, равную $10^{-3}M$. К 25 *мл* 0,1*N* раствора натриевой соли этой кислоты прибавили 25 *мл* 0,12*N* раствора $AgNO_3$. Определите: а) чему равна растворимость выпавшего осадка AgA в полученном после осаждения растворе? б) какой процент присутствовавших в растворе ионов органической кислоты останется неосажденным?
*Отв.*: а) $10^{-4}M$; б) 0,2%.

9. 0,1*M* раствор иодата щелочного металла титруют 0,1*N* раствором $AgNO_3$ с применением хромата в качестве индикатора. Концентрация хромата к концу титрования равна $2 \cdot 10^{-3}M$. Произведение растворимости $AgJO_3$ равно $2 \cdot 10^{-8}$; произведение растворимости $Ag_2CrO_4$ равно $2 \cdot 10^{-12}$. Вычислите: а) концентрацию иодата в конце титрования; б) ошибку титрования.
*Отв.*: а) $[JO_3^-] = 10^{-3}$; б) —2%.

ГЛАВА XXXI

# ТЕОРИЯ ОКСИДИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ТИТРОВАНИЯ (РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ)

## Окислительный потенциал

Химические реакции, в которых происходит переход электронов от одного вещества к другому, называются реакциями окисления-восстановления; вещество, отдающее электроны, окисляется, вещество, присоединяющее к себе электроны, восстанавливается:

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+},$$

$$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+},$$

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$$

или в общем виде:

$$\underset{\text{окисленная форма}}{\text{Окисл.}} + ne \rightleftarrows \underset{\text{восстановленная форма}}{\text{Восст.}}$$

Каждая реакция окисления-восстановления состоит из двух процессов: отдачи электронов восстановителем и присоединения их к окислителю. При окислении, например, двухвалентного железа четырехвалентным церием мы имеем следующие две частные реакции:

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e,$$

$$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}$$

$$\overline{Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}}$$

Интенсивность окисляющего или восстанавливающего действия каждой из таких систем (отдающей электроны или принимающей их) определяется ее окислительным потенциалом. Если в раствор, содержащий какой-нибудь окислитель и продукт его восстановления (например $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$, $Ce^{4+}$ и $Ce^{3+}$, $MnO_4^-$ и $Mn^{2+}$), опустить пластинку из благородного металла — платины, золота или палладия, то между этой пластинкой и раствором возникнет разность потенциалов, величина которой зависит как от свойств данной системы, так и от отношения между концентрациями окисленной и восстановленной форм в растворе. Эта разность потенциалов называется окислительным потенциалом.

Для системы, определяемой уравнением

$$\text{Окисл.} + ne \rightleftarrows \text{Восст.}$$

окислительный потенциал $E$ равен

$$E = E_0 + \frac{0{,}060}{n} \lg \frac{[\text{Окисл.}]}{[\text{Восст.}]} \quad (30^\circ;\ \text{см. стр. 157}). \qquad (1)$$

$E_0$ — константа, характеризующая каждую систему; это окислительный потенциал, который будет иметь система, когда

$$[\text{Окисл.}] = [\text{Восст.}].$$

В этом случае выражение $\frac{0.060}{n} \lg \frac{[\text{Окисл.}]}{[\text{Восст.}]}$ в уравнении (1) обращается в нуль и

$$E = E_0.$$

$E_0$ называют нормальным потенциалом системы. В табл. 53 приведены нормальные потенциалы различных систем; они выражены в вольтах и определены по отношению к нормальному водородному электрону, потенциал которого условно принят равным нулю.

Окислительный потенциал в растворе ионов $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$$

при $n = 1$ равен

$$E = E_0 + 0{,}060 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \ (30^\circ)^1. \qquad (2)$$

С увеличением отношения $[Fe^{3+}] : [Fe^{2+}]$ окислительный потенциал возрастает. Если это отношение равно 10, то $E = E_0 + 0{,}0601\text{g}\ 10 = E_0 + 0{,}060$; если оно равно 100, то $E = E_0 + 0{,}060 \lg 100 = E_0 + 0{,}120$; если отношение $[Fe^{3+}] : [Fe^{2+}] = {}^1/_{10}$, то $E = E_0 + 0{,}060 \lg {}^1/_{10} = E_0 - 0{,}060$ и т. д.

В уравнении (2) мы, как обычно, поставили концентрации вместо активностей. Но более правильно было бы уравнение (2) представить следующим образом:

$$E = E_0 + 0{,}060 \lg \frac{[Fe^{3+}] \cdot f_{Fe^{3+}}}{[Fe^{2+}] \cdot f_{Fe^{2+}}}. \qquad (2a)$$

В этом уравнении $f_{Fe^{3+}}$ — коэфициент активности ионов $Fe^{3+}$; $f_{Fe^{3+}}$ — коэфициент активности ионов $Fe^{2+}$. В тех случаях, когда окисленная и восстановленная формы состоят из ионов с большой валентностью, концентрация и характер присутствующих в растворе электролитов оказывают большое влияние на отношение коэфициентов активности обеих форм и, следовательно, на окислительный потенциал. Это справедливо, например, в отношении следующих систем: $Fe(CN)_6^{3-}$ $Fe(CN)_6^{4-}$ $Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $Ce^{4+}/Ce^{3+}$. Для таких систем полезно знать окислительные потенциалы в каждой данной среде: в $1N$ растворе $H_2SO_4$, в $2N$ растворе $HClO_4$ и т. д. Такие окислительные потенциалы часто называют *наблюдаемыми* окислительными потенциалами. Если состав среды остается постоянным, то уравнение (2) может применяться, но $E_0$ будет наблюдаемым окислительным потенциалом в данной среде.

Таблица 53. *Нормальные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем*

| Окисленная форма | Восстановленная форма | Реакция у электрода | $E_0$, в |
|---|---|---|---|
| $MnO_4^-$ | $MnO_2$ | $MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$ | +1,59 (при $[H^+]=1$) |
| $MnO_4^-$ | $Mn^{2+}$ | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$ | +1,50 (при $[H^+]=1$) |
| $Ce^{4+}$ | $Ce^{3+}$ | $Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}$ | +1,45 |
| $PbO_2$ | $Pb^{2+}$ | $PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$ | +1,46 (при $[H^+]=1$) |
| $BrO_3^-$ | $Br_2$ | $2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftarrows Br_2 + 6H_2O$ | +1,45 (при $[H^+]=1$) |
| $Cl_2$ | $Cl^-$ | $Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$ | +1,4 |
| $MnO_2$ | $Mn^{2+}$ | $MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$ | +1,35 (при $[H^+]=1$) |
| $Cr_2O_7^{2-}$ | $Cr^{3+}$ | $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | +1,3 (при $[H^+]=1$) |
| $O_2$ | $H_2O$ | $O_2 + 4H^+ 4e \rightleftarrows 2H_2O$ | +1,23 (при $[H^+]=1$) |
| $Tl^{3+}$ | $Tl^+$ | $Tl^{3+} + 2e \rightleftarrows Tl^+$ | +1,21 |
| $Au^{3+}$ | $Au^+$ | $Au^{3+} + 2e \rightleftarrows Au^+$ | +1,2 |
| $VO_4^{3-}$ | $VO^{2+}$ | $VO_4^{3-} + 6H^+ + e \rightleftarrows VO^{2+} + 3H_2O$ | +1,2 (при $[H^+]=1$) |
| $JO_3^-$ | $J_2$ | $2JO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftarrows J_2 + 6H_2O$ | +1,19 (при $[H^+]=1$) |
| $Br_2$ | $Br^-$ | $Br_2 + 2e \rightleftarrows 2Br^-$ | +1,08 |
| $Fe^{3+}$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ | +0,76 |
| $BrO_3^-$ | $Br^-$ | $B_3O_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftarrows Br^- + 6OH^-$ | +0,60 |
| $H_3AsO_4$ | $H_3AsO_3$ | $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O$ | +0,58 |
| $J_2$ | $J^-$ | $J_2 + 2e \rightleftarrows 2J^-$ | +0,58 (при $[H^+]=1$) |
| $Fe(CN)_6^{3-}$ | $Fe(CN)_6^{4-}$ | $Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-}$ | +0,4 |
| $VO^{2+}$ | $V^{3+}$ | $VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftarrows V^{3+} + H_2O$ | +0,4 (при $[H^+]=1$) |
| $Sn^{4+}$ | $Sn^{2+}$ | $Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$ | +0,2 |
| $Cu^{2+}$ | $Cu^+$ | $Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^+$ | +0,17 |
| $H^+$ | $H_2$ | $2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$ | 0,00 |
| $Ti^{4+}$ | $Ti^{3+}$ | $Ti^{4+} + e \rightleftarrows Ti^{3+}$ | −0,04 |
| $V^{3+}$ | $V^{2+}$ | $V^{3+} + e \rightleftarrows V^{2+}$ | −0,2 |
| $Cr^{3+}$ | $Cr^{2+}$ | $Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$ | −0,4 |
| S | $S^{2-}$ | $S + 2e \rightleftarrows S^{2-}$ | −0,70 |

Примечание. Окисленная форма $Ce^{4+}$ применялась в виде сульфата в 1—4*N* растворе $H_2SO_4$.

Одну из двух форм (окисленную или восстановленную) можно иногда перевести в устойчивый комплекс или в мало растворимое соединение. Это, конечно, сильно отражается на величине окислительного потенциала.

Ионы $Fe^{3+}$ образуют, например, очень прочные комплексы с ионами $F^-$ и с ионами фосфорной кислоты:

$$Fe^{3+} + 6F^- \rightleftarrows FeF_6^{3-}.$$

Добавление фторида к смеси солей двухвалентного и трехвалентного железа значительно уменьшает величину $[Fe^{3+}]$; соответственно этому понижается окислительный потенциал и возрастает восстановительное действие двухвалентного железа.

Ионы $Fe^{3+}$ реагируют, например, с иодидами по уравнению:

$$2Fe^{3+} + 2J^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + J_2.$$

Но если прибавить к раствору $Fe^{3+}$ какой-нибудь фторид и перевести таким образом ионы $Fe^{3+}$ в комплекс, то окислительный потенциал понизится настолько, что иод не будет выделяться. Фосфорная кислота производит такое же действие (качественно).

Четырехвалентный церий (сильный окислитель) количественно восстанавливается иодидом до трехвалентного. Но при добавлении фторида ионы $Ce^{4+}$ превращаются в устойчивый комплекс и не реагируют с иодидом.

Окислительный потенциал раствора, содержащего ионы $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$, определяется следующим уравнением:

$$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe(CN)_6^{3-} + e;$$

$$E = E_0 + 0{,}0601 \lg \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CH)_6^{4-}]} \quad (30°)$$

Если к смеси ионов $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ прибавить в избытке $ZnSO_4$, то те и другие ионы выпадут в осадок в виде $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ и $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Первое из этих соединений значительно менее растворимо, чем второе, и, следовательно, отношение $[Fe(CN)_6^{3-}] : [Fe(CN)_6^{4-}]$ при добавлении соли цинка во много раз возрастает и соответственно увеличится окислительный потенциал.

Эти примеры показывают, что окислительные потенциалы различных систем можно изменять в широких пределах, превращая одну из двух форм (окисленную или восстановленную) в комплексное или мало растворимое соединение.

При восстановлении многих окислителей, содержащих кислород, процесс идет с участием ионов водорода. В этих случаях окислительный потенциал системы будет зависеть также и от концентрации ионов водорода в растворе.

*Примеры*:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O,$$

$$E_{MnO_4^-} = E_{0\,MnO_4^-} + \frac{0{,}060}{5} \lg \frac{[H^+]^8 [MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \ (30^\circ).$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}} = E_{0\,Cr_2O_7^{2-}} + \frac{0{,}060}{6} \lg \frac{[H^+]^{14} [Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} \ (30^\circ).$$

В данных случаях уравнения не совсем правильно передают количественные отношения, так как реакции эти написаны как обратимые, что не полностью отвечает действительности: во время восстановления перманганата образуются промежуточные ионы между $MnO_4^-$ и $Mn^{2+}$; точно так же промежуточные ионы получаются и при восстановлении $Cr_2O_7^{2-}$ до $Cr^{3+}$. Тем не менее концентрация ионов водорода в растворе очень сильно влияет на величину окислительного потенциала указанных окислителей. При pH = 6, например, окислительный потенциал перманганата на 0,6 *в* меньше, чем в 1 *N* растворе по содержанию кислоты (pH = 0). Этим пользуются для фракционного окисления галогенидов до свободных галогенов. При pH, равном от 5 до 6, перманганат окисляет иодиды до иода, не действуя на бромиды и хлориды; при pH, равном приблизительно 3 (уксусная кислота), бромиды окисляются, но хлориды все же остаются не тронутыми; при значительно более высокой кислотности окисляются и хлориды.

Восстановление ванадатов и ионов уранила — строго обратимые реакции, к которым можно вполне применять теоретические расчеты:

$$VO_3^- + 4H^+ + e \rightleftarrows VO^{2+} + 2H_2O;$$

$$E_{VO_3^-} = E_{0\,VO_3^-} + \frac{0{,}060}{1} \lg \frac{[VO_3^-] [H^+]^4}{[VO^{2+}]}.$$

При $[H^+] = 1$ и $[VO_3^-] = [VO^{2+}]$, $E_0 = 0{,}92$ *в*. Если $[H^+] = 0{,}1$ (pH = 1), то потенциал соответственно уменьшится:

$$0{,}92 - 0{,}24 = 0{,}68 \ в.$$

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows U^{4+} + 2H_2O,$$

$$E_{UO_2^{2+}} = E_{0\,UO_2^{2+}} + \frac{0{,}060}{2} \lg \frac{[UO_2^{2+}] [H^+]^4}{[U^{4+}]}.$$

## Изменение окислительного потенциала с изменением относительных количеств окислителя и восстановителя во время титрования

В связи с применением окислительно-восстановительных индикаторов (стр. 509) и индикаторов, специфичных для одного из компонентов, важно изучить изменения окислительного потенциала, происходящие во время титрования восстановителя окислителем или, наоборот, окислителя восстановителем.

Во время титрования после каждого добавления реактива в растворе устанавливается равновесие, выраженное уравнением:

$$\text{Окисл.}_1 + \text{Восст.}_2 \rightleftarrows \text{Восст.}_1 + \text{Окисл.}_2. \qquad (3)$$

При этом окислительные потенциалы обеих систем должны быть равны друг другу: это дает возможность вычислить отношение

$$\frac{[\text{Окисл.}_1]}{[\text{Восст.}_1]} : \frac{[\text{Окисл.}_2]}{[\text{Восст.}_2]}$$

(* являющееся постоянной величиной для каждого оксидиметрического метода, не изменяющейся во время титрования *).

Возьмем для примера титрование двухвалентного железа четырехвалентным церием:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}. \qquad (4)$$

Окислительный потенциал системы «церий четырехвалентный — церий трехвалентный» $E_{Ce}$ будет равен окислительному потенциалу системы «железо трехвалентное — железо двухвалентное» $E_{Fe}$ при достижении равновесия в растворе после каждого добавления реактива:

$$E_{Ce} = E_{0_{Ce}} + 0{,}060 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}, \qquad (5)$$

$$E_{Fe} = E_{0_{Fe}} + 0{,}060 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}, \qquad (6)$$

$$E_{0_{Ce}} = +1{,}45, \quad E_{0_{Fe}} = +0{,}76.$$

Но при равновесии в растворе $E_{Ce} = E_{Fe}$ следовательно

$$1{,}45 + 0{,}060 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 0{,}76 + 0{,}060 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

или

$$\lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0{,}69}{0{,}060} + \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 11{,}5 + \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]},$$

$$\lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 11{,}5,$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} : \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 10^{11{,}5} \qquad (7)$$

или

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \cdot \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = 10^{11,5}. \qquad (7a)$$

Найдем значение окислительного потенциала в точке эквивалентности. Эта точка достигается, когда 100 *мл* раствора $Ce^{4+}$ прибавляются к 100 *мл* раствора $Fe^{2+}$ той же нормальности.

Согласно уравнению (4) в точке эквивалентности:

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$$

и

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$$

или

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}. \qquad (8)$$

Но мы знаем, что

$$E_{Ce} = E_{0_{Ce}} + 0,060 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

и

$$E_{Fe} = E_{0_{Fe}} + 0,060 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

Складывая эти уравнения (и учитывая, что $E_{Ce} = E_{Fe}$), получаем:

$$2E = E_{0_{Ce}} + E_{0_{Fe}} + 0,\ 60 \lg \frac{[Ce^{4+}]\,[Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}]\,[Fe^{2+}]}. \qquad (9)$$

Согласно уравнению (8) величина $\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ при достижении точки эквивалентности обратна величине $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$; другими словами, в точке эквивалентности

$$\frac{[Ce^{4+}]\,[Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}]\,[Fe^{2+}]} = 1$$

и

$$0,060 \lg \frac{[Ce^{4+}]\,[Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}]\,[Fe^{2+}]} = 0.$$

Следовательно, в точке эквивалентности [см. уравнение (9)]:

$$2E = E_{0_{Ce}} + E_{0_{Fe}},$$

$$E = \frac{E_{0_{Ce}} + E_{0_{Fe}}}{2} = \frac{1,45 + 0,76}{2} = 1,105.$$

Теперь можно легко вычислить, как изменяется окислительный потенциал в растворе во время титрования двухвалентного железа четырехвалентным церием. Предположим, что мы титруем 100 *мл* 0,1 *N* раствора $Fe^{2+}$ прибавлением 0,1 *N* раствора $Ce^{4+}$. Когда мы прильем 9 *мл* раствора окислителя

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{9}{91} = \frac{1}{10} \text{ (приблизительно)}$$

и

$$E = 0{,}76 + 0{,}060 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}76 - 0{,}060 = 0{,}70.$$

После добавления 99 *мл* раствора $Ce^{4+}$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 100$$

и

$$E = 0{,}76 + 0{,}060 \lg \frac{100}{1} = 0{,}76 + 0{,}120 = 0{,}88.$$

В точке эквивалентности $E = 1{,}105$. Когда будет прибавлен избыток $Ce^{4+}$, соответствующий окислительный потенциал раствора можно будет вычислить по отношению $\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ и нормальному потенциалу этой системы, равному 1,45. Если мы прибавим, например, 101 *мл* 0,1 *N* раствора $Ce^{4+}$, то

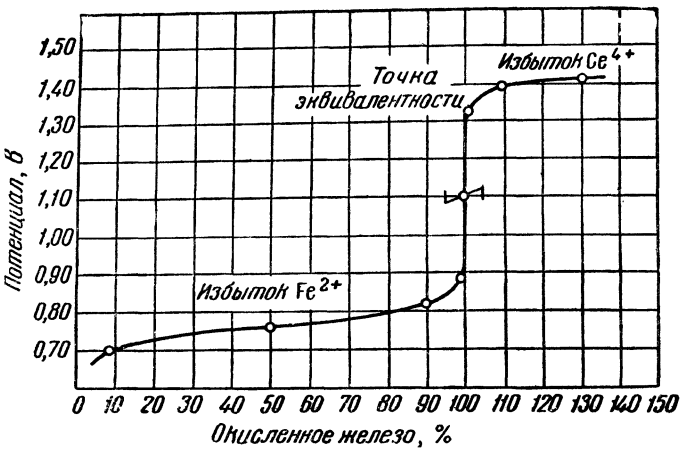



Рис. 81. Изменение потенциала при титровании 0,1*N* раствора двухвалентного железа 0,1*N* раствором сульфата церия (IV).

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{1}{100}$$

и

$$E = 1{,}45 + 0{,}060 \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 1{,}45 - 0{,}12 = 1{,}33.$$

Изменения окислительного потенциала при титровании раствора $Fe^{2+}$ раствором $Ce^{4+}$ показаны в табл. 54; данные этой таблицы рассчитаны описанным выше методом. Соответствующая кривая показана на рис. 84.

Очень легко вычислить изменения концентрации в растворе любого из участвующих в титровании ионов во время титрова-

ния. Такие расчеты имеют значение при выборе специальных индикаторов для определения конечной точки титрования. В предыдущем случае титрования можно рассчитать, например, как изменяется концентрация $Fe^{2+}$ в растворе, когда к 100 *мл* 0,1 *N* раствора $Fe^{2+}$ прибавляют 0,1 *N* раствор $Ce^{4+}$. После добавления 99 *мл* 0,1*N* раствора $Ce^{4+}$ в растворе останется 1 *мл* 0,1 *N* раствора $Fe^{2+}$ на объем жидкости в 200 *мл*, что соответствует $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$. После добавления 99,9 *мл* титрующего раствора $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$. Чему равна $[Fe^{2+}]$ в точке эквивалентности? По уравнению (7а)

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \cdot \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = K = 10^{11,5}.$$

В точке эквивалентности [уравнение (8)]

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}. \qquad (10)$$

Следовательно, в этой точке

$$\left\{\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right\}^2 = \left\{\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right\}^2 = 10^{11,5}$$

или

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = 10^{5,75}. \qquad (11)$$

В данном случае $[Fe^{3+}]$ в точке эквивалентности составляет 0,05 молярной (нормальной), следовательно

$$[Fe^{2+}] = \frac{[Fe^{3+}]}{10^{5,75}} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5,6 \cdot 10^5} \cong 10^{-7}.$$

После добавления избытка раствора церия в 0,1 *мл* (табл. 54) окислительный потенциал раствора станет равным 1,27, а кон-

Таблица 54. *Титрование 100 мл 0,1 N раствора $Fe^{2+}$ путем добавления 0,1 N раствора $Ce^{3+}$*

| Прибавлено раствора $Ce^{4+}$ в *мл* | Отношение $[Fe^{3+}] : [Fe^{2+}]$ | *E*, *в* |
|---|---|---|
| 9 | 0,1 | 0,76 — 0,060 = 0,70 |
| 50 | 1 | 0,76 |
| 91 | 10 | 0,76 + 0,060 = 0,82 |
| 99 | 100 | 0,76 + 0,12 = 0,88 |
| 99,9 | 1000 | 0,76 + 0,18 = 0,94 |
| **100,0 т. э.** | | $\frac{0,76 + 1,45}{2} = 1,105$ |
| | Отношение $[Ce^{4+}]:[Ce^{3+}]$ | |
| 100,1 | 0,001 | 1,45 — 0,18 = 1,27 |
| 101 | 0,01 | 1,45 — 0,12 = 1,33 |
| 110 | 0,1 | 1,45 — 0,06 = 1,36 |

центрация ионов $Fe^{3+}$ практически остается той же, т. е. равной 0,05 $M$ или $5 \cdot 10^{-2}$.

Отсюда можно вычислить $[Fe^{2+}]$:

$$E = E_{0_{Fe}} + 0{,}060 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

$$1{,}27 = 0{,}76 + 0{,}060 \lg \frac{5 \cdot 10^{-2}}{[Fe^{2+}]},$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{3{,}2 \cdot 10^{8}} = 1{,}5 \cdot 10^{-10}.$$

Мы видим, что концентрация ионов $Fe^{2+}$ у точки эквивалентности изменяется очень резко. За 0,1% от точки эквивалентности $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$; в точке эквивалентности $[Fe^{2+}] = 10^{-7}$, при избытке $Ce^{4+}$ в 0,1%, $[Fe^{2+}] = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$.

## Индикаторы для определения конечной точки титрования в оксидиметрии

**Реактив сам может служить индикатором.** Если титрованный раствор реактива сильно окрашен и окраска его исчезает при взаимодействии с титруемой жидкостью, то конечная точка титрования отмечается появлением окраски избытка реактива. При титровании, например, перманганатом, как правило, не требуется добавления особого индикатора, так как самый малый избыток перманганата легко обнаруживается по розовой окраске даже в присутствии некоторых не сильно окрашенных ионов, например ионов $Fe^{3+}$ и ванадат-ионов. Избыток перманганата, требуемый для получения конечной точки титрования, можно определить посредством глухого опыта и вычесть из объема раствора, израсходованного на титрование.

Титрование иодом можно производить без какого бы то ни было индикатора в растворах, концентрация которых превышает 0,02 $N$. Конечная точка титрования определяется появлением или исчезновением желтой окраски иода. Однако обычно при титровании иодом применяют специфический индикатор, который добавляют к концу титрования. Таким индикатором является крахмал, образующий с иодом адсорбционное соединение, обладающее интенсивно синим цветом. Растворы, содержащие иод в концентрации от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ $N$, все еще дают с крахмалом заметную наглаз голубую окраску. Иногда для обнаружения появления или исчезновения следов иода в конце титрования прибавляют к раствору некоторые органические растворители. Четыреххлористый углерод и хлороформ извлекают иод из водных растворов и при этом окрашиваются в интенсивно фиолетовый цвет. Эта реакция на следы иода чувствительнее даже реакции с крахмалом.

Растворы солей $Ce^{4+}$ имеют интенсивно желтый цвет и при титровании ими бесцветных растворов конечную точку титрования можно определить без добавления специального индикатора. Все же значительно более резкая точка перехода получается при применении окислительно-восстановительного индикатора (см. ниже).

При титровании $K_2Cr_2O_7$ без индикатора конечную точку нельзя отчетливо заметить, так как зеленоватая окраска образующихся ионов затемняет желтовато-оранжевую окраску бихромата. Здесь индикатор необходим.

Иногда в титруемый раствор вводятся специфические для него индикаторы. При титровании, например, $Fe^{3+}$ сильным восстановителем, вроде $TiCl_3$ или $CrCl_2$, в качестве индикатора прибавляют KCNS или $NH_4CNS$, которые образуют с ионами $Fe^{3+}$ в кислой среде красный комплексный роданид железа. Когда все железо будет оттитровано, красный раствор становится бесцветным. Изменение окраски очень резкое.

Прежде чем появились окислительно-восстановительные индикаторы, некоторое применение находили внешние индикаторы. При титровании, например, ионов $Fe^{2+}$ бихроматом в качестве внешних индикаторов применяли растворы гексацианоферрата (III) калия $K_3Fe(CN)_6$ и дифенилкарбазида. Первый индикатор реагирует с ионами $Fe^{2+}$ с образованием синего осадка, а второй индикатор образует с бихроматом соединение, окрашенное в интенсивный красный цвет. Каплю титруемого раствора переносят на белую пластинку и обрабатывают каплей раствора $K_3Fe(CN)_6$ или дифенилкарбазида. Когда первый из этих индикаторов перестанет давать синее окрашивание с испытуемым раствором, а второй даст с ним красное окрашивание, титрование заканчивают.

### Окислительно-восстановительные индикаторы

Применение окислительно-восстановительных индикаторов для титрования различных веществ сильными окислителями (сульфат церия, бихромат калия и даже перманганат калия) в последние годы стало очень значительным.

*Окислительно-восстановительным индикатором может служить вещество, существующее в двух формах, окисленной и восстановленной, имеющих различные окраски. Реакция окисления-восстановления индикатора должна быть обратимой:*

$$Ind_{окисл.} + ne \rightleftarrows Ind_{восст.}$$

$Ind_{окисл.}$ — окисленная форма индикатора, имеющая иную окраску по сравнению с восстановленной формой — $Ind_{восст.}$. Разбавленный раствор иода или иодида можно, например, рассматривать как индикатор для окислительно-восстановительных реакций. Иодид окисляется в растворе до иода при действии

веществ, имеющих больший окислительный потенциал, чем иод, и наоборот, вещества с меньшим окислительным потенциалом восстанавливают иод до иодида. Если мы будем титровать какой-нибудь сильный восстановитель сильным окислителем в присутствии иодида, то в конечной точке титрования выделится иод. *Действие окислительно-восстановительного индикатора не зависит от специфических свойств окислителя и восстановителя, реагирующих друг с другом при титровании, но только от относительного положения окислительных потенциалов индикатора и титруемой системы.*

Ниже мы опишем свойства некоторых окислительно-восстановительных индикаторов, применяемых при титровании различных веществ сильными окислителями, например сульфатом церия или бихроматом калия.

Свойства индикаторов, меняющих цвет при низких окислительных потенциалах, были подробно изучены Кларком [1] и Михаэлисом [2]. В объемном анализе они редко применяются и поэтому мы на них здесь не будем останавливаться.

То, что окислительно-восстановительные индикаторы не вступают в химическое соединение с тем или иным веществом в растворе, а окисляются и восстанавливаются, может быть доказано следующим опытом. К смеси 0,01—0,02 *М* растворов гексацианоферрата (III) и гексацианоферрата (II) калия прибавьте немного соляной кислоты и несколько капель раствора дифениламина или дифениламинсульфоната. Желтый цвет раствора не изменится от прибавления индикатора. В другой сосуд налейте такой же объем 0,1*М* раствора сульфата цинка, прибавьте немного соляной кислоты и тот же индикатор. Раствор останется бесцветным. Но если этот раствор соли цинка соединить с раствором $K_4Fe(CN)_6$—$K_3Fe(CN)_6$, то сейчас же появится прекрасный фиолетовый цвет продукта окисления индикатора. Оъясняется это тем, что гексацианоферрат (II) цинка значительно менее растворим, чем гексацианоферрат (III) цинка. Поэтому после добавления соли цинка окислительный потенциал системы $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ возрастает настолько, что происходит окисление индикатора.

**Дифениламин и дифенилбензидин.** Дифениламин и дифенилбензидин очень мало растворимы в воде; запасные растворы этих индикаторов приготовляют, растворяя их в $H_2SO_4$. Дифениламин был предложен [3] в качестве индикатора при титровании закисного железа бихроматом калия.

Дифениламин и дифенилбензидин при окислении переходят в вещество красивого сине-фиолетового цвета, называемое дифенилбензидинфиолетовым.

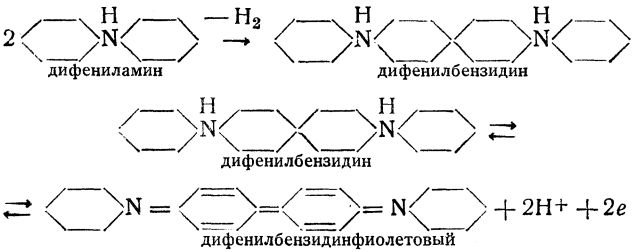
---

[1] W. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, 1928; см. также Bull. 151 of the U. S. Hygienic Laboratory, Studies on Oxidation and Reduction и И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. 1, стр. 97—104, Л. 1930.

[2] L. Michaelis, Oxidations-Reduktions Potentiale, Berlin 1933.

[3] J. Knop, J. Am. Ch. Soc. **46**, 263 (1924).

Механизм этого окисления может быть представлен следующими уравнениями[1]:




(1)

(2)

Дифениламин сначала окисляется до дифенилбензидина [уравнение (1)]; это — реакция необратимая. Окисление дифенилбензидина до дифенилбензидинфиолетового — обратимая реакция. При окислительном потенциале в + 0,76 *в* (по отношению к нормальному водородному электроду) эта система имеет фиолетовый цвет, при окислительных потенциалах ниже + 0,76 *в* она бесцветна.

Окисление дифениламина и дифенилбензидина бихроматом в кислой среде происходит довольно медленно; но скорость этого процесса каталитически возрастает благодаря реакции между двухвалентным железом и окислителем.

При применении этих индикаторов иногда получаются колеблющиеся результаты. Это может произойти вследствие очень малой растворимости дифенилбензидина в воде и разбавленных кислотах. При окислении дифениламина образующийся дифенилбензидин может выпасть в осадок, который очень медленно реагирует с избытком бихромата калия. Если индикатора прибавлено слишком много, то в конечной точке титрования иногда наблюдается зеленая окраска; образующееся зеленое вещество является исключительно мало растворимым продуктом присоединения дифенилбензидина к дифенилбензидинфиолетовому. Ни дифениламин, ни дифенилбензидин не могут применяться в качестве индикаторов в присутствии вольфраматов, так как они с вольфрамат-ионами образуют нерастворимые соединения.

Оба указанных индикатора могут применяться при титровании различных окислителей (например, перманганата, четырехвалентного церия, бихромата и ванадата) добавлением раствора $FeSO_4$. В этих случаях индикатор меняет цвет от фиолетового к бесцветному. Следует, однако, отметить, что дифенилбензидинфиолетовый в присутствии окислителей — вещество нестойкое; он медленно, но необратимо окисляется, превращаясь в другие органические соединения.

Малая растворимость дифениламина и дифенилбензидина и неприменимость их в присутствии вольфраматов составляют серьезное препятствие широкому применению этих индикаторов. В связи с этим[2] была синтезирована дифениламин-сульфоновая

[1] I. Kolthoff, L. Sarver, J. Am. Ch. Soc. **52**, 4179 (1930).
[2] L. Sarver, I. Kolthoff, J. Am. Ch. Soc. **53**, 2902 (1931).

кислота — вещество значительно более растворимое в воде; его можно применять и в присутствии вольфраматов.

**Дифениламинсульфоновая кислота.** Запасные растворы бариевой и натриевой солей этой кислоты приготовляют, растворяя, соль в воде в концентрации от 0,2 до 0,5%. Этот индикатор при окислении окрашивается в красновато-фиолетовый цвет, напоминающий цвет разбавленного раствора перманганата. Изменение окраски очень отчетливо, происходящая при этом реакция аналогична реакции окисления дифениламина. Переход окраски происходит при окислительном потенциале, равном 0,83 *в*, что примерно на 0,1 *в* выше перехода окраски дифениламина.

Дифениламинсульфоновую кислоту можно применять для прямого титрования различных окислителей сульфатом железа (II), но и в этом случае надо принять во внимание, что красновато-фиолетовый продукт окисления при стоянии медленно разлагается.

Для получения резкого перехода окраски достаточно прибавления нескольких капель 0,2%-ного раствора индикатора (соли бария) на 50—100 *мл* жидкости. Небольшое количество окислителя расходуется на окисление самого индикатора. Если титрование производится 0,1*N* раствором окислителя, то поправкой на индикатор можно пренебречь, так как она очень мала. При титровании 0,01*N* раствором ее надо учитывать[1]: она равна приблизительно 0,12 *мл* 0,01*N* раствора окислителя на каждую 0,1 *мл* 0,2%-ного раствора индикатора. Применяя индикатор в предварительно частично окисленном состоянии, можно эту поправку уменьшить примерно вдвое.

Красновато-фиолетовый продукт окисления дифениламинсульфоновой кислоты соединяется с неокисленной дифенилбензидинсульфоновой кислотой, образуя мало растворимое зеленое вещество (аналогично дифениламинофиолетовому).

Рекомендуют также[2] следующий метод приготовления и хранения запасных растворов частично окисленного индикатора: к 100 *мл* 0,01*M* раствора дифениламинсульфоната натрия прибавляют 5 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и разбавляют полученный раствор водой до 300 *мл*. К этой смеси медленно прибавляют 25 *мл* 0,1*N* раствора $K_2Cr_2O_7$ и затем 8 *мл* 0,1*N* раствора $FeSO_4$.

Полученному зеленому раствору дают постоять от трех до четырех дней, пока капля взятой сверху прозрачной жидкости не перестанет вызывать окраску при добавлении ее к 100 *мл* воды, содержащим 2 *мл* 0,1*N* раствора $K_2Cr_2O_7$ и 5 *мл* концентрированной $H_2SO_4$. Затем прозрачную жидкость медленно сифонируют, стараясь не взмутить зеленый осадок на дне сосуда. Слив таким образом раствор, обрабатывают осадок 300 *мл* воды и 15 *мл* концентрированной $H_2SO_4$, дают ему снова осесть на дно и сливают с него жидкость с помощью сифона, как раньше. После этого взбалтывают зеленый осадок с 100 *мл* воды, 0,1 *мл* этой суспензии дает при титровании окраску такой же интенсивности, какую дают и 0,2 *мл* 0,2%-ного раствора дифениламинсульфоната бария.

**Фенантролин — двухвалентное железо (ферроин).** Основание ортофенантролина $C_{12}H_8N_2$ легко растворяется в растворах солей двухвалентного железа; при этом три молекулы фенантролина соединяются с одним ионом $Fe^{2+}$.

Образующиеся комплексные ионы имеют интенсивно красный цвет. При действии сильных окислителей эти ионы переходят

[1] L. Sarver, I. Koithoff, J. Am. Ch. Soc. **53**, 2906 (1931).
[2] H. Willard, Ph. Young, Ind. Eng. Ch., An. Ed. **5**, 164 (1933).

в комплексные ионы $Fe^{3+}$ голубого цвета, окраска которых значительно слабее окраски комплекса двухвалентного железа. Если индикатор взят в очень малом количестве, раствор после окисления получается почти бесцветным. Комплексные ионы фенантролина и двухвалентного железа медленно разлагаются сильными кислотами и солями других металлов ($Co^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$), так же образующими устойчивые комплексы с фенантролином [1]. При добавлении ионов $Fe^{2+}$ к сильно кислому раствору фенантролина комплексные ионы образуются очень медленно или вовсе не образуются. Голубая окисленная форма исключительно устойчива к дальнейшему действию сильных окислителей. Переход окраски от красного к голубому — процесс обратимый:

$$\underset{\text{красный}}{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}} \rightleftarrows \underset{\text{бледноголубой}}{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{3+}} + e.$$

Точка перехода окраски (от красной к бесцветной) соответствует 90%-ному окислению индикатора, если прибавлена одна капля раствора последнего указанной ниже концентрации. Этот переход окраски происходит при окислительном потенциале [2], равном 1,11 *в*, т. е. при значительно более высоком потенциале, чем потенциалы перехода окрасок дифенилбензидиновых индикаторов. Фенантролиновый индикатор очень удобен при титрованиях сульфатом церия (IV) (например ионов $Fe^{2+}$, гексацианоферрата (II) $Fe(CN)_6^{4-}$, ванадила). Титрование бихроматом калия значительно лучше производить с дифениламинсульфоновой кислотой.

Раствор индикатора, сульфата фенантролина и $Fe^{II}$ рекомендуется приготовлять 0,025*M* концентрации. Для этого стехиометрически рассчитанное количество фенантролинмоногидрата растворяют в 0,025*M* водном растворе $FeSO_4$. Одну каплю полученного раствора индикатора применяют на 300 *мл* титруемого раствора. Эта капля эквивалентна менее чем 0,01 *мл* 0,1*N* раствора окислителя; поправка на индикатор, таким образом, ничтожна мала, ее надо определять только при титровании более разбавленными растворами. Запасные растворы индикатора сохраняются без изменения больше года.

**Эриоглюцин А и эриозеленый В** [3]. Эриоглюцин применяется в виде 0,1%-ного раствора в воде. Раствор окрашен в синий цвет. В сильнокислой среде эриоглюцин имеет желтую окраску, а в 0,3—0,4 *N* растворах кислоты — зеленую. При добавлении к такому раствору ничтожно малого количества перманганата или $Ce(SO_4)_2$ зеленая окраска раствора переходит в фиолетово-красную. Эриозеленый (0,1%-ный раствор в воде) в 0,3—0,5 *N* растворах кислоты имеет голубовато-зеленый цвет, который превращается в оранжево-желтый при доба-

[1] G. Walden, L. Hammet, R. Chapmen, J. Am. Ch. Soc. **55**, 2649 (1933).
[2] D. Hume, I. Kolthoff, J. Am. Ch. Soc., In. press (1943).
[3] J. Knop, Z. anal. Ch. **77**, 111 (1929).

влении капли раствора $KMnO_4$ или $Ce(SO_4)_2$. Изменение окраски происходит при окислительном потенциале, равном 0,71 *в* для эриоглюцина и 0,72 *в* для эриозеленого. Поправка на индикатор ничтожна мала, и ею можно пренебречь. Несколько капель индикатора, прибавленных к раствору, имеющему объем 200—400 *мл*, резко изменяют свой цвет при добавлении 0,1 *мл* 0,01*N* раствора перманганата или $Ce(SO_4)_2$.

Недостатком этих индикаторов является относительная неустойчивость их окисленных форм, особенно в присутствии окислителей. Кроме того, переход окраски становится менее отчет-

Таблица 55. *Некоторые лучшие окислительно-восстановительные индикаторы*[1]

| Название индикатора | Цвет формы | | $E_0$ при pH=0 *в* |
|---|---|---|---|
| | окисленной | восстановленной | |
| Индиго моносульфонат | Синий | Бесцветный | 0,26 |
| Феносафранин | Красный | Бесцветный | 0,28 |
| Индиго тетрасульфонат | Синий | Бесцветный | 0,36 |
| Метиленовая синяя | Зелено-синий | Бесцветный | 0,36 |
| 1-Нафтол-2-сульфоновая кислота (индофенол) | Красный | Бесцветный | 0,67 |
| Дифениламин (дифенилбензидин) | Фиолетовый | Бесцветный | 076 ± 0,1 |
| Дифениламинсульфоновая кислота | Красно-фиолетовый | Бесцветный | 0,85 |
| Эриоглюцин А | Красный | Зеленый | 1,0 |
| Сетоглюцин | Бледнорозовый | Желто-зеленый | 1,06 |
| *п*-Нитродифениламин | Фиолетовый | Бесцветный | 1,06 |
| **п*-Фенилантраниловая кислота | Красный | Бесцветный | 1,08 * |
| *о-м*-Дифениламинодикарбоновая кислота | Бледнофиолетовый | Бесцветный | 1,12 |
| *о-о*-Дифениламинодикарбоновая кислота | Бледнофиолетовый | Бесцветный | 1,26 |
| *п*-Этоксихризоидин | Бледножелтый | Красный | 1,0 |
| *о*-Фенантролин-$Fe^{2+}$ (ферроин) | Бледноголубой | Красный | 1 05 (резкий переход окраски при 1,11) |
| Нитро-*о*-фенантролин-$Fe^{2+}$ | Бледноголубой | Фиолетово-красный | 1,25 (резкий переход окраски при 1,31) |
| Трипиридилдихлорид рутения[2] | Желтый | Бесцветный | 1,33 |

[1] Подробное описание свойств окислительно-восстановительных индикаторов, имеющих окислительный потенциал больший 0,7 *в*, их методов приготовления и области их применения см. в статье: T. Whitehead, C. Wills, J. Ch. Rev. 29, 69 (1941).

[2] J. Steigmann, N. Birnbaum, S. Edmonds, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 14, 30 (1942). Этот индикатор показывает прекрасную конечную точку, если для титрования раствора оксалата в 2*N* $HClO_4$ применяют $Ce(NO_3)_4$.

ливым в сильно кислой среде. В общем фенантролиново-железный комплекс (см. выше) следует им предпочесть.

В табл. 55 приведены некоторые окислительно-восстановительные индикаторы с указанием их окислительных потенциалов в кислой среде [1] и окрасок, которые они имеют в окисленном и восстановленном состоянии.

Мы можем теперь легко уяснить поведение различных окислительно-восстановительных индикаторов при титровании, например, $FeSO_4$ каким-либо сильным окислителем. Комплекс фенантролин-двухвалентное железо изменяет свою окраску от красной к почти бесцветной при окислительном потенциале, равном 1,11 *в*. Из табл. 54 видно, что при титровании двухвалентного железа сульфатом церия (IV) окислительный потенциал в точке эквивалентности равен 1,10 *в*; следовательно, в этой точке индикатор будет все еще в красной форме. При прибавлении избытка $Ce(SO_4)_2$ в 0,1% потенцал раствора становится равным 1,27 *в* и индикатор окисляется. Ошибка титрования, очевидно, будет ничтожной.

Дифениламинсульфоновая кислота окисляется до фиолетового соединения при окислительном потенциале в 0,83 *в*, т. е. несколько раньше достижения точки эквивалентности. Чтобы получить хорошие результаты с этим индикатором (а также с дифениламином и дифенилбензидином), надо понизить окислительный потенциал системы $Fe^{3+}/Fe^{2+}$, что можно сделать, превращая ионы $Fe^{3+}$ в комплексные путем добавления фосфорной кислоты или фторидов. При титровании двухвалентного железа бихроматом или сульфатом церия в таких условиях получаются прекрасные результаты: дифениламин или дифениламинбензидин изменяют свои окраски вблизи точки эквивалентности.

Это индикаторы, а также и комплекс «фенантролин — двухвалентное железо» вполне применимы и для обратного титрования, т. е. для титрования сильных окислителей сульфатом железа.

*** N-фенилантраниловая кислота.** Прекрасным окислительно-восстановительным индикатором является предложенная А. Кирсановым и В. Черкасовым [2] и полученная В. Сырокомским и В. Степиным [3] N-фенилантраниловая кислота (*о*-дифениламинкарбоновая кислота).

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал этого индикатора равен 1,08 *в*. Окисляясь, он из бесцветного становится красно-фиолетовым. Он гораздо более стоек в присутствии избытка окислителя чем дифениламин и дифениламинсульфокислота. Его можно применять в перманганатометрии, цериметрии, хроматометрии, ванадатометрии. Применяется индикатор в виде 0,005 *М* раствора его натриевой соли в воде.

---

[1] Окислительные потенциалы даны при pH = 0 по отношению к нормальному водородному электроду.

[2] А. Кирсанов, В. Черкасов. Зав. Лаб. 5 143 (1936).

[3] В. Сырокомский, В. Степин. Зав. Лаб. 5, 144 (1936).

А. Кирсановым и В. Черкасовым были предложены также в качестве окислительно-восстановительных индикаторов *о, о′*-, и *о, м′*-, и *о, п′*-дикарбоновые кислоты дифениламина. Первая из них имеет потенциал 1,26 *в*, вторая 1,12 *в*. Индикаторы меняют свой цвет от бесцветного через синий к фиолетовому; они должны применяться в сильно кислых растворах (15—20 *N* $H_2SO_4$, но не HCl). *

## Методы восстановления и окисления различных веществ перед титрованием

Вещества, которые могут существовать в разных степенях окисления, или окисляют перед титрованием до высшей степени окисления, а затем титруют восстановителем, или восстанавливают до низшей степени окисления, а затем титруют окислителем. Во всех случаях реактив, примененный для окисления или восстановления, должен быть удален перед титрованием или разложен.

Висмутат натрия — очень сильный окислитель; в азотнокислой среде он окисляет $Mn^{2+}$ до перманганата при комнатной температуре. Когда окисление закончено, избыток висмутата легко удалить фильтрованием, так как это вещество нерастворимо в разбавленной $HNO_3$.

Двуокись свинца в кислой среде также в некоторых случаях может быть применена для окисления.

Персульфат калия $K_2S_2O_8$ часто применяется как окислитель, обычно в комбинации с небольшим количеством соли серебра, действующей как катализатор. Марганец, например, количественно окисляется этим реактивом до перманганата, если окисление производится в присутствии фосфорной или плавиковой кислот; $Cr^{3+}$ окисляется до бихромата, ванадил до ванадата. Избыток персульфата можно разложить кипячением:

$$2K_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 4KHSO_4 + O_2.$$

Перекись водорода часто применяют как окислитель в щелочной среде; при кипячении в щелочном растворе она затем разлагается. Это разложение можно каталитически ускорить, прибавляя немного соли никеля или еще лучше иодида.

Недавно в качестве окисляющего вещества был применен озон [1]. Окислительный потенциал системы

$$O_3\,(\text{газ}) + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2\,(\text{газ}) + H_2O$$

равен 2,07 *в*. Следовательно, озон является сильным окислителем. Избыток озона и образовавшийся кислород легко удаляются после окисления пропусканием через анализируемый раствор какого-нибудь инертного газа. Этим способом можно количе-

[1] H. Willard, L. Merrit, J. Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 14, 486 (1942).

ственно окислить марганец в 1—2*M* растворе $HClO_4$ до перманганата, применяя в качестве катализатора $AgNO_3$. Трехвалентный церий в растворе, содержащем фосфорную и серную кислоты, количественно окисляется до четырехвалентного. Фосфат церия (IV) отделяется в виде белого геля, который растворяется в $H_2SO_4$. Ион ванадила количественно окисляется до ванадат-иона. Ионы $Cr^{3+}$ в кислой среде едва ли окисляются в отсутствие катализатора ($AgNO_3$) и даже в присутствии катализатора они окисляются лишь в малых количествах. Селениты и теллуриты количественно окисляются до селенатов и теллуратов в щелочных растворах, в кислой же среде происходит лишь очень слабое окисление. $As^{III}$ и $Sb^{III}$ полностью окисляются как в кислых, так и в щелочных растворах. Перхлорат ртути (I) легко окисляется до соответствующей соли ртути (II). Гидроокиси двухвалентных никеля и кобальта образуют гидроокиси этих металлов в трехвалентной форме. Нитриты окисляются до нитратов; гипофосфиты и фосфиты окисляются до фосфатов. Иодиды в 1—10%-ном растворе NaOH количественно окисляются до периодатов. Хлориды могут при этом присутствовать в любых количествах, но бромиды мешают.

Для восстановления вещества перед титрованием часто применяют металлы, амальгамы некоторых металлов и $SnCl_2$, реже — $H_2S$ и $SO_2$. Избыток двух последних восстановителей легко удалить кипячением, но они обычно очень медленно восстанавливают. $SnCl_2$ — сильный восстановитель (см. табл. 53), применяющийся, главным образом, при определении железа.

Металлы — сильные восстановители [сравните их нормальные потенциалы (стр. 158) с потенциалами различных окислителей и восстановителей (стр. 501)].

Металлы, стоящие выше водорода в ряду напряжения, например цинк или кадмий, выделяют водород в кислой среде:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2.$$

Их применение поэтому ограничено водородным потенциалом. Однако в гл. X мы видели, что водород имеет очень высокое перенапряжение на ртути; следовательно, применяя указанные металлы в виде их амальгам, мы можем избежать образования водорода. Такие амальгамы металлов являются очень сильными восстановителями и могут применяться для восстановления ванадата ($V^V$) до $V^{IV}$, $V^{III}$ и $V^{II}$; молибдата ($Mo^{VI}$) до $Mo^{III}$; вольфрама ($W^{VI}$) до $W^V$ или до $W^{VII}$; уранила ($U^{VI}$) до $U^{IV}$ и $U^{III}$; $Ti^{IV}$ до $Ti^{III}$; $Cr^{III}$ до $Cr^{II}$; $Sn^{IV}$ до $Sn^{II}$ и т. д.

Применяя различные амальгамы можно производить дифференцированные восстановления (восстанавливать одни вещества, оставляя в невосстановленной форме другие) [1].

[1] * Подробно см.: И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, Л. стр. 323—330. I. Kolthoff, V. Stenger, Volumetric Analysis, v. II.

Чаще всего применяют амальгаму цинка в виде фильтрующей колонки (редуктор Джонса) или амальгамированной цинковой спирали (ход анализа см. на стр. 618).

### Индуцированные реакции

Некоторые восстановители, например трехвалентные мышьяк и селен, $H_2O_2$, $SnCl_2$ можно точно титровать перманганатом в присутствии соляной кислоты. Этого и следовало ожидать, потому что титруемые вещества легче окисляются, чем ионы $Cl^-$: окисление последних, происходящее к тому же медленно, не начнется, пока титруемое вещество полностью не окислится. Но если перманганатом в присутствии HCl мы будем титровать $Fe^{II}$, то небольшая часть ионов $Cl^-$ окислится до хлора или хлорноватистой кислоты HClO. Образующийся хлор вступает в реакции с ионами $Fe^{2+}$ очень медленно и потому на титрование будет затрачено больше перманганата, чем нужно для реакции с $Fe^{2+}$; результаты получатся повышенными.

Реакция между $Fe^{II}$ и перманганатом индуцирует реакцию между соляной кислотой и перманганатом. Это одна из так называемых индуцированных реакций (* или по Шилову — реакций сопряженного окисления*). Объясняется она тем, что $Fe^{II}$ сначала окисляется до очень высокой степени окисления (выше трехвалентного); в этой форме оно неустойчиво и практически немедленно вступает в реакцию с $Fe^{II}$, образуя $Fe^{III}$. В присутствии соляной кислоты часть железа, окисленного до высшей степени валентности, реагирует с ионами $Cl^-$ с образованием небольшого количества хлора. Эту индуцированную реакцию можно предупредить, вводя в раствор немного соли $Mn^{II}$. Когда железо титруют перманганатом в присутствии соляной кислоты, — добавляют так называемую смесь Циммермана-Рейнгарда, состоящую из раствора $MnSO_4$ в разбавленной $H_2SO_4$ и фосфорной кислотой (стр. 621). Защитное действие марганца можно объяснить следующим образом. Марганец, очевидно, вступает в реакцию с указанным выше соединением железа высокой степени окисления, окисляясь до трех- или четырехвалентного марганца, который в свою очередь немедленно реагирует с ионами $Fe^{2+}$. Окисление ионов $Cl^-$, таким образом, предупреждается или сильно уменьшается.

Титрование двухвалентного железа бихроматом калия и сульфатом церия (IV) производят без затруднений и в присутствии ионов $Cl^-$, если концентрация последних не превышает 1*N*.

При окислении двухвалентного железа до трехвалентного, как бы оно ни производилось, всегда образуется промежуточный продукт окисления, обладающий бо́льшим окислительным действием, чем $Fe^{3+}$. Окисление дифениламина, дифенилбензидина или дифениламинсульфоновой килсоты бихроматом до фиолетовых окисленных производных происходит сравнительно медленно; но этот процесс сильно индуцируется (или каталитически ускоряется) реакцией между $Fe^{2+}$ и окислителем. При добавлении к разбавленному кислому раствору бихромата нескольких капель какого-нибудь из перечисленных индикаторов

окраска раствора изменяется не сразу, но прибавление следов $Fe^{2+}$ мгновенно вызывает появление яркой фиолетовой окраски.

Механизм индуцирования одних реакций другими в настоящее время точно еще не выяснен, и наше знание об индуцированных реакциях все еще в большей или меньшей степени эмпирично[1]. Возможность появления индуцированной реакции следует учитывать при выполнении каждой реакции окисления-восстановления. В обычных, например, условиях титрование производят в присутствии воздуха и, следовательно, кислорода. Хотя многие восстановители окисляются кислородом воздуха очень медленно, эти реакции могут быть, однако, индуцированы реакцией титрования этих восстановителей титрованным раствором окислителя. Приведем примеры. Иодиды в кислой среде очень медленно окисляются кислородом воздуха, но это окисление может быть индуцировано различными другими реакциями, например реакцией между ионами $J^-$ и ванадатом. При иодометрическом определении ванадата к кислому раствору последнего прибавляют избыток иодида и выделившийся J оттитровывают $Na_2S_2O_3$. Реакция между $VO_4^{3-}$ и $J^-$ индуцирует окисление ионов $J^-$ кислородом воздуха и результаты получаются повышенными[2]. Хорошие результаты можно получить только при титровании в атмосфере $CO_2$ или другого инертного газа.

## *ЗАДАЧИ*[3]

1. Вычислите окислительные потенциалы в смесях растворов $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6$, в которых отношение этих солей равно: 100 : 1, 10 : 1, 1 : 1, 1 : 10 и 1 : 100. Произведите подобные же вычисления для смесей $Sn^{II}$ и $Sn^{IV}$. Нормальный потенциал системы $Fe(CN)_6^{3-}$ / $Fe(CN)_6^{4-}$ равен 0,4 *в*, нормальный потенциал системы $Sn^{2+}/Sn^{4+}$ равен — 0,2 *в*.
2. Нормальный потенциал системы:

$$VO_4^{3-} + 6H^+ + e \rightleftarrows VO^{2+} + 3H_2O$$

при $[H^+] = 1$ равен 1,2 *в*. Чему равен окислительный потенциал при 30° и pH = 1, если $[VO_4^{3-}] = [VO^{2+}]$?

*Отв.*: 0,84 *в*.

3. Чему равен эквивалентный вес ванадата при титровании его раствором двухвалентного железа? Подберите коэфициенты в этом уравнении и составьте оба частных уравнения (окисления и восстановления).
4. Нормальный потенциал системы $VO_4^{3-} \rightarrow VO^{2+}$ равен 1,2 *в*; нормальный потенциал системы $VO^{2+} \rightarrow V^{3+}$ равен 0,4 *в*. Можно ли окислить $VO_4^{3-}$ до $VO^{2+}$ и до $V^{3+}$, применяя для этого: а) $FeSO_4$, б) $TiCl_3$? (Нормальный потенциал $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ равен 0,76 *в*; нормальный потенциал $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ равен — 0,04 *в*).
5. Чему равен эквивалентный вес $SnCl_2$ при титровании его $Fe_2(SO_4)_3$? Количественно ли доходит эта реакция до точки эквивалентности? Можно ли применять комплекс «фенантролин — двухвалентное железо» в этом титровании в качестве индикатора? (Нормальный потенциал $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$ равен 0,2 *в*, нормальный потенциал $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ равен 0,76 *в*). Указанный индикатор изменяет цвет от красного к почти бесцветному при потенциале, равном 1,1 *в*. Какой должен быть окислительный потенциал перехода окраски у индикатора, пригодного для этого титрования?

---

[1] Более подробно об этих реакциях см.: И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. I, стр. 150—160; I. Kolthoff, R. Livingston, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. (1935).

[2] G. Edgar, J. Am. Ch. Soc. **38**, 2369 (1916); W. Bray, J. Ramsay, J. Am. Ch. Soc. **55**, 2279 (1933).

[3] Эти задачи сложны и их не следует давать в начальном курсе.

ГЛАВА XXXII

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Конечная точка титрования определяется чаще всего при помощи соответствующего индикатора. Есть, однако, ряд случаев, когда этот обычный метод не может применяться. Для многих реакций, особенно реакций осаждения, вообще нет подходящих индикаторов, например для осаждения кальция оксалатом (или обратно), бария сульфатом (или обратно). В других случаях изменение окраски индикатора в конечной точке титрования может быть настолько неясным, что его трудно заметить наглаз. Кроме того, сам анализируемый раствор может быть окрашен, и эта окраска мешает обнаружить изменение цвета индикатора. Если максимальная длина волны спектра поглощения индикаторов в конечной точке титрования лежит далеко от соответствующей длины волны для окрашенного вещества в титруемом растворе, то конечную точку титрования можно все же легко обнаружить при помощи простого ручного спектроскопа. Титрованный раствор добавляют до тех пор, пока не появится полоса поглощения в спектре, указывающая на появление другой окрашенной формы индикатора. Для ацидиметрии и алкалиметрии имеется ряд флюоресцирующих индикаторов, у которых одна форма флюоресцирует, другая — нет (ион и недиссоциированная молекула). При применении этих индикаторов конечная точка титрования определяется по внезапному появлению или исчезновению флюоресценции в растворе. Два последних метода все же редко применяются, так как они уже не имеют той же простоты, которая обычна для объемно-аналитических методов; кроме того, они не дают очень большой точности.

В тех случаях, когда обычные методы по указанным причинам неприменимы, конечную точку титрования часто можно определить физико-химическими методами. Многие физико-химические свойства раствора более или менее резко изменяются, когда при титровании мы проходим через точку эквивалентности. Для иллюстрации приведем пример, который практического значения не имеет. Предположим что мы титруем 0,1*N* соляную кислоту концентрированным титрованным раствором NaOH, так что объем раствора мало изменяется во время титрования. Пусть

*температура замерзания* раствора будет тем физико-химическим свойством, которое мы изберем для определения конечной точки титрования. При титровании соляная кислота будет превращаться в NaCl, а так как мы приняли, что объем при титровании практически не изменяется, то в точке эквивалентности получится 0,1*N* раствор NaCl. Поскольку 0,1*N* соляная кислота и 0,1*N* раствор NaCl производят приблизительно одинаковое понижение точки замерзания раствора, то до достижения точки эквивалентности раствор будет замерзать примерно при одинаковой температуре. Дальнейшее добавление NaOH увеличит общую концентрацию сильных электролитов в растворе, и температура замерзания соответственно понизится. Если измерять температуру замерзания раствора после каждого добавления титрующего реактива и нанести полученные цифры на одну из осей прямоугольных координат, а на другой отложить количества прибавленного реактива в миллилитрах, то получим две прямые линии, пересекающиеся в точке эквивалентности, как показано на рис. 85.

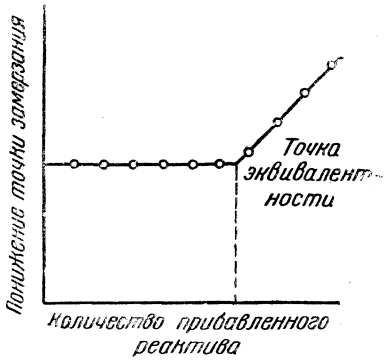



Рис. 85. Теоретическая кривая криоскопического титрования HCl раствором NaOH (или наоборот).

Мы описали криоскопический метод определения конечной точки титрования. На практике его, конечно, никто не будет применять, так как измерение понижения температуры замерзания — сравнительно сложная операция. Подобным же образом можно измерять изменения и других физико-химических свойств раствора во время титрования. Если мы будем определять изменения плотности раствора во время титрования, то получатся две линии, подобные изображенным на рис. 85; это денсиметрический метод, определения конечной точки. Определение изменений показателя преломления раствора во время титрования при помощи рефрактометра или интерферометра даст рефрактометрический метод определения конца титрования. Можно также воспользоваться теплом, выделяющимся при реакции титрования, измеряя его и нанося полученные цифры на график (калориметрический метод). В некоторых случаях резкое изменение физико-химических свойств раствора в точке эквивалентности может быть обнаружено при добавлении особых индикаторов. Высшие гомологи жирных кислот являются слабыми кислотами, мало растворимыми в воде и обладающими большой капиллярной активностью (они заметно понижают поверхностное натяжение раствора). Щелочные соли этих кислот совсем не влияют на поверхностное натяжение воды. Поэтому, титруя любую кислоту щелочью в присутствии таких жирных кислот (в качестве капиллярно-активного индикатора) и измеряя с помощью сталагмометра поверхностное натяжение раствора, мы обнаружим точку эквивалентности по резкому изменению последнего (метод поверхностного натяжения). Многие эмульсоиды, например протеины, при растворении в воде дают растворы, вязкость которых имеет заметный максимум при определенном значении pH (изоэлектрическая точка). Поэтому, применяя такие эмульсоиды в качестве индикаторов и измеряя вязкость раствора во время титрования, можно титровать до определенного pH (вискозиметрический метод).

Все перечисленные методы практического значения не получили и потому теоретические обоснования их мы подробно описывать не будем.

В отличие от предыдущих методов, так называемые электрометрические методы имеют большое практическое значение. Эти методы разделяются на потенциометрические, кондуктометрические и амперометрические методы, основанные на разных принципах.

## Методы потенциометрического титрования

Теория потенциометрического титрования очень близка к теории обычного титрования. Мы кратко изложим здесь ее основы и приведем некоторые практические применения. Дальнейшие подробности учащиеся найдут в специальной литературе [1].

**Теория потенциометрического титрования.** В главе об электроанализе (стр. 152) было указано, что между металлом и раствором его ионов в воде создается некоторая разность потенциалов, которую обычно обозначают буквой $E$. Величина этой разности потенциалов выражается, по Нернсту, следующей формулой:

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{[M^{n+}]}, \qquad (1)$$

в которой $n$ означает валентность ионов этого металла в растворе, $K$ — константу, $[M^{n+}]$ — концентрацию ионов в растворе (или лучше их активность); для температуры в 25° это уравнение можно написать в следующей упрощенной форме:

$$E = -\frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{K}{[M^{n+}]}$$

или

$$E = E_0 + \frac{0{,}0591}{n} \lg [M^{n+}]. \qquad (2)$$

Если $[M^{n+}] = 1$, то $E = E_0$. Следовательно, $E_0$ означает потенциал электрода, который он имеет при концентрации (вернее активности) ионов в растворе, равной 1, и который измерен по отношению к нормальному водородному электроду. Предположим теперь, что мы имеем возможность простым способом измерить потенциал электрода. Из уравнения (2) ясно, что между этим потенциалом и показателем ионов $pM^{n+}$ существует следующее отношение:

$$E = E_0 - \frac{0{,}0591}{n} pM^{n+}. \qquad (3)$$

[1] И. Кольтгоф, Н. Фурман, Потенциометрическое титрование, Л. 1935. И. Кольтгоф, Г. Лайтинен, Определение концентрации водородных ионов и электротитрование, М. 1947.

Для серебряного электрода:

$$E = E_{0_{Ag}} - 0{,}0591\ pAg^{+}.$$

Для водородного электрода:

$$E = E_{0_{H}} - 0{,}0591\ pH.$$

Если мы изменим концентрацию ионов $Ag^{+}$ или водорода в растворе в 10 раз (т. е. увеличим или уменьшим показатель ионов на 1), потенциал соответствующего электрода изменится на 0,0591 *в*. Итак, следовательно, между потенциалом электрода и показателем его ионов в растворе имеется простое соотношение.

В гл. XXIX и XXX мы показали, как изменяется показатель ионов во время титрования методами ацидиметрии, алкалиметрии и осаждения. Там было показано, что вблизи точки эквивалентности концентрация ионов (а следовательно, и их показатель) внезапно резко увеличивается или уменьшается. В обычном титровании это резкое изменение отмечается по отчетливому изменению окраски подходящего индикатора. Ясно, что взамен индикатора мы можем для определения точки эквивалентности применить электрод, потенциал которого изменится при изменении концентрации ионов в растворе; величину этого потенциала надо определять после каждого добавления титрующего реактива. Резкое изменение потенциала указывает на точку эквивалентности. Кривая, показывающая изменения потенциала водородного электрода во время титрования, совершенно идентична кривой титрования (например, кривой титрования 0,1*N* раствора HCl добавлением 0,1 *N* раствора NaOH, показанной на рис. 80, стр. 470) Это ясно будет видно, если взамен pH нанести на график значения потенциалов и выбрать единицу такой длины, чтобы 0,0591 *в* были равны единице pH.

Итак, водородный электрод может служить индикаторным электродом при определении конечной точки титрования и применяться при всех реакциях ацидиметрии и алкалиметрии. Вместо водородного электрода можно применять и другие электроды, потенциал которых также изменяется с изменением pH раствора, например хингидронный, сурьмяный, воздушный (кислородный) и стеклянный. Все эти электроды имеют некоторые ограничения при своем применении, которые мы обсудим подробнее дальше.

Для титрований, в которых принимают участие ионы $Ag^{+}$ (титрование растворов самого серебра или титрование нитратом серебра растворов галогенидов, цианидов и т. д.), применяют серебряный электрод, для титрований ионами ртути применяют ртутный электрод и т. д. Металлы, находящиеся в ряду напряжений (табл. 18 стр. 158) выше водорода или сейчас же за ним, не могут применяться в качестве индикаторных электродов, так как они слишком легко поляризуются.

Потенциометрический метод определения конечной точки титрования оказался особенно полезным в оксидиметрии, главным

образом, при титровании растворов, содержащих несколько систем с различными окислительно-восстановительными потенциалами. В этих случаях одним титрованием можно определить количественное содержание в растворе каждого из нескольких окислителей или восстановителей.

При измерении окислительно-восстановительных потенциалов индикаторным электродом служит прямая проволока, спираль, фольга или еще лучше сетка, сделанная из благородного металла, чаще всего из блестящей платины.

В гл. XXXI описано, как изменяется окислительный потенциал раствора во время титрования. На рис. 84 показаны изменения потенциала при титровании $Fe^{II}$ раствором $Ce(SO_4)_2$. Вблизи точки эквивалентности ясно виден большой скачок потенциала. При титровании одним восстановителем нескольких веществ, имеющих различные окислительные потенциалы, наблюдается несколько скачков потенциала: первый соответствует восстановлению наиболее сильного окислителя, второй — восстановлению второго по силе и т. д.

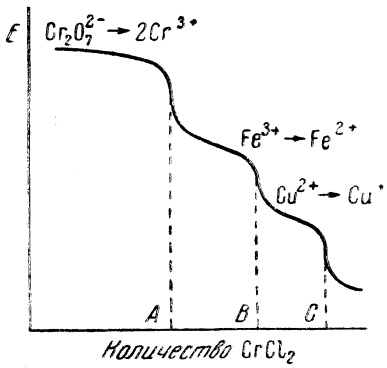



Рис. 86. Последовательное титрование бихромата, трехвалентного железа и двухвалентной меди раствором хлорида двухвалентного хрома.

Предположим, например, что в растворе находится смесь бихромата, соли трехвалентного железа и соли двухвалентной меди. Титруя этот раствор хлоридом титана (III) или хлоридом хрома (II), мы можем в одном титровании определить каждый из этих трех компонентов. Сначала восстановится бихромат. Точка $A$ на рис. 86 показывает количество восстановителя, соответствующее содержанию бихромата в растворе. Расстояние между $A$ и $B$ показывает количество восстановителя, израсходованное на титрование железа (III) и наконец, расстояние между $B$ и $C$ указывает на содержание меди.

**Выполнение потенциометрических титрований.** Здесь мы рассмотрим только те теоретические положения, на которых основано выполнение потенциометрических титрований; методы определения различных веществ и практические детали учащиеся найдут в специальных монографиях.

Определение разности потенциалов между отдельным электродом и раствором, в который он погружен, — задача чрезвычайно трудная, до сих пор еще не разрешенная с достаточной точностью.

Для потенциометрических измерений, однако, нужно знать не абсолютные значения потенциалов электродов, а только изменения их во время титрования. Последние можно легко найти, соз-

давая электролитический контакт между индикаторным электродом, погруженным в анализируемый раствор (полуэлемент), и некоторым стандартным электродом (также полуэлемент).

Таким образом, создается гальванический элемент, электродвижущую силу (э. д. с.) которого легко можно измерить с большой точностью. В практике потенциометрических титрований в качестве стандартного вспомогательного электрода или стандартного полуэлемента как его называют, пользуются «каломельным электродом». Потенциал его постоянный, не изменяющийся во время титрования. Каломельный электрод (рис. 87) — это $Hg$ — $Hg_2^{2+}$ электрод. Металлическая ртуть находится в равновесии с раствором KCl определенной концентрации, насыщенным $Hg_2Cl_2$ (каломелью). Электрический контакт между ртутью и внешней цепью создается при помощи платиновой проволоки, вплавленной в конец стеклянной трубки.

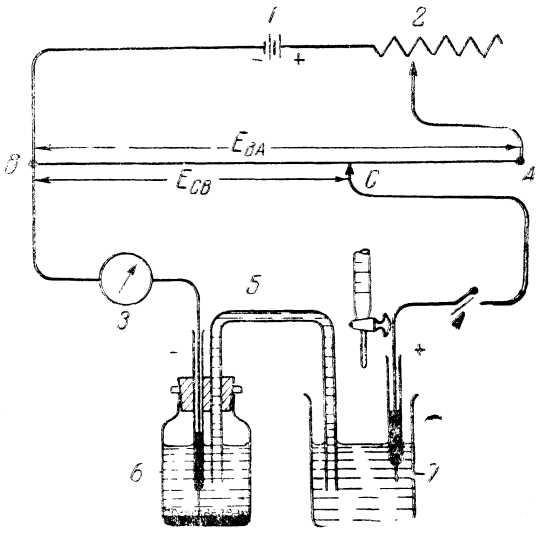



Рис. 87. Прибор для потенциометрического титрования:

*1* — батарея (2в); *2* — переменное сопротивление; *3* — гальванометр; *4* — ключ; *5* — солевой мостик; *6* — каломельный электрод; *7* — индикаторный электрод; *AB* — проволока с подвижным контактом *C*.

Электролитический контакт между раствором KCl (в каломельном полуэлементе) и титруемым раствором осуществляется при помощи «соляного мостика». Это — узкая U-образная трубка, наполненная 3%-ным коллоидным раствором агар-агара в насыщенном растворе KCl.

Простейший метод определения э. д. с. гальванического элемента состоит в соединении электродов проволокой через вольтметр, который сразу показывает нам разность потенциалов между электродами. Этот метод не дает, однако, точных результатов, так как таким образом некий измеримый ток отводится от элемента, что приводит к химическим реакциям у электродов, изменению концентраций ионов и, следовательно, к изменению потенциалов обоих электродов; другими словами, возникает поляризация. Поэтому при точных измерениях э. д. с. для того, чтобы избежать поляризации, э. д. с. испытуемого гальванического элемента уравнивают с другой э. д. с., противоположно направленной (величину которой можно легко изменять по желанию), так чтобы практически никакого тока в цепи не было.

Если стрелка включенного в цепь гальванометра (так называемого нульинструмента) не отклонится, то следовательно, обе э. д. с., неизвестная и противоположная ей, равны друг другу. Этот метод определения э. д. с. называется компенсационным методом. Применяемый аппарат изображен на рис. 87. 1 — батарея, источник противоположной э. д. с.; для этой цели пригодна батарея из двух сухих гальванических элементов или свинцовый аккумулятор. Эта батарея присоединена толстой медной проволокой, сопротивление которой ничтожно, к концам переменного сопротивления $AB$, состоящего из тонкой проволоки большого сопротивления, имеющей одинаковое сечение по всей своей длине, и скользящего по ней ползунка $C$. К проволоке $AB$ приложена шкала, разделенная на 1000 равных частей. Положительный полюс неизвестного гальванического элемента (на рис. 87 индикаторный электрод) соединен с ползунком $C$, а отрицательный полюс — с точкой $B$, нулевой точкой шкалы. Из рисунка ясно, что ток, посылаемый «неизвестным» гальваническим элементом, противоположен току, исходящему от батареи. Передвигая ползунок $C$ вдоль проволоки между $A$ и $B$, останавливаются на точке, при которой ток не будет проходить через цепь (стрелка гальванометра $3$ не будет отклоняться). В этой точке э. д. с. неизвестного элемента ($E_x$) будет равна э. д. с. между точками $C$ и $B$ ($E_{CB}$).

Э. д. с между точками $A$ и $B$ равна э. д. с. батареи ($E_б$). Так как проволока переменного сопротивления $AB$ во всех местах имеет одинаковое сечение, то, следовательно, э. д. с. падает равномерно по всей длине проволоки.

Если мы обозначим через $BC$ длину по шкале от нулевой точки до ползунка в момент, когда система уравновешена, то по закону Ома:

$$E_{CB} = iR_{CB}, \quad E_б = iR_{BA},$$

$$E_x = E_{CB} = \frac{R_{CB}}{R_{BA}} E_б = \frac{CB}{1000} E_{BA}.$$

Предположим, что $E_{BA} = 2в$, а ползунок находится на пятисотом делении шкалы; тогда

$$E_x = \frac{500}{1000} \cdot 2 = 1в.$$

Величину $E_{BA}$ можно привести точно к 2,000 $в$ при помощи реостата $R$. Для этого взамен неизвестного гальванического элемента в цепь $CE_xGB$ включают «нормальный элемент», э. д. с. которого точно известна. Обычно для этой цели применяют элемент Вестона, э. д. с. которого при 20° равна 1,0183 $в$.

Теперь $E_x$ известна и следовательно

$$E_x = 1{,}0183 = \frac{BC}{1000} E_{BA}. \qquad (4)$$

Для того чтобы привести $E_{BA}$ к 2 *в* мы должны, следовательно установить ползунок $C$ на расстоянии $BC$ от нулевой точки, равном

$$BC = \frac{1018{,}3}{2{,}000} = 509{,}1 \text{ (в делениях шкалы).}$$

Поставив ползунок $C$ на деление 509,1, изменяют сопротивление реостата $R$, пока вся система не будет уравновешена (стрелка гальванометра на нуле), и не меняют сопротивление $R$ при всех дальнейших измерениях. Теперь

$$E_x = \frac{BC}{1000} \cdot 2{,}000\ в.$$

Для нахождения величин $E_x$ (в вольтах) показания шкалы $BC$ надо умножить на 0,002. Если $E_{BA}$ установить на 1,000 *в*, то показания $BC$, поделенные на 1000, сразу дадут величину $E_x$. На этом основан специальный прибор — потенциометр.

В потенциометрических титрованиях нам требуется не столько знание абсолютных значений $E_x$, сколько определение того уменьшения или увеличения величины $E_x$, какое наблюдается перед самой точкой эквивалентности и сейчас же за ней.

Если величина $E_{BA}$ остается постоянной во время титрования, то изменение $BC$ будет пропорционально изменению $E_x$ [уравнение (4)] и, отмечая показания $BC$, можно судить об изменениях потенциала.

В качестве примера потенциометрического титрования рассмотрим титрование 50 *мл* 0,000161$N$ раствора $AgNO_3$ 0,00100 $N$ раствором KJ. Индикаторным электродом служит платиновый сетчатый электрод, электролитически покрытый тонким слоем серебра, стандартным вспомогательным полуэлементом — каломельный электрод (ртуть — насыщенный раствор $Hg_2Cl_2$ в насыщенном растворе KCl).

Таблица 56. *Потенциометрическое титрование 50 мл 0,000161 N раствора нитрата серебра 0,00100 N раствором иодида калия*

| Прибавлено KJ *мл* | $E_x$ | $\frac{\Delta E}{\Delta c}$ |
|---|---|---|
| 0 | +0,387 | |
| 5,0 | 0,356 | |
| 7,6 | 0,305 | |
| 7,7 | 0,299 | |
| 7,8 | 0,287 | 6 |
| 7,9 | 0,273 | 12 |
| 8,0 | 0,232 | 14 |
| 8,1 | 0,112 | 41 |
| 8,2 | 0,038 | 120 |
| 8,3 | 0,019 | 74 |
| 8,4 | +0,007 | 19 |
| 8,6 | −0,003 | 12 |
| 9,0 | −0,021 | |

Примечание: + указывает на то, что серебряный электрод имеет положительный заряд по сравнению с каломельным электродом; — означает обратное.

Найденные величины $E_x$ приведены в табл. 56; на рис. 88 они показаны в виде кривой титрования.

Точка перегиба кривой на рис. 88 соответствует 8,05 *мл* прибавленного раствора иодида; она указывает конечную точку титрования. Однако последнюю точку можно легко найти и не вычерчивая кривой. Обсуждая теорию кривых титрований (гл. XXIX), мы указывали, что при добавлении одинаковых порций титрованного раствора к испытуемому раствору наибольший скачок потенциала наблюдается вблизи точки эквивалентности. Эти изменения потенциала показаны в третьей графе табл. 56, $\frac{\Delta E}{\Delta c}$. Величина $\frac{\Delta E}{\Delta c}$ означает изменение потенциала в милливольтах, происходящее при добавлении 0,1 *мл* реактива. Легко рассчи-

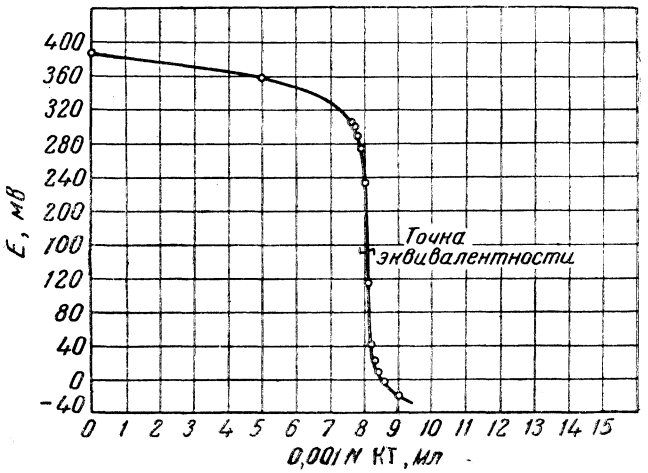



Рис. 88. Потенциометрическое титрование 50 *мл* 0,000161 *N* раствора нитрата серебра 0,00100*N* раствором иодида калия.

тать, что наибольшего значения $\frac{\Delta E}{\Delta c}$ достигает при добавлении 8,06 *мл* раствора иодида. Соответствующая этому количеству иодида нормальность раствора серебра равна 0,0001612 *N*.

Даже при таких сильных разбавлениях потенциометрический метод дает очень точные и правильные результаты. По данным табл. 56 можно также рассчитать, что точка эквивалентности достигается при $E_x$, равном 0,150 *в*. Мы можем поэтому упростить выполнение титрования, поставив заранее ползунок *C* в точку, соответствующую 0,150 *в*, и медленно прибавляя реактив, пока ток в цепи не прекратится. Перед достижением этой точки стрелка гальванометра будет отклоняться в одну сторону, в точке эквивалентности она будет неподвижна, при дальнейшем добавлении реактива она отклонится в противоположную сторону.

## Методы кондуктометрического титрования [1]

При кондуктометрическом титровании после каждого добавления реактива определяют электропроводность раствора, найденные цифры откладывают на одной оси прямоугольных координат, на другой — соответствующие им объемы реактива, и строят кривую. Последняя обычно имеет вид двух прямых линий, пересекающихся в точке эквивалентности. В противоположность потенциометрическому титрованию, в котором применяется электрод, специфичный для титруемой системы, в кондуктометрическом титровании определяемая электропроводность зависит от всех ионов, присутствующих в растворе.

Если один электролит прибавляют к раствору другого электролита так, что объем раствора увеличивается не на много, и оба электролита не реагируют друг с другом, то электропроводность раствора увеличивается. Если один из ионов одного электролита соединяется с ионом другого электролита с образованием малодиссоциированного или слабо растворимого соединения, или если он изменяет общую концентрацию ионов в растворе в результате окисления или восстановления, то электропроводность до достижения точки эквивалентности может изменяться трояко:

1) электропроводность может понижаться,
2) электропроводность может оставаться без изменения,
3) электропроводность может возрастать.

Предположим, что одним из продуктов реакции является вещество малодиссоциированное или практически нерастворимое; тогда реакцию можно выразить следующим уравнением:

$$\underset{\text{(определяемый ион)}}{B^+} + A^- + C^+ + \underset{\text{(реактив)}}{D^-} \rightarrow \underset{\text{(нерастворимое или малодиссоциированное соединение)}}{BD} + A^- + C^+$$

Таким образом, при добавлении реактива во время титрования ионы $B^+$ в растворе соединяются с ионами $D^-$ и заменяются ионами $C^+$.

Случай 1. Подвижность ионов $B^+$ ($\lambda_в$) больше, чем подвижность ионов $C^+$ ($\lambda_с$). В этом случае электропроводность раствора BA при добавлении к нему реактива CD должна понизиться. Это наблюдается обычно при титровании сильных кислот сильными основаниями или, наоборот, сильных оснований сильными кислотами. Ионы $H^+$ и $OH^-$ отличаются от всех других ионов очень большой подвижностью (рис. 89).

Случай 2. $\lambda_в$ и $\lambda_с$ равны друг другу. При добавлении реактива CD электропроводность раствора до достижения точки

[1] Подробно о кондуктометрическом титровании см.* Х. Бриттон, Водородные ионы, Л. 1936; И. Кольтгоф, Г. Лайтинен, Определение концентрации водородных ионов и электротитрование. М. 1947.*

эквивалентности остается неизменной. С этим случаем мы встречаемся в большинстве реакций осаждения. При титровании $AgNO_3$ хлоридом бария ионы $Ag^+$ в растворе замещаются на ионы $Ba^{2+}$, но так как те и другие имеют примерно одинаковую подвижность, то электропроводность раствора во время реакции не изменяется. Если вместо $BaCl_2$ прибавлять NaCl, то электро-

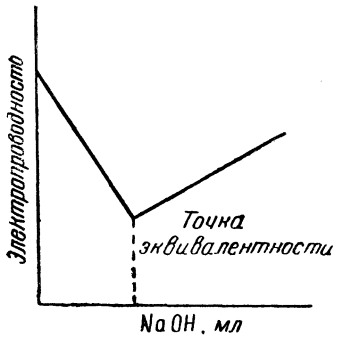



Рис. 89. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты сильной щелочью.

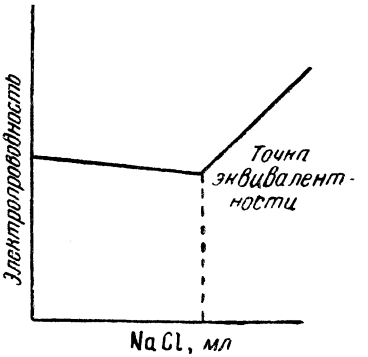



Рис. 90. Кондуктометрическое титрование нитрата серебра хлоридом натрия.

проводность будет слабо понижаться, так как $\lambda_{Ag}$ больше, чем $\lambda_{Na}$ (рис. 90). При добавлении KCl электропроводность будет слегка повышаться, так как $\lambda_{Ag}$ меньше, чем $\lambda_K$.

Случай 3. Если титруется малодиссоциированное вещество, а в результате титрования получается сильный электролит, то электропроводность будет возрастать с самого начала титрования. Примером таких реакций может служить нейтрализация слабой кислоты сильным основанием или слабого основания сильной кислотой. В этих случаях после достижения точки эквивалентности электропроводность начинает увеличиваться еще сильнее (рис. 91).

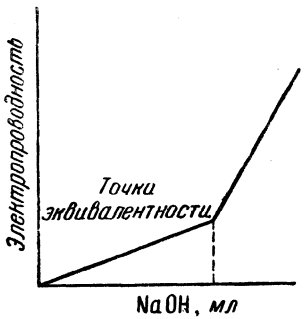



Рис. 91. Кондуктометрическое титрование борной кислоты едким натром.

В кондуктометрическом титровании электропроводность раствора измеряется после каждого добавления реактива. Найденные таким образом точки наносятся на график, который обычно принимает вид двух прямых линий, пересекающихся в точке эквивалентности. Последнюю, следовательно, находят графически. В отличие от всех других методов титрования здесь измерения вблизи этой точки эквивалентности не имеют особого значения. Даже, наоборот, цифры, найденные вблизи точки эквива-

лентности, часто приходится отбрасывать при построении двух прямых линий, так как продукт реакции вследствие диссоциации или некоторой растворимости также влияет на электропроводность раствора, а мы хотим найти точку, на которую не должна влиять электропроводность, связанная с гидролизом или растворимостью осадка. В реакциях, происходящих при кондуктометрическом титровании, подавление гидролиза или растворимости осадка можно считать полным только тогда, когда имеется избыток или титруемого иона или реактива. Вблизи же конца реакции найденные точки электропроводности часто оказываются вне обеих прямых линий [например, при титровании слабых кислот и оснований (гидролиз) и в реакции осаждения (растворимость осадка)].

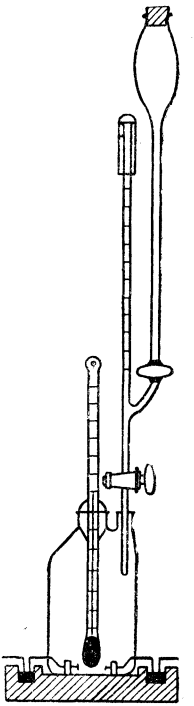


Рис. 92. Прибор для кондуктометрического титрования.

Указанное обстоятельство, т. е. то, что гидролиз, растворимость или диссоциация продукта реакции не влияют заметно на точность этого метода, приводит к тому, что *кондуктометрическое титрование может применяться во многих случаях, когда другие методы не дают хорших результатов.*

С другой стороны, следует подчеркнуть, что кондуктометрические методы не имеют такого общего применения, как методы обычные и потенциометрические, потому что присутствие большого количества посторонних солей в растворе, не принимающих участие в реакции титрования, сильно отражается на точности получаемых результатов. Точность метода зависит от того, насколько изменяется электропроводность раствора после добавления избытка реактива по сравнению с электропроводностью, которую раствор имел до точки эквивалентности, а относительная величина этого изменения понижается в присутствии посторонних солей. Из этого не следует, конечно, что кондуктометрические методы вообще невозможны в присутствии посторонних электролитов. Если измерение электропроводности производится очень точными методами и титрование происходит в термостате, то кондуктометрические методы можно применять и при наличии большого количества не вступающих в реакцию солей. Но тогда, конечно, метод перестает быть простым.

Обычное кондуктометрическое титрование можно выполнить в относительно короткое время (10 минут или немного больше). Применяемые для титрования приборы изображены на рис. 92 и 93. Два платиновых (платинированных) электрода ставят в вертикальное положение, чтобы предупредить осаждение на них

осадка (в реакциях осаждения). Электроды приварены к платиновым проволочкам, впаянным в стеклянные трубки. В последние наливают ртуть, в которую погружают проволоки внешней цепи. Весь прибор помещают в деревянный или парафиновый цилиндр. Титрованный реактив добавляют маленькими порциями из микробюретки. Концентрация этого раствора должна по крайней мере в 10—20 раз превышать концентрацию титруемого раствора. Прибор должен иметь термометр со шкалой, разделенной на десятые доли градуса. Изменение температуры во время титрования сильно отражается на электропроводности раствора: последняя для большинства солей возрастает на 2—2,5% при увеличение температуры на 1°. В тех случаях, когда теплота самой реакции очень велика, получают неправильное изменение электропроводности во время титрования. Обычно, однако, тепловой эффект реакции очень мал. После добавления каждой порции реактива содержимое прибора надо хорошо перемешивать до образования совершенно однородного раствора; при этом надо остерегаться брать весь прибор в руки, чтобы не повысить таким образом температуру находящегося в нем раствора. Если в лаборатории приходится работать с растворами, имеющими очень различные электропроводности, надо иметь несколько таких приборов с различными константами прибора. Точность определения конечной точки при кондуктометрическом титровании, как правило, не превышает 0,5—1%. Для получения более точных результатов титрование надо производить в термостате. В обычной практике применение термостата излишне.

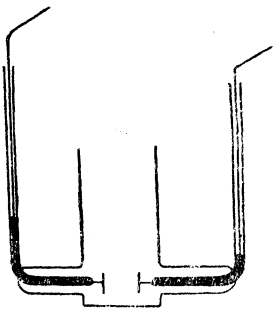


Рис. 93. Прибор для кондуктометрического титрования (для применения в термостате).

## Методы амперометрического титрования

В амперометрических титрованиях производят электролиз с капельным ртутным электродом или с микроэлектродом из платиновой проволоки. Первый из них был предложен Гейеровским, и связанные с этим электродом методы анализа разработаны им и его сотрудниками [1].

Изложим принципы, которые лежат в основе этого метода. На рис. 94, дано схематическое изображение прибора для электролиза, содержащего раствор очень малого количества хлорида

[1] Обзор полярографических методов анализа и библиографию см.: J. Heyrovsky, Polarographie, B. II; Physikalische Methoden der analytischen Chemie, под редакц. Böttger'a, Leipzig 1936.

Вся рассматриваемая область полностью освещена в книге И. Кольтгоф, Д. Лингейн, Полярография, М.-Л. 1947.

таллия и значительно большего количества KCl. В раствор погружены два платиновых электрода, соединенных с источником тока *1* через реостат *2*, при помощи которого можно изменять применяемую для электролиза э. д. с. Э. д. с. постепенно увеличивают, а соответствующую ей силу тока, проходящего через прибор, измеряют с помощью амперметра или гальванометра *3*. Затем вычерчивают кривую, нанося против каждого значения примененного напряжения соответствующее ему значение силы тока.

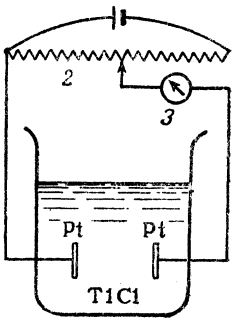



Рис. 94. Цепь для электролиза:
*1* — батарея, *2* — реостат, *3*—гальванометр.

На рис. 95 показана такая вольтамперная кривая.

Вначале сила тока остается очень малой, практически равной нулю (остаточный ток). Когда же напряжение достигнет величины $A$, называемой напряжением разложения, сила тока начнет очень быстро возрастать с увеличением э. д. с. ($BC$ на рис. 95). При идеальных условиях $BC$ — прямая линия, наклон которой определяется законом Ома:

$$E_a - E_d = iR,$$

где $E_a$ — приложенная э. д. с., $E_d$ — напряжение разложения, $i$ — сила тока, $R$ — сопротивление прибора. Однако в течение элек-

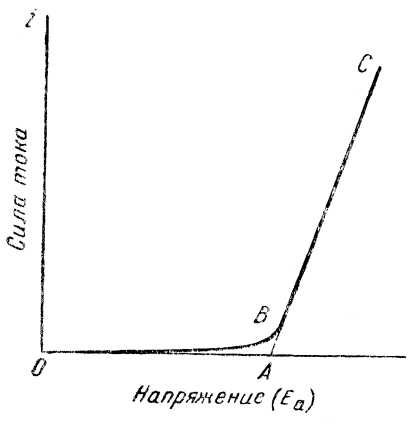



Рис. 95.

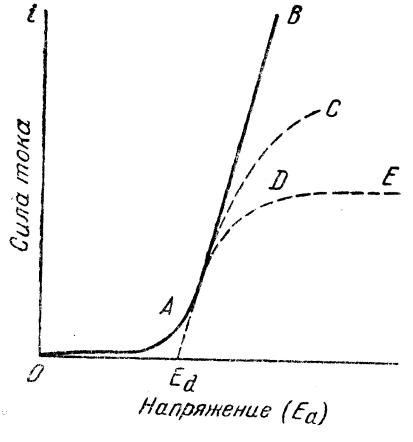



Рис. 96.

тролиза концентрация ионов, разряжающихся у электродов, уменьшается непосредственно у этих электродов, и в большей или меньшей степени возникает «концентрационная поляризация».

В этих условиях вольт-амперная кривая отклоняется от прямого направления и принимает вид, показанный на рис. 96, кривая *AC*.

Рассмотрим теперь случай, когда анодом является большой платиновый электрод или лучше большой серебряный электрод, покрытый AgCl, а катодом — маленькая платиновая проволочка. При электролизе хлорида таллия потенциал большого Ag —AgCl электрода устанавливается, когда сила тока еще мала, и остается постоянным независимо от приложенной э. д. с. (деполяризованный электрод). Маленький платиновый электрод остается поляризованным, пока прилагаемая э. д. с. не станет равной напряжению разложения соли таллия $E_d$; тогда платиновый электрод деполяризуется и электролиз начинается. С возрастанием э. д. с. сила тока увеличивалась бы по линии *AB* (рис. 96), если бы не было поляризации. Вследствие того, что катод является маленькой платиновой проволочкой, пространство вокруг него обедняется ионами $Tl^{3+}$, возникает концентрационная поляризация и, следовательно, возрастает напряжение разложения (кривые *AC* и *ADE*). Через несколько минут наступает устойчивое состояние, когда сила тока не меняется, если э. д. с. остается постоянной. (*При этом состоянии скорость обеднения раствора возле катода ионами таллия равна скорости питания этого пространства ионами таллия диффузией их из общего объема раствора. *) С дальнейшим увеличением э. д. с. обеднение пространства вокруг катода ионами таллия возрастает и становится практически равным нулю. Начиная с этого пункта (точка *D* на кривой *ADE*), сила тока при дальнейшем увеличении э. д. с. остается постоянной (горизонтальная прямая *DE*). Этот постоянный ток, называемый диффузионным током $i_d$, пропорционален концентрации таллия в растворе [1].

Если вместо платинового микроэлектрода применить в качестве катода капельный ртутный электрод, то получается подобная же вольт-амперная кривая. Сила тока изменяется во время роста капли ртути, но это создает лишь незначительное дрожание стрелки гальванометра, так как этот инструмент обладает большой инерцией. Капельный ртутный электрод имеет то преимущество перед платиновым микроэлектродом, что измерения можно производить, не ожидая достижения конечного устойчивого состояния. При применении капельного электрода действительное устойчивое состояние не достигается, но измеренное среднее значение силы тока является в полной мере воспроизводимым.

Форма вольт-амперной кривой, получаемой при применении капельного ртутного электрода, показана на рис. 97. *OA* на этом рисунке — остаточный ток, электровосстановление начинается в точке *A*, а в точке *B* сила тока становится равной величине диффузионного тока $i_d$. Потенциал в точке *D*, в которой сила тока равна половине величины диффузионного тока (потенциал

[1] См. H. Laitinen, I. Kolthoff, J. Am. Ch. Soc. **61**, 3344 (1939).

полуволны), характеризует каждый данный процесс электровосстановления и не зависит обычно от концентрации. При постоянной скорости падения капель и при постоянном их размере величина диффузионного тока определяется лишь скоростью диффузии восстанавливающегося вещества по направлению к капельному катоду. Следовательно, при постоянной температуре величина диффузионного тока пропорциональна концентрации электровосстанавливаемых ионов или неимеющих заряда восстанавливаемых веществ во всей массе раствора. Это положение является основой применения полярографического метода в аналитической химии.

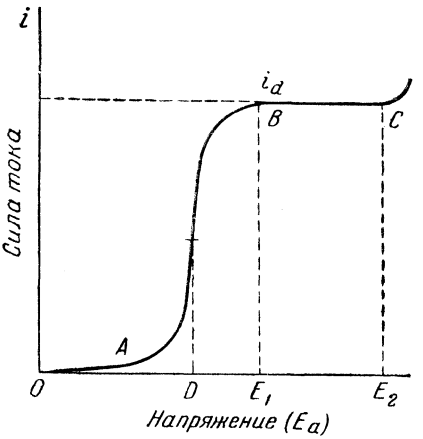



Рис. 97. Вольт-амперная кривая, полученная при применении капельного ртутного электрода,

Рассмотрим теперь раствор способного восстанавливаться вещества $A$, концентрацию которого будем постепенно уменьшать добавлением маленькими порциями вещества $B$, образующего с веществом $A$ малорастворимое соединение $AB$. Примем сначала, что реактив $B$ не восстанавливается при значениях э. д. с., лежащих в тех границах между $E_1$ и $E_2$, при которых вещество $A$ дает диффузионный ток. Титрование начинают, когда приложенная э. д. с. достигает значения, лежащего в пределах между $E_1$ и $E_2$, и измеряют силу тока после каждого добавления реактива $B$. Так как сила диффузионного тока пропорциональна концентрации $A$ в массе раствора, то она постепенно будет уменьшаться в процессе титрования. Если на горизонтальной оси откладывать число миллилитров прибавленного реактива, а на вертикальной оси силу тока (рис. 98), вводя при этом поправку на увеличение общего объема раствора при добавлении реактива, то получим прямую линию ($ABC$ на рис. 98). Поправку на разбавление вводят, умножая найденные значения силы тока на величину $\frac{V+v}{V}$, где $V$ — первоначальный объем раствора, а

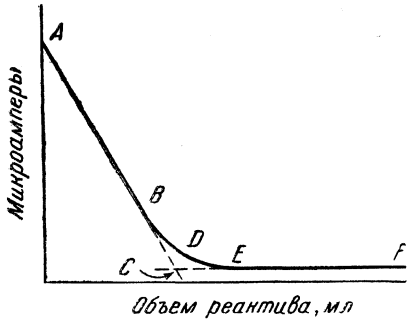



Рис. 98.

$v$ — объем прибавленного реактива. Для того чтобы поправка эта была мала, концентрация прибавляемого реактива должна в 10—50 раз превышать концентрацию титруемого раствора. Реактив приливают из микробюретки. Если растворимость образующегося осадка $AB$ меньше $10^{-5}$ или $10^{-6}$ $M$, то влияние его на диффузионный ток ничтожно мало. В этом случае сила тока будет уменьшаться по прямой $ABC$, на которой точка $C$ будет конечной точкой титрования. При дальнейшем прибавлении реактива сила тока останется без изменения (прямая $CEF$). Если растворимость осадка $AB$ не ничтожно мала, то его влияние на диффузионный потенциал у точки $C$ выразится площадью $CD$ (рис. 98). С практической точки зрения очень важно, что и при этих условиях амперометрическое титрование приводит к прекрасным результатам. Растворимость осадка, как известно, подавляется присутствием в растворе ионов, общих с ионами осадка. Поэтому она должна быть ничтожно малой, если раствор содержит достаточный избыток вещества $A$ или вещества $B$. Это дает возможность находить лишь те точки, которые лежат на прямых линиях $AB$ и $EF$. Определив 3 или 4 точки на линии осаждения $AB$ и такое же число точек на линии реактива $EF$, можно найти конечную точку титрования $C$ графически с достаточной точностью [1]. Амперометрическое титрование приводит к точным результатам даже в применении к очень сильно разбавленным растворам.

Если титруемое вещество не восстанавливается при примененной э. д. с., но восстанавливается осаждающий реактив, то кривые титрования имеют вид, обратный описанному в предыдущем случае (рис. 99). Так, оказалось возможным определение сульфатов титрованием их нитратом свинца [2]. Метод очень точен. Применяют такую э. д. с., при которой свинец дает диффузионный ток.

Если и титруемое вещество и применяемый реактив оба дают диффузионный ток при приложенной э. д. с., то кривая титрования имеет вид, показанный на рис. 100. Такие кривые получаются, например, при титровании разбавленных растворов

[1] * Отмеченным авторами очень ценным преимуществом амперометрического титрования по сравнению с обычным титрованием, возможностью графического нахождения точки эквивалентности на пересечении двух прямых, обладает также другой вид титрования — электрофотометрическое титрование, при котором в процессе титрования с помощью фотоэлемента измеряют изменения интенсивности света, проходящего через раствор. Иногда в раствор надо вводить цветной индикатор, в других же случаях, когда титрование приводит к образованию осадка или к растворению имеющегося в растворе осадка, индикатор не нужен. Не требуется давление индикатора и при титрованиях, подобных перманганатометрическим, когда применяемый титрованный раствор окрашен. Подробнее об электрофотометрическом титровании см.: Ю. Лурье, Э. Таль, Зав. Лаб. **9**, 702 (1940); **11**, 504 (1945); **11**, 788 (1945); М. Чепелевецкий, Зав. Лаб. **11**. 498 (1945); М. Чепелевецкий, С. Рубнова, Б. Евзлина, Зав. Лаб. 783 (1945).*

[2] I. Kolthoff, Y. Pan, J. Am. Ch. Soc. **62**, 3332 (1940).

солей свинца раствором хромата [1] или при титровании никеля раствором диметилглиоксима [2].

Амперометрически можно также производить титрования, основанные на фракционированном осаждении. Предположим, что в растворе имеются ионы A и B, которые образуют нераствори-

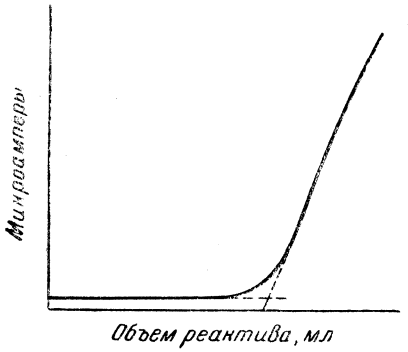



Рис. 99.

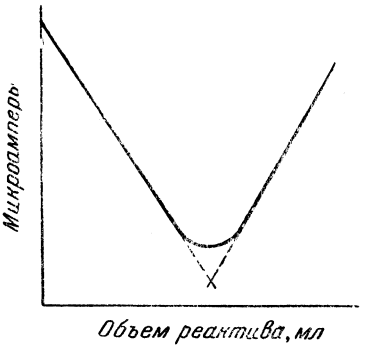



Рис. 100.

мые осадки с применяемым реактивом, причем ионы B начинают осаждаться практически лишь тогда, когда все ионы A выпадают в осадок. Примем далее, что при взятой э. д. с. как ионы A, так и реактив образуют диффузионный ток, а ионы B не восстанавливаются. Легко понять, что кривая титрования в этом случае будет иметь форму, показанную на рис. 101, на котором точка *A* соответствует полному осаждению ионов A, а точка *B* полному осаждению ионов B. Если B не осаждается вместе с A, то такой метод должен приводить к хорошим результатам.

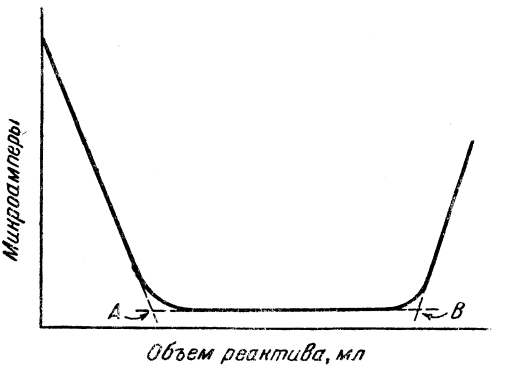



Рис. 101.

Амперометрические титрования не ограничены реакциями осаждения. Они могут также применяться к реакциям нейтрализации, комплексообразования и окисления-восстановления [3].

---

[1] I. Kolthoff, Y. Pein, J. Am. Ch. Soc. **61**, 3402 (1939).
[2] I. Kolthoff, A. Langer, J. Am. Ch. Soc. **62**, 211 (1940).
[3] Полный обзор см.: И. Кольтгоф, Д. Лингейн, Полярография, М.-Л. 1948.

С исторической точки зрения следует отметить, что Гейеровский [1] первым предложил амперометрическое титрование для определения бария титрованием его сульфатом. Гейеровский назвал его полярографическим титрованием. Позже, при изучении титрования сульфата солью свинца, было предложено название полярометрическое титрование. Но термин амперометрическое титрование следует предпочесть, так как при этом титровании измеряется сила тока.

Амперометрическое титрование имеет некоторые ограничения. Предположим, что в растворе имеются три восстанавливающихся током вещества $A_1$, $A_2$ и $A_3$ (рис. 102). $A_1$ восстанавливается при потенциале $E_1$, образуя диффузионный ток $i_1$, пропорциональный концентрации $A_1$ в растворе; $A_2$ восстанавливается при потенциале $E_2$, образуя диффузионный ток $i_2$, и, наконец, $A_3$ восстанавливается при потенциале $E_3$ с образованием диффузионного тока $i_3$. Предположим, далее, что титрование вещества $A_1$ (или при помощи вещества $A_1$) нужно производить в присутствии некоторых количеств $A_2$ и $A_3$. Если приложенная э. д. с. остается в границах между $E_1$ и $E_2$, то восстанавливается только вещество $A_1$, сила тока пропорциональна концентрации $A_1$ в растворе, а $A_2$ и $A_3$ не мешают определению. Если же титруют $A_2$ в присутствии $A_1$, то сила тока будет суммой диффузионных токов разложения $A_1$ ($i_1$) и $A_2$ ($i_2$), причем только последняя величина ($i_2$) будет постепенно уменьшаться в ходе титрования. С увеличением отношения $i_1/i_2$ точность измерения величины $i_2$ уменьшается. Если титруется вещество $A_3$, происходит то же, что и при титровании $A_2$. Не следует, например, производить амперометрическое титрование ионов $SO_4^{2-}$ ионами $Ba^{2+}$ (или наоборот) в присутствии больших количеств ионов металлов более благородных (т. е. легче восстанавливаемых из раствора), чем барий, таких, как цинк, кадмий, никель, кобальт и т. д. В этом случае $E_3$ на рис. 102 будет соответствовать потенциалу выделения бария, а $E_1$ и $E_2$, например, — потенциалам выделения кадмия и цинка. Лучше в таком случае применить для титрования соль свинца вместо соли бария, так как потенциал выделения свинца будет более положительным, чем $E_1$.

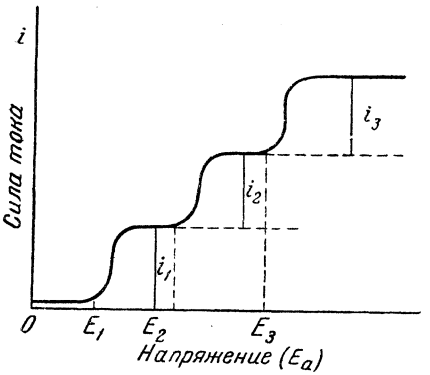



**Рис. 102. Кривая напряжения тока для трех восстанавливаемых веществ.**

[1] J. Heyrovsky, Bull. Soc. Ch. **41**, 1227 (1927); J. Heyrovsky, S. Berezicky, Collection Czechoslov. Ch. Commun. **1**, 19 (1929).

[2] V. Majer, Z. Elektroch. **42**, 120, 123 (1936).

Следует ожидать, что многие органические реактивы, образующие осадки с ионами металлов, окажутся очень полезными в амперометрических титрованиях. Можно, например, титровать: никель диметилглиоксимом; кобальт, медь и палладий — α-нитрозо-β-нафтолом; медь — бензоиноксимом.

При некоторых условиях амперометрические титрования можно проводить, применяя в качестве индикаторного электрода вращающийся микроэлектрод из платиновой проволочки [1].

Например, титрование $As_2O_3$ броматом в кислой среде можно проводить с большой воспроизводимостью и точностью, даже когда концентрация As меньше $10^{-4}N$. То же можно сказать и о титровании $As_2O_3$ иодом и наоборот.

Можно ожидать, что в будущем амперометрические титрования будут играть большую роль в объемном анализе.

---

[1] H. Laiinen, I. Kolthoff, J. Phys. Ch. **45**, 1061, 1079 (1941).

# ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## ГЛАВА XXXIII

## ПРИБОРЫ ДЛЯ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

### Стеклянная мерная посуда

В объемном анализе обычно применяется мерная посуда[1]: колбы, пипетки и бюретки.

**Колбы.** Мерная колба — плоскодонный, грушевидной формы сосуд с длинным и узким горлом (рис. 103). Тонкая черта, вытравленная вокруг горла колбы, показывает (обычно) границу, до которой надо налить в колбу жидкость, чтобы она при определенной температуре занимала указанный на колбе объем; про такую колбу говорят, что она калибрована на вливание. Можно калибровать колбы также и на выливание; в этом случае отмеченная на колбе черта будет указывать объем жидкости, выливающейся из колбы, когда ее опорожняют в определенных условиях. Колбами, калиброванными на вливание, пользуются значительно чаще, чем калиброванными на выливание, так как последние не пригодны для точной работы: выливание жидкости из колбы невозможно делать так, чтобы всегда был вылит совершенно одинаковый объем жидкости.

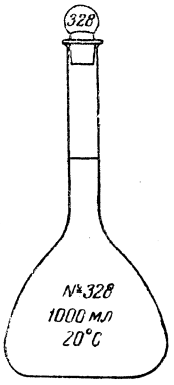



Рис. 103. Мерная колба.

Так как черта на колбе обходит кругом всего горлышка, то этим устраняется ошибка от параллакса[2] (рис. 104): нужно, наполняя колбу, держать ее на такой высоте, чтобы передняя и задняя части мерки сливались перед глазами в одну линию и чтобы этой линии касалась нижняя часть мениска. Горлышко мерной колбы делают относительно узким, чтобы сравнительно

[1] Подробнее см.: V. Stott, Volumetric Glassware, London 1928.

[2] Параллакс — видимое смещение предмета, если его рассматривать с двух разных точек зрения. Рис. 104 показывает, что если глаз наблюдателя расположен не под прямым углом к горлышку колбы, то вследствие параллакса положение мениска будет отмечено неправильно.

небольшое изменение объема жидкости в колбе заметно отразилось на высоте мениска; тогда ошибка, сделанная при установке мениска на метке, будет относительно очень малой. Расстояние от метки до пробки должно быть довольно большим, чтобы осталось достаточно места для перемешивания содержимого колбы, после того как объем его доведем до метки. Мерные колбы должны быть снабжены стеклянными притертыми пробками. Обычно применяются колбы следующих емкостей: 50, 100, 250, 500, 1000 и 2000 *мл*.

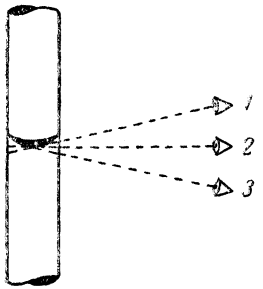



Рис. 104. Ошибки, связанные с параллаксом при отсчете уровня жидкости:

*1* — слишком высокое положение глаза; *2* — правильное положение глаза; *3* — слишком низкое положение глаза.

Мерными колбами пользуются для приготовления растворов известных концентраций. Требуемое для этого количество вещества отвешивают или отмеривают, переносят в мерную колбу, растворяют в воде и разбавляют водой до метки при определенной температуре.




Рис. 105. Пипетка.




Рис. 106. Измерительная „градуированная“ пипетка.

**Пипетки.** Обыкновенные пипетки — это стеклянные цилиндры, оттянутые сверху и снизу в узкие трубки (рис. 105). В верхней части пипетки находится вытравленное на ней кольцо, показывающее, до какого места надо наполнить снизу пипетку, чтобы при опорожнении ее в определенных условиях из нее вылился объем жидкости, который на ней обозначен. Как это надо производить, мы опишем ниже. Только что описанные обыкновенные пипетки, применяющиеся для отмеривания определенного объема жидкости, называются еще пипетками для переноса. Кроме них существуют измерительные пипетки (рис. 106),

узкие градуированные трубки, применяющиеся для отмеривания различных объемов жидкостей. В точной работе они мало применяются. Выпускное отверстие пипетки должно быть такого диаметра, чтобы жидкость из пипетки вытекала не слишком быстро, иначе не всегда из нее будет выливаться совершенно одинаковый объем жидкости.

Чаще всего пользуются пипетками емкостью в 10, 25 и 50 *мл*[1].

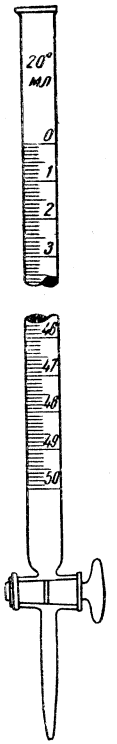



Рис. 107. Бюретка.

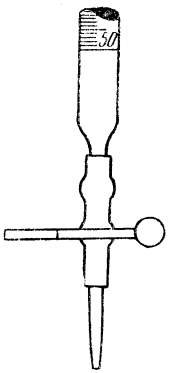



Рис. 108. Бюретка с зажимом Мора.

**Бюретки.** Бюретки — длинные, градуированные трубки одинакового сечения по всей своей длине, снабженные внизу особым приспособлением, дающим возможность управлять выпусканием из них жидкостей. Бюретки применяют для выливания из них различных объемов жидкостей, и потому на них наносят шкалу с многочисленными мелкими делениями. Бюретки применяют, главным образом, при титровании. Чаще всего пользуются бюретки на 50 *мл*, градуированными на десятые доли миллилитра[2]. Бюретки со стеклянными кранами (рис. 107) следует предпочесть бюреткам без кранов; для некоторых же растворов они незаменимы (например для растворов иода). С другой стороны, сильно щелочные жидкости приводят часто к тому, что кран бюретки заедает, и в таких случаях лучше не пользоваться этими бюретками[3]. Обычно для таких жидкостей берут бюретки без кранов, в которых вытекание жидкости регулируется при помощи зажима Мора, надетого на кусочек резиновой трубки, укрепленный на нижней части бюретки и снабженный стеклянным носиком (рис. 108). Бюретки без кранов стоят дешевле бюреток с кранами; ими заменяют последние и во многих других случаях. Все же применение этих бюреток для большинства растворов нельзя рекомендовать, так как уровень жид-

[1] О пипетках Стаса см.: Stas, Oeuvres compiètes, v. I, p. 830; И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, стр. 15, Л. 1932.

[2] Желательно было бы иметь бюретки, градуированные несколько дальше 50 *мл*, например до 55 *мл*. Тогда можно было бы брать пипеткой 50 *мл* титруемого раствора и титровать их из бюретки раствором примерно той же концентрации, не опасаясь, что бюретки придется вторично наполнять титрованным раствором.

[3] Для сильнощелочных жидкостей очень хороши бюретки с металлическими (никелевыми) кранами.

кости в них может изменяться вследствие изменения эластичности резины или разъедания ее жидкостью.

Деления на бюретках должны быть такой длины, чтобы они заходили на заднюю ее поверхность (больше половины кольца); таким образом можно избежать ошибок от параллакса. Для облегчения отсчитывания показаний бюретки (нахождения положения мениска) может служить приспособление, показанное на рис. 109. При надевании этого картона на бюретку мениск становится темным и резко выделяется на белом фоне, так что отсчеты могут производиться с очень большой точностью [1]. Если бюретка градуирована на десятые доли миллилитра, то отсчеты надо научиться производить на-глаз с точностью до 0,01 *мл*.

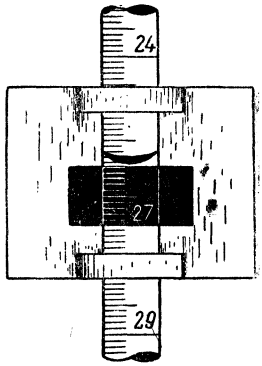



Рис. 109. Приспособление для правильного отсчета положения мениска в бюретке (верхний край темной части картона должен быть помещен на 1 *мм* ниже мениска).

Стеклянный кран бюретки надо слегка смазать, чтобы он легко вращался (о смазках см. на стр. 202). Следует избегать слишком большого количества смазки, так как она может забить отверстие крана. Бюретку наполняют через маленькую воронку, которую надо затем снять.

Для микро- и полумикроработ применяются бюретки емкостью от 1 до 10 *мл* с делениями на 0,01 или 0,02 *мл*.

### Технические условия на стеклянную мерную посуду [2]

Выпускные отверстия обыкновенных пипеток должны быть таковы, что жидкость вытекает из пипетки не дольше одной минуты и не быстрее, чем в следующие сроки:

Емкость (в *мл*) включительно до объема 5 10 50 100 200.

Минимальное время вытекания (в сек.) 15 20 30 40 50.

Скорость вытекания из бюреток и измерительных пипеток при открытом кране должна быть не более 3 мин. и для каждого интервала не меньше, чем показано ниже:

| Длина градуированной части | Время вытекания | Длина градуированной части | Время вытекания |
|---|---|---|---|
| *мм* | сек. | *мм* | сек. |
| 700 | 160 | 400 | 70 |
| 650 | 140 | 350 | 60 |
| 600 | 120 | 300 | 50 |
| 550 | 105 | 250 | 40 |
| 500 | 90 | 200 | 35 |
| 450 | 80 | 150 | 30 |

[1] Если жидкость в бюретке сильно окрашена, как например, в случае титрования перманганатом, то отсчет производят по верхнему краю мениска.

[2] *Технические условия на стеклянную мерную посуду — см. ГОСТ 1770—42. *

### Очистка мерной посуды

Вся посуда, применяющаяся в объемном анализе, должна быть чрезвычайно тщательно промыта и внутри нее не должно быть ни малейших следов жира. Если внутренняя поверхность стекла загрязнена какими-либо жирными веществами, то вода не смачивает такую поверхность и при стекании со стенок сосуда она остается на них в виде капель. Кроме того, если стенки сосуда, прилегающие к мениску, покрыты жиром, то форма мениска будет неправильной. По чистой, свободной от жира стеклянной поверхности вода распространяется ровным слоем и, стекая с нее, оставляет на стекле только невидимую наглаз пленку. Ясно поэтому, что точное измерение объемов невозможно, если стенки сосуда покрыты жиром даже в самой слабой степени; перед началом работы надо тщательно просмотреть всю мерную посуду, и если вода плохо смачивает внутренние стенки сосудов, их надо очистить.

Для удаления пленок жира с поверхности стекла имеется много реактивов. Обычно для этой цели применяют раствор бихромата калия или бихромата натрия в концентрированной $H_2SO_4$ (стр. 245); в большинстве случаев очистка стекла этим реактивом приводит к желаемым результатам. Очищаемый сосуд наполняют указанным раствором и оставляют на несколько часов или, если сосуд очень грязен, на ночь; иногда достаточна и менее продолжительная обработка. Для очистки больших колб в них вливают немного этого раствора, закрывают колбу пробкой, переворачивают ее и взбалтывают. На пипетку надо надеть резиновую трубку с зажимом Мора, наполнить пипетку очистительным раствором, всасывая его через трубку и закрыть зажим. *При этом надо быть очень осторожным, чтобы не всосать этот очень едкий раствор в рот. Лучше всего включить между ртом и пипеткой предохранительную склянку или производить всасывание не ртом, а при помощи водоструйного или какого-либо другого насоса.* Бюретки наполняют очистительной смесью и оставляют на несколько часов.

Хорошим очистительным реактивом является также раствор КОН в спирту. Этот реактив действует быстрее серно-хромовой смеси и его применяют тогда, когда при помощи последней не удается хорошо очистить сосуд. Эту щелочную жидкость (как и все другие щелочные растворы) нельзя оставлять надолго в соприкосновении со стеклом, так как она слегка разъедает его. Очень хорошо очищает посуду также водный раствор NaOH, содержащий $KMnO_4$. Его можно оставить в стеклянной посуде на 5—10 мин. При этом на тех местах стекла, где был жир или другие органические вещества, остается осадок $MnO_2$; его удаляют, промывая сосуд концентрированной соляной кислотой; образующийся при этом хлор способствует удалению органических веществ. Осадок $MnO_2$ можно также снять при помощи слабокислого раствора $Na_2SO_3$.

Какой бы раствор ни применялся для очистки сосуда, его надо затем тщательно отмыть сначала водопроводной, потом дестиллированной водой и дать воде полностью стечь по стенкам сосуда. Если сосуд чист, то стенки останутся равномерно покрытыми тонкой пленкой воды. Высушивать мерную посуду перед употреблением не следует.

## Проверка и калибрование мерной посуды

**Необходимость проверки.** Обычную мерную посуду надо всегда проверять перед употреблением, так как ошибка при калибровании на заводе может превысить допустимую погрешность в аналитическом определении. Как бы ни прокламировалась точность калибрования сосуда выпускающим ее заводом, аналитик должен всегда сам ее проверить, чтобы убедиться в том, что сосуд действительно дает ту точность, какая требуется в предстоящей работе.

Ниже приведены допустимые погрешности стеклянной мерной посуды:

а) Мерные колбы

| Емкость включительно до объема *мл* | Предел погрешности, *мл* | |
|---|---|---|
| | на вливание | на выливание |
| 25 | 0,03 | 0,05 |
| 50 | 0,05 | 0,10 |
| 100 | 0,08 | 0,15 |
| 200 | 0,10 | 0,20 |
| 300 | 0.12 | 0,25 |
| 500 | 0,15 | 0,30 |
| 1000 | 0,30 | 0,50 |
| 2000 | 0,50 | 1,00 |

б) Обыкновенные пипетки

| Емкость включительно до объема *мл* | Предел погрешности *мл* |
|---|---|
| 2 | 0,006 |
| 5 | 0,01 |
| 10 | 0,02 |
| 30 | 0,03 |
| 50 | 0,05 |
| 100 | 0,08 |
| 200 | 0,10 |

в) Бюретки и измерительные пипетки

| Емкость всей градуированной части включительно до объема *мл* | Предел погрешностей всей емкости или части ее, *мл* | |
|---|---|---|
| | бюретки | измерительной пипетки |
| 2 | — | 0.01 |
| 5 | 0,01 | 0,02 |
| 10 | 0,02 | 0,03 |
| 30 | 0,03 | 0,05 |
| 50 | 0,05 | 0,08 |
| 100 | 0,10 | 0,15 |

**Единица емкости.** Единицей емкости в метрической системе мер и весов является литр. Литр (*л*) определяется как объем, занимаемый массой воды в один килограмм (*кг*) при температуре максимальной ее плотности (3,98°) и нормальном атмосферном давлении[1]. Одна тысячная часть литра называется миллилитром (*мл*).

Следует отметить, что единица емкости основана не на кубическом дециметре, единице объема, происходящей от единицы длины — метра. Вначале предполагалось, что масса одного килограмма равна массе одного кубического дециметра воды при температуре ее максимальной плотности; однако вследствие экспериментальных затруднений это простое отношение не удалось вполне осуществить и эталон литра оказался равным 1,000028 кубического дециметра или 1000,028 кубическим сантиметрам[2]. Раньше было принято пользоваться терминами кубический сантиметр и миллилитр как синонимами; привычка эта сохранилась и до сих пор. Но так как единицей емкости

[1] Travaux et mèmoires du Bureau International des Poids et Mesures. v XII, 1902. Давление указывается вследствие сжимаемости воды.

[2] C. Guillaume, La création du Bureau International des Poids e Mesures et son oeuvre, p. 258, Paris 1927.

является литр и мерная посуда калибруется на основе этой единицы, то и объемы жидкостей следует всегда выражать в миллилитрах, а не в кубических сантиметрах. Разница между кубическим сантиметром и миллилитром настолько мала (приблизительно 1 : 35 000), что ошибка, возникающая при наименовании миллилитра кубическим сантиметром, в большинстве случаев значения не имеет, но следует все-таки помнить, что термин кубический сантиметр здесь не верен и от применения его надо отвыкнуть.

**Общий метод калибрования.** Мерную посуду калибруют или проверяют, определяя вес чистой воды, содержащейся в ней или вылитой из нее при определенной температуре; по весу воды рассчитывают емкость посуды. Косвенным путем емкость сосуда может быть определена также сравнением ее с емкостью другого сосуда, определенной непосредственно. Первый метод следует предпочесть.

Прежде чем перейти к методам расчета емкости сосуда по весу содержащейся в нем воды, припомним, что: 1) плотность воды меняется с температурой, 2) емкость стеклянного сосуда также изменяется с изменением температуры, 3) вес воды, наполняющей сосуд, определяется в воздухе, а не в пустоте.

Прежде всего, надо выбрать температуру, при которой будет определяться емкость сосуда. Колба, имеющая емкость в один литр при одной температуре, будет иметь другую емкость при иной температуре. Поэтому должна быть избрана определенная температура в качестве стандартной для мерной посуды; эта температура не должна намного отклоняться от средней температуры в той лаборатории, где эта посуда применяется. В США в качестве стандартной температуры для стеклянной мерной посуды выбрана температура в 20°. Во многих других странах были выбраны другие температуры, например в Англии 15° [1]. Следовательно, в СССР и США калиброванная посуда будет содержать отмеченный на ней объем жидкости только при 20°; при температуре выше 20° емкость колбы будет больше, при температуре меньше 20° она будет меньше номинальной.

Выбрав температуру, при которой в данном сосуде должен содержаться указанный объем, надо определить емкость сосуда при этой температуре по весу содержащейся в нем воды, определенному в воздухе при любой температуре латунными разновесками. В большинстве случаев температура лаборатории не равна точно 20°, и калибрование поэтому приходится производить, взвешивая воду в сосуде не при 20°, а при другой температуре. Для того чтобы вычислить емкость сосуда при температуре измерения, надо знать еще плотность воды при этой температуре. Разделив массу воды на ее плотность, находим объем воды при температуре измерения. Следует подчеркнуть, что требуется знание массы воды, которую находят по весу ее в воздухе, приводя этот вес к пустоте. Последнее вычисление требует знания помимо плотности воды еще плот-

[1] * У нас раньше мерная посуда калибровалась при 15°, теперь выпускается посуда, калиброванная при 20°. *

ности разновесок и плотности воздуха. Разновески, которые применяются при отвешивании больших объемов воды, всегда изготовляются из латуни, плотность которой можно принять равной 8,4 (при очень точной работе надо эту плотность определять экспериментально). Плотность воздуха вычисляют по его температуре, барометрическому давлению и влажности, применяя формулу

$$d_a = \frac{0{,}0012931\,p - 0{,}0003258\,h}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)},$$

где $d_a$ — плотность воздуха (*г/мл*), $p$ — атмосферное давление, выраженное в *мм* рт. ст. (приведенное к 0°), $h$ — упругость водяных паров в воздухе (в *мм* рт. ст. [1]), $t$ — температура в °С.

В огромном большинстве случаев можно принять плотность воздуха равной 0,0012 *г/мл* и приводить вес воды к пустоте, пользуясь этой цифрой; результаты получатся достаточно точными для обычной аналитической работы.

Чтобы сделать все вычисления достаточно ясными, разберем характерный пример. Предположим, что литровая мерная колба наполнена водой до метки при 22° (температура в лаборатории) и что вес в колбе равен 997,00 *г* (взвешивание производилось методом замещения). Масса воды, или вес ее в пустоте, равна приблизительно $997{,}00 + 0{,}0012\left(\frac{997{,}0}{0{,}993} - \frac{997{,}0}{8{,}4}\right) = 997{,}00 + 1{,}06 = 998{,}06$ или 998,1 *г*. Плотность воды при 22° равна 0,99780 *г/мл* (см. приложение 1). Следовательно, объем воды и емкость колбы при 22° равны $\frac{998{,}1}{0{,}9978} = 1000{,}3$ *мл*.

Определив емкость сосуда при температуре измерения, надо еще рассчитать емкость этого сосуда при температуре 20°. Для этого нужно знать коэфициент расширения материала, из которого сделан сосуд. В среднем коэфициент кубического расширения стекла можно принять равным 0,000025 на 1°. Емкость стеклянного сосуда при 20° рассчитывают по емкости его при других температурах, пользуясь формулой

$$V_{20} = V_t + 0{,}000025\,V_t\,(20 - t),$$

где $V_{20}$ — емкость сосуда при 20°,

$V_t$ — емкость сосуда при $t$° С.

Емкость литровой колбы в нашем примере при 20° равна: $1000{,}3 - (0{,}000025 \cdot 2 \cdot 1000{,}3) = 1000{,}3 - 0{,}05 = 1000{,}25$ *мл*.

Чтобы избежать всех этих сложных расчетов, созданы специальные таблицы, пользуясь которыми можно прямо найти, какое количество воды надо отвесить на воздухе при любой температуре, чтобы вода эта заняла точно требуемый объем при 20°. Табл. 57 может служить примером подобных таблиц.

[1] $h$ — относительная влажность, умноженная на упругость водяных паров в воздухе, насыщенном этими парами при температуре $t$.

Таблица 57. *Таблица калибрования*

| Температура °С | Вес в пустоте 1000 *мл* воды *г* | Поправка *A* *г* | Поправка *B* *г* | Поправка *C* *г* | Сумма поправок $A+B+C$ *г* | $1000-(A+B+C)$ *г* | Температура °С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 999,13 | 0,87 | 1,07 | 0,13 | 2,07 | 997,93 | 15 |
| 16 | 998,97 | 1,03 | 1,07 | 0,10 | 2,20 | 997,80 | 16 |
| 17 | 998,80 | 1,20 | 1,07 | 0,08 | 2,35 | 997,65 | 17 |
| 18 | 998,62 | 1,38 | 1,06 | 0,05 | 2,49 | 997,51 | 18 |
| 19 | 998,43 | 1,57 | 1,06 | 0,03 | 2,66 | 997,34 | 19 |
| 20 | 998,23 | 1,77 | 1,05 | 0,00 | 2,82 | 997,18 | 20 |
| 21 | 998,02 | 1,98 | 1,05 | —0,03 | 3,00 | 997,00 | 21 |
| 22 | 997,80 | 2,20 | 1,05 | —0,05 | 3,20 | 996,80 | 22 |
| 23 | 997,57 | 2,43 | 1,04 | —0,08 | 3,39 | 996,61 | 23 |
| 24 | 997,33 | 2,67 | 1,04 | —0,10 | 3,61 | 996,39 | 24 |
| 25 | 997,08 | 2,92 | 1,03 | —0,13 | 3,82 | 996,18 | 25 |
| 26 | 996,82 | 3,18 | 1,03 | —0,15 | 4,06 | 995,94 | 26 |
| 27 | 996,55 | 3,45 | 1,03 | —0,18 | 4,30 | 995,70 | 27 |
| 28 | 996,27 | 3,73 | 1,02 | —0,20 | 4,55 | 995,45 | 28 |
| 29 | 995,98 | 4,02 | 1,02 | —0,23 | 4,81 | 995,19 | 29 |
| 30 | 995,68 | 4,32 | 1,01 | —0,25 | 5,08 | 994,92 | 30 |
| 31 | 995,37 | 4,63 | 1,01 | —0,28 | 5,38 | 994,64 | 31 |
| 32 | 995,06 | 4,94 | 1,01 | —0,30 | 5,65 | 994,35 | 32 |
| 33 | 994,73 | 5,27 | 1,00 | —0,33 | 5,94 | 994,06 | 33 |
| 34 | 994,40 | 5,60 | 1,00 | —0,35 | 6,25 | 993,75 | 34 |
| 35 | 994,06 | 5,94 | 0,99 | —0,38 | 6,55 | 993,45 | 35 |

*Пояснения к табл. 57.* В первой графе дана температура лаборатории, т. е. температура, при которой взвешивается вода и калибруется стеклянная посуда. Графа $[1000-(A+B+C)]$ содержит те количества воды, которые надо отвесить латунными разновесками при указанной температуре и нормальном атмосферном давлении (760 *мм* рт. ст.), чтобы эта вода заняла объем, занимаемый одним литром при 20°, т. е. если мы нальем в колбу указанный вес воды и у мениска сделаем черту, то емкость этой колбы до черты при 20° будет равна точно 1 *л*. Другие графы табл. 57 содержат поправки, по которым были вычислены цифры последней графы. Эта таблица может служить для проверки или калибрования колб и других емкостей; надо только брать соответствующие пропорциональные части цифр, указанных в последней графе.

**Как была составлена табл. 57.** Для получения цифр последней графы в табл. 57 надо учесть: 1) плотность воды при температуре измерения, 2) то, что вода взвешивается латунными разновесками в воздухе, а не в пустоте, и 3) разность в емкости стеклянной посуды при температуре измерения и при 20°. Соответствующие поправки для различных температур в лаборатории даны в графах «поправка *A*», «поправка *B*» и «поправка *C*».

При любой температуре выше 4° надо отвесить меньше 1000 *г* воды, чтобы получить объем в 1000 *мл*. Точное количество воды, которое должно быть отвешено в пустоте при данной температуре, выражается формулой $1000d$, где $d$ — плотность воды при этой температуре. Значения $1000d$ для различных температур даны во второй графе таблицы. Цифры в колонке «поправка $A$» указывают вес в граммах, который надо вычесть из 1000 *г*, чтобы получить вес воды в пустоте, занимающей объем в 1000 *мл* при данной температуре.

Так как взвешивания производят в воздухе, то по весу воды в пустоте надо рассчитать, какое количество воды, отвешенной в воздухе латунными разновесками, займет объем в 1000 *мл* при данной температуре. $(1000 - A)$ *г* воды в воздухе займут объем больший, чем 1000 *мл*, так как плотность воды меньше плотности разновесок и, следовательно, вода вытесняет больше воздуха, чем разновески, имеющие тот же вес, и потому кажущаяся потеря в весе для воды будет больше, чем для разновесок. Чтобы получить объем точно в *л*, надо отвесить в воздухе $(1000 - A - B)$ *г* воды, где $B$ — соответствующая поправка. Ее можно легко вычислить, так как она равна разности между весом воздуха, вытесненным литром воды, и весом воздуха, вытесненным разновесками, уравновешивающими массу воды, занимающей объем в 1 *л* при 20°:

$$B = \left[1000 - \frac{1000 - (A + B + C)}{8{,}4}\right] d_a.$$

В этом выражении $d_a$ — плотность воздуха в *г/мл* при температуре и давлении, при которых происходит измерение, $C$ — поправка на расширение стекла, которая будет объяснена дальше. Решая это уравнение относительно $B$, получаем:

$$B = (7400 + A + C)\frac{d_a}{8{,}4 - d_a}.$$

При особо точной работе значения $d_a$ надо вычислить по температуре, давлению и влажности воздуха в шкафчике весов во время взвешивания, пользуясь формулой, данной на стр. 547. Цифра 8,4 для плотности разновесок является средним ее значением.

Величины поправок $B$ в табл. 57 были вычислены в предположении, что атмосферное давление равно 760 *мм* рт. ст., что температура воздуха совпадает с температурой воды, применяющейся при калибровании, и что относительная влажность воздуха равна 50%. В огромном большинстве случаев изменения в величине $B$, которые происходят от изменений в давлении и влажности воздуха, можно не принимать в расчет. При очень точной работе можно найти правильные значения $B$, подставляя в формулу величину $d_a$, найденную по условиям давления и влажности во время взвешивания.

Несколько более приближенно исправленную величину $B$ можно найти следующим образом:

Пусть $B_t$ — поправка при $p = 760$, если вода и воздух имеют одинаковую температуру $t$. Эта поправка дана в табл. 57;

$p$ — атмосферное давление в *мм* рт. ст.;

$t_a$ — температура воздуха во время взвешивания;

$B'_t$ — поправка $B_t$, исправленная для атмосферного давления $p$ и температуры $t_a$

Тогда

$$B'_t = B_t \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{1 + 0{,}00367t}{1 + 0{,}00367\,t_a}.$$

Если исправленное значение $B_t$ отличается меньше чем на 0,005 *г* от данного в таблице, то вводить это измененное значение $B$ в расчеты бесполезно, так как величины $A$, $B$ и $C$ в таблице вычислены с точностью только до 0,01 *г*, т. е. 1 части на 100 000, что равно 0,001%.

Отвесив $1000 - (A + B)$ *г* воды в воздухе латунными разновесками, получим объем воды, равный 1000 *мл* и указывающий емкость сосуда при той температуре, при которой происходит калибрование. Но нам требуется сосуд, имеющий определенную емкость при 20°. Если температура сосуда выше 20°, то найденный объем будет слишком велик. Чтобы учесть расширение (или сжатие) стеклянной посуды, когда ее приводят от температуры измерения к 20°, надо ввести поправку $C$, которая, очевидно, зависит от коэфициента кубического расширения материала, из которого сделан сосуд. В среднем коэфициент кубического расширения стекла равен 0,000025 на 1°. Следовательно, сосуд, емкость которого при $t°$ равна 1000 *мл*, будет при 20° иметь емкость, равную $1000 + (20 - t) \cdot 1000 \cdot 0{,}000025$ *мл*, а для того чтобы получить объем, равный точно 1000 *мл* при 20°, надо отвесить $1000 - [A + B + (20 - t) \cdot 1000 \cdot 0{,}000025]$ *г* воды. Величина $(20 - t) \cdot 1000 \cdot 0{,}000025$ и есть «поправка $C$», значения которой при разных температурах указаны в таблице. Следует отметить, что для температур выше 20° поправка $C$ имеет отрицательное значение.

Шестая графа в таблице содержит сумму поправок $A$, $B$ и $C$, предпоследняя графа дает значения $1000 - (A + B + C)$, т. е. прямо тот вес воды, который должен быть взят при указанной температуре, чтобы он занял в стеклянной посуде объем, равный объему, занимаемому 1000 *мл* при 20°.

*Примеры применения табл. 57.* 1. Какой вес воды при 30° должен быть взят для калибрования литровой мерной колбы?

*Отв.:* против цифры 30 первой графы находим в последней графе значение 994,92 *г*; это и есть искомый вес.

2. Какой вес воды при 20° должен быть взят для калибрования колбы емкостью 250 *мл*?

*Отв.:* для 1000 *мл* при 20° находим 997,18 *г*; следовательно, для 250° получим $\frac{250 \cdot 997{,}18}{1000} = 249{,}29(5)$ *г* воды.

3. Литровая мерная колба была наполнена до метки водой при 23° и вес этой воды был определен. Он оказался равным 996,70 *г*. Чему равна емкость колбы при нормальных условиях?

*Отв.:* против цифры 23° находим общую поправку $A + B + C$, равную 3,39; следовательно, емкость колбы при 20° равна $996{,}70 + 3{,}39 = 1000{,}09$ *мл*.

4. Стеклянный сосуд при 25° содержит 35,681 *г* воды. Чему равна его емкость при 20°?

*Отв.:* $\frac{35{,}681}{0{,}99618} = 35{,}817$ *мл;* величина 0,99618 (кажущаяся плотность воды, включая поправку на расширение стекла при 25°) находится делением 996,18 (в последней графе) на 1000.

5. Литровая мерная колба при 24° содержит 996,38 *г* воды. Чему равна емкость этой колбы при 24°?

*Отв.:* в этом случае поправку $C$ не нужно включать; следовательно, емкость колбы при 24° равна $996{,}39 + (A + B) = 996{,}39 + 2{,}67 + 1{,}04 = 1000{,}10$ *мл*.

6. Мерная колба из стекла пайрекс емкостью 500 *мл*, наполненная водой до метки, содержит при 30° 497,46 *г* воды. Чему равна емкость колбы в нормальных условиях? Коэфициент кубического расширения стекла пайрекс равен 0,000010.

*Отв.:* величина $C = 500 \cdot (-10) \cdot 0{,}00001 = -0{,}050$; следовательно, емкость колбы при $20° = 597{,}46 + \frac{4{,}32}{2} + \frac{1{,}01}{2} - 0{,}05 = 500{,}08$ *мл*.

## Калибрование различной мерной посуды

Посуду перед калиброванием надо очень тщательно вымыть и освободить от малейших следов жира. После этого как посуде, так и воде, которая будет применяться при калибровании, надо дать постоять некоторое время в комнате, чтобы температура той и другой сравнялась с температурой воздуха. Последняя должна быть по возможности постоянной, чтобы объемы не изменялись во время калибрования. Для калибрования применяют обыкновенную дестиллированную воду, из нее не надо предварительно удалять воздух. Температуру воды определяют термометром, градуированным на целые градусы. Отсчитывают температуру с точностью до 0,5°. При очень точной работе надо проверить правильность термометра: ошибка в 1° приводит к ошибке в емкости сосуда, примерно равной 0,02%. Надо быть осторожным, чтобы не нагреть сосуд, держа его слишком долго в руках.

**Мерные колбы.** Для калибрования мерных колб, емкость которых превышает 100 или 200 *мл*, пользуются прочными весами с максимальной нагрузкой в 2 *кг* и чувствительностью в 0,01 *г* при максимальной нагрузке. Калибруемую или проверяемую колбу надо прежде всего высушить. Скорость высушивания нельзя увеличивать, нагревая колбу, так как в этом случае после охлаждения все еще могут происходить медленные изменения объема колбы. Для ускорения испарения влаги можно, перевернув колбу вверх дном, пропускать через нее струю воздуха. Воздух надо предварительно профильтровать через обыкновенную вату, чтобы удалить из него пыль и капли масла, которые встречаются в сжатом воздухе очень часто. Таким способом колбы высушиваются быстро, особенно если их предварительно прополаскивают раз или два спиртом или еще лучше ацетоном.

Отвешивание воды при калибровании колб надо производить методом замещения, так как применяющиеся при калибровании грубые весы могут быть очень неравноплечими. Ход работы зависит от того, калибруют ли колбу или только проверяют ее точность.

В первом случае колбу помещают на правую чашку весов вместе с разновесками, общий вес которых равен номинальной

емкости колбы (при калибровании литровой колбы кладут, следовательно, разновески общим весом в 1000,0 *г*). Затем колбу с разновесками тарируют, помещая на левую чашку весов другие разновески или свинцовую дробь или мелкие крупинки любого другого тяжелого вещества. После этого снимают с правой чашки весов разновески (соответствующие номинальной емкости колбы) и кладут на их место вес, равный сумме поправок $A + B + C$ (или соответствующую пропорциональную часть этого веса, если емкость колбы не равна 1 *л*). Затем вливают в колбу воду до тех пор, пока обе чашки весов снова не придут к равновесию. При этом надо остерегаться, чтобы не смочить водой горлышко колбы. Лучше всего пользоваться воронкой с длинной трубкой. Если в горлышке колбы над мениском окажутся капли воды, их удаляют свернутой в трубку фильтровальной бумагой; эти капли не создадут затруднений, если колба и вода совершенно не содержат жира. Окончательное уравновешивание производят, добавляя или отнимая воду при помощи длинной узкой стеклянной трубки или пипетки. Когда равновесие будет достигнуто, в колбе будет содержаться такой объем жидкости, который указывает емкость этой колбы при 20°. Колбу снимают затем с чашки весов и наклеивают на ее горлышко узкую полоску бумаги, чтобы отметить положение мениска. Верхний край бумаги должен касаться нижнего края мениска. Полоску бумаги предварительно пропитывают парафином или лаком, чтобы она не смачивалась водой. Если хотят нанести на горлышко колбы прочную постоянную черту, то покрывают его по обе стороны от полоски бумаги тонким слоем парафина и каким-нибудь остро отточенным инструментом обводят кругом горлышка колбы, снимая парафин в месте, соответствующем нижнему краю мениска. Подвергая затем горлышко колбы действию паров плавиковой кислоты, получают на нем вытравленную черту. Учащиеся должны применять первый метод маркировки колб, так как колбы даются им только на время прохождения курса.

Если хотят только п р о в е р и т ь колбу, т. е. определить ее емкость до той черты, какая уже имеется на колбе, следуют в общем тому же ходу работы. Тарируют колбу вместе с разновесками, определяющими ее номинальную емкость, затем заменяют разновески величиной, равной $A + B + C$ или ее пропорциональной части, и наполняют колбу водой точно до метки. Если обе чашки весов окажутся в равновесии, колба калибрована правильно; если равновесия нет, прибавляют или убавляют разновески на чашке весов до тех пор, пока равновесие не будет достигнуто. Прибавленный или снятый вес дает поправку к номинальной емкости колбы.

Совершенно безразлично, проверяется ли колба или калибруется наново. Первый метод имеет то преимущество, что не надо делать на колбе новую черту, но с другой стороны, если колба оказалась не вполне верной, то найденную поправку приходится вводить при всех определениях, в которых применяется эта колба. Если учащиеся только проверяют колбы, они должны немед-

ленно заносить найденные емкости в свои лабораторные журналы, отмечая также номер каждой колбы, чтобы их нельзя было потом перепутать. Рекомендуется также наклеивать на каждую колбу маленький парафинированный ярлычок, на котором написана истинная емкость колбы.

**Пипетки.** Калибруемую пипетку наполняют выше метки дестиллированной водой, медленно ее всасывая ртом, затем зажимают верхнее отверстие пипетки сухим указательным пальцем, обтирают кончик пипетки, чтобы снять приставшие к нему капли воды, прикасаются концом пипетки к внутренней стенке какого-нибудь стакана и дают воде стекать до тех пор, пока мениск не совпадет точно с чертой на пипетке. Тогда переносят пипетку в сосуд, в котором будет взвешиваться вода (вес его предварительно определяют с точностью до 0,005 *г*), и прикасаются концом пипетки к внутренней стенке этого сосуда. Взвешивание воды лучше всего производить в маленьких (50—100 *мл*) конических колбах или больших стаканчиках для взвешивания (бюксах) с притертыми пробками. Подняв указательный палец, дают воде свободно вытечь из пипетки, держа последнюю вертикально так, чтобы конец ее все время прикасался к наклоненной стенке сосуда. Когда свободное вытекание воды из пипетки прекратится, оставляют конец пипетки в соприкосновении со стенкой еще в течение 15 сек. и вынимают пипетку. Воду, оставшуюся в кончике пипетки, не следует выдувать или удалять из нее каким-либо другим способом. Определив вес вылитой из пипетки воды, рассчитывают емкость пипетки; лучше всего для этого воспользоваться данными табл. 57 (стр...) Делать новую черту на пипетке не следует; надо записать емкость пипетки в журнал и наклеить на пипетку соответствующую этикетку. При пользовании этой пипеткой во всех последующих вычислениях применяют найденную исправленную величину ее емкости.

Проверку емкости пипетки надо производить по меньшей мере два раза, и если результаты отдельных определений отличаются друг от друга больше, чем на 0,01 *г*, испытания следует повторять, пока не будет достигнута указанная степень совпадения результатов. Расхождение результатов указывает на то, что стекло покрыто жиром или работа производилась небрежно.

Если почему-либо желательно, чтобы емкость пипетки была точно равна обозначенной на ней цифре, надо нанести на пипетку новую черту. Для этого измеряют внутренний диаметр верхней трубки пипетки и вычисляют, какой объем соответствует каждому миллиметру длины трубки. Зная, насколько емкость пипетки до старой черты отличается от требуемой емкости, легко рассчитать, где надо нанести новую черту. Сначала в этом месте приклеивают тонкую полоску бумаги и снова проверяют емкость пипетки до этой новой черты. Если опять емкость окажется не совпадающей с требуемой, передвигают полоску, рассчитав ее новое положение; так продолжают до тех пор, пока не будет найдено точное положение черты для требуемой емкости. Тогда вытравляют постоянную черту на стекле при помощи HF. Учащимся достаточно только найти п о п р а в к у пипетки и определить ее истинную емкость.

Поскольку опорожнение пипеток производится при разных температурах, в пипетке остаются различные количества воды (или водных растворов) вслед-

ствие того, что вязкость и поверхностное натяжение жидкостей изменяются с температурой. Однако различия в количествах остающейся в пипетке воды при разных температурах очень малы и ими можно пренебречь, *если жидкости из пипетки дают вытекать всегда в одинаковых условиях.* При пользовании пипеткой опорожнение ее надо производить таким же способом, каким оно производилось при калибровании или проверке.

**Бюретки.** Проверка бюреток производится с интервалами в 5 или 10 *мл*. Бюретку закрепляют вертикально в подходящем штативе и наполняют водой несколько выше верхней метки. Воду в бюретку надо наливать из стакана; промывалкой не следует пользоваться. Открывая внизу кран, приводят уровень воды в бюретке к нулевой черте. Надо просмотреть внимательно, нет ли в кончике бюретки воздушных пузырьков. Если они будут обнаружены, их удаляют, прилив еще воды и открыв полностью кран: стекающая вода захватывает с собой пузырьки воздуха. Нет необходимости в том, чтобы при установке бюретки на нуле нижний край мениска абсолютно точно совпал с первой чертой; он может быть в любом месте между 0,00 и 0,10 *мл*, но положение его должно быть определено с точностью до 0,01 *мл*. Однако поворот крана внизу можно регулировать так, чтобы вода вытекала очень медленно и чтобы нижний край мениска точно совпал с нулевой чертой, и этот прием следует предпочесть, так как установку мениска на 0,00 можно провести с большей точностью, чем определение его положения между двумя делениями.

При отсчете показаний бюретки надо избегать ошибки от параллакса, применяя специальное приспособление (рис. 109). В новых бюретках (* в которых длина каждой черты превышает половину окружности *) ошибки от параллакса легко избежать, помещая глаз так, чтобы передняя часть ближайшей к мениску черты совпала с ее задней частью. Чтобы легче заметить нижнюю границу мениска, надо воспользоваться приспособлением, описанным на стр. 543. Показания бюретки надо отмечать только при полной уверенности в том, что вода, стекая по стенкам, не изменит положения мениска. Нулевая точка находится сравнительно недалеко от верхнего конца бюретки; поэтому после наполнения бюретки достаточно прождать одну минуту, после чего можно записывать ее показания, не опасаясь дальнейшего стекания воды по стенкам. Отметив положение мениска у нулевой точки и обтерев кончик бюретки для удаления приставшей к нему воды, подставляют под бюретку, предварительно взвешенную вместе с стеклянной пробкой коническую колбу емкостью в 100 *мл* (она, конечно, не должна быть обязательно сухой) и слегка поворачивают кран бюретки так, чтобы вода вытекала из нее по каплям. 5 *мл* воды должны вытекать из бюретки примерно в 30 сек. Уровень воды в бюретке стараются привести как можно ближе к черте 5 *мл*, хотя полное совпадение с этой чертой не обязательно. Затем кран закрывают и прикасаются кончиком бюретки к внутренней поверхности колбы,

чтобы снять с него оставшуюся каплю воды. Колбу закрывают стеклянной пробкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,005 *г*. Положение мениска в бюретке отмечают через полминуты после прекращения выливания из нее воды в колбу. Показания бюретки надо определять всегда с точностью до 0,01 *мл*, рассчитывая на глаз положение нижнего края мениска между двумя чертами. По весу вылитой из бюретки воды вычисляют истинный объем опорожненной части бюретки и сравнивают его с объемом, полученным вычитанием первого показания бюретки (у нулевой точки) из второго показания. Разность между вычисленным объемом (по весу воды) и объемом, отмеченным по показаниям бюретки, дает ошибку бюретки в первых 5 *мл* ее градуировки.

Затем бюретку снова доливают до нулевой черты водой и дают воде стечь по каплям, как раньше, но уже до деления в 10 *мл* со скоростью не большей, чем 10 *мл* в минуту. Воду собирают в ту же колбочку; последний вес колбочки (с водой) является начальным весом для расчета веса этой второй порции воды. Показания мениска отмечают через полминуты. Таким образом продолжают проверять бюретку с интервалами в 5 или 10 *мл* вплоть до последнего ее деления в 50 *мл*. Все определения повторяют затем второй раз. Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,01 *мл* (в крайнем случае 0,02 *мл*). Полученные результаты записывают, как показано в табл. 58, при рассмотрении которой легко понять, как производятся расчеты поправок. ( *Цифры третьей графы, показывающей истинные объемы, рассчитывают по найденному весу воды, пользуясь данными табл. 57 *). Следует помнить, что най-

Таблица 58. *Калибрование бюретки при 28,5°*

| Интервал *мл* | Вес воды *г* | | Истинный объем *мл* | Поправка *мл* |
|---|---|---|---|---|
| 0,00—10,00 | 63,89 | 73,86 | 10,02 | +0,02 |
| | 53,92 | 63,89 | | |
| | 9,97 | 9,97 | | |
| 0,00—20,00 | 93,77 | 64,03 | 20,01 | +0,01 |
| | 73,86 | 44,12 | | |
| | 19,91 | 19,91 | | |
| 0,00—30,00 | 93,90 | 74,05 | 30,02 | +0,02 |
| | 64,03 | 44,17 | | |
| | 29,87 | 29,88 | | |
| 0,00—40,00 | 83,96 | 84,07 | 40,04 | +0,04 |
| | 44,12 | 44,22 | | |
| | 39,84 | 39,85 | | |
| 0,00—50,00 | 93,91 | 93,90 | 50,02 | +0,02 |
| | 44,13 | 44,12 | | |
| | 49,78 | 49,78 | | |

денные таким образом поправки действительны только тогда, когда объем жидкости отсчитывается от нулевой точки бюретки.

### Применение мерной посуды

**Колбы.** При приготовлении раствора определенной концентрации отвешенное чистое твердое вещество обычно сначала помещают в стакан, где его и растворяют. Полученный раствор затем количественно переносят в мерную колбу и разбавляют водой примерно до границы между горлышком колбы и ее широкой частью. После этого содержимое колбы очень тщательно перемешивают. Такое перемешивание надо всегда производить прежде, чем объем жидкости будет доведен до черты. Если сразу концентрированный раствор разбавить водой до черты и перемешать, то он может при перемешивании уменьшиться или увеличиться в объеме и мениск в результате окажется ниже или выше черты. После перемешивания к полученному (уже сильно разбавленному) раствору приливают по каплям воду с помощью пипетки или узкой стеклянной трубки до тех пор, пока мениск не совпадет с чертой. После каждого добавления воды немного выжидают, чтобы жидкость успела стечь по стенкам колбы; над чертой не должно оставаться капель воды. Если температура раствора отличается от комнатной температуры (растворение вещества всегда происходит с поглощением или с выделением тепла), то перед окончательным разбавлением до черты надо некоторое время подождать, пока раствор не примет комнатную температуру. После разбавления до черты плотно закрывают колбу сухой пробкой и хорошо перемешивают раствор, много раз переворачивая колбу кверху дном и обратно и вращая ее содержимое. Затем сухим чистым термометром определяют температуру раствора с точностью до 0,5°.

Растворы не следует хранить в мерных колбах. После перемешивания переливают полученный раствор в сухую склянку с притертой пробкой. Если склянка для хранения раствора не суха, то ее промывают раза три маленькими порциями приготовленного раствора, каждый раз давая ему полностью вытечь из склянки, и только потом переливают в склянку весь раствор. Даже если склянка кажется вполне сухой, все же лучше промыть ее хотя бы раз приготовленным раствором. На склянку наклеивают этикетку, на которой надписывают наименование реактива, его концентрацию, дату приготовления, температуру раствора после его перемешивания, инициалы лица, приготовившего раствор, и т. п. Приводим образец такой этикетки:

**Бихромат калия**
0,1000*N* (0,01667*M*)
(2,452 *г* перекристаллизованного и высушенного при 180° $K_2Cr_2O_7$ растворены в 500 *мл* при 25°)
16/XII 1937 г.
И. М. К.

Перед употреблением запасный раствор следует взболтать в склянке, для того чтобы смыть им капли воды, конденсирующейся в верхних частях склянки.

**Пипетки.** Перед употреблением пипетку надо прополаскивать дестиллированной водой, давая ей стекать возможно полнее. Каплю воды, остающуюся в кончике пипетки, выдувают и кончик хорошо обтирают фильтровальной бумагой. После этого промывают пипетку два-три раза маленькими порциями раствора, который собираются в нее набрать, каждый раз обмывая этим раствором всю внутреннюю поверхность пипетки. При вбирании раствора конец пипетки не следует погружать слишком глубоко в жидкость; однако надо следить за тем, чтобы конец ее не оказался вдруг не покрытым жидкостью, так как это приводит к тому, что жидкость попадает в рот, что весьма нежелательно, ссобенно, когда жидкость едкая или ядовитая. Сильного отсасывания при помощи насоса не следует применять. Надо отметить температуру, при которой отбирается аликвотная часть. Если раствор долго стоял в комнате, можно принять, что эта температура совпадает с комнатной температурой; в противном случае ее следует измерить термометром.

Пользоваться пипеткой надо таким же точно образом, каким производилось ее калибрование, т. е. опоражнивать ее таким же способом и столько же секунд ожидать, пока последние капли жидкости не стекут по стенке сосуда. Следует понять, что при отбирании пипеткой других жидкостей вместо чистой воды взятые объемы могут заметно отличаться от объема, найденного при калибровании, вследствие различий в вязкости, плотности и поверхностном натяжении. Так, пипетка, отбирающая точно 25,00 *мл* воды, не дает нам 25,00 *мл*, скажем, спиртового раствора КОН. Для разбавленных ($< 1M$) водных растворов солей, кислот и оснований эти различия, однако, так малы, что ими можно вполне пренебречь. Те же соображения относятся и к бюреткам. Если при анализе требуется точность, превышающая 1 часть на 1000, то не следует пользоваться пипетками меньшими, чем на 25 *мл*, иначе очень легко может получиться ошибка в 0,2% и более.

**Бюретки.** *Титрование.* Перед употреблением бюретку надо промыть два или три раза порциями по 5 *мл* титрованным раствором, который собираются налить в нее [1]. Каждый раз после промывания надо следить, чтобы жидкость возможно полнее вытекла из бюретки. Затем бюретку наполняют раствором несколько выше верхней черты, открывают кран так, чтобы кончик бюретки наполнился раствором и вышли все пузырьки воздуха, и доводят уровень жидкости в бюретке возможно точнее до нулевой черты. Отмечают температуру. При титровании раствор не

[1] В постоянных установках для титрования бюретки можно непосредственно соединять с склянками, содержащими запасные растворы, как это изображено на рис. 114, стр. 571.

должен выливаться из бюретки слишком быстро. Помимо опасности перейти за конечную точку титрования быстрое выливание нежелательно потому, что оно может привести и к большой ошибке от натекания. Раствор должен вытекать из бюретки по каплям, как при калибровании, обычно со скоростью, не превышающей 10 *мл* в минуту. Во время титрования кран регулируют левой рукой, а колбу или палочку для перемешивания держат в правой руке.

Титруемый раствор может быть в стакане или конической колбе. При пользовании стаканом жидкость надо всегда перемешивать стеклянной палочкой. Титрованный раствор из бюретки не должен собираться в отдельных местах титруемой жидкости; каждая капля реактива, попадая в стакан, должна быть сейчас же распределена по всей жидкости продолжительным осторожным перемешиванием. Кончик бюретки не должен находиться слишком высоко над стаканом — для того, чтобы падающие капли не разбрызгивали раствор.

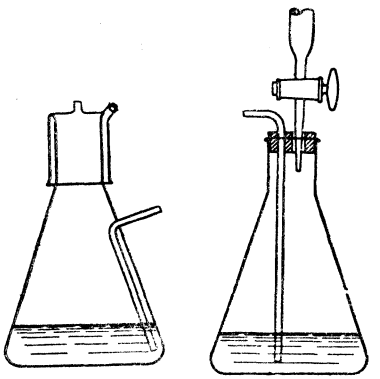


Рис. 110. Прибор для титрования в отсутствии кислорода или двуокиси углерода.

Лучше всего производить титрование в конических колбах. Палочка для перемешивания тогда не нужна. Жидкость хорошо перемешивается вращением колбы во время прибавления реактива, опасность потери от разбрызгивания очень мала и выделение газов во время титрования никогда не приводит к потерям. Конические колбы очень удобны, когда жидкость надо кипятить, а затем охлаждать после кипячения, защищая ее от доступа воздуха. Если, например, надо освободить раствор от $CO_2$, то его сначала кипятят в конической колбе с избытком кислоты, а затем охлаждают, вставив в колбу пробку с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью. Можно исключить проникание $CO_2$ в колбу и во время самого титрования, пропуская через нее струю чистого воздуха, не содержащего $CO_2$ (рис. 110). Подобным же образом можно производить титрование в отсутствие кислорода, пропуская через раствор инертный газ (азот или $CO_2$).

Если количество титрованного раствора, которое должно пойти на титрование, неизвестно даже приблизительно, можно применить следующий прием: отделить небольшую часть титруемого раствора, оттитровать затем главную его часть, не заботясь особенно о конечной точке, даже несколько ее перейти, прибавить сохраненную часть раствора и закончить титрование, осторожно доводя его до конечной точки. Таким путем можно часто сократить время работы. Отделенная часть титруемого

раствора должна составлять только несколько процентов всего его количества. Если, например, раствор пробы занимает объем в 50 *мл*, то можно взять отрезком стеклянной трубки 1 *мл* раствора и сохранить его в маленьком мерном цилиндре или какой-либо другой посуде с носиком. Когда главная масса жидкости будет оттитрована или слегка перетитрована, переносят количественно сохраненную порцию раствора в колбу для титрования, тщательно при этом обмывая водой мерный цилиндр и стеклянную трубку, после чего заканчивают титрование. Можно также пользоваться специальной колбой для титрования (рис. 111).

Вблизи конечной точки можно рекомендовать «расщепление» капель. Кран слегка поворачивают, чтобы вытекла только часть капли и осталась на кончике бюретки. Это очень небольшое количество жидкости (меньше капли) можно затем снять с помощью стеклянной палочки (если титрование производится в стакане) или прикасаясь концом бюретки к внутренней поверхности колбы (если титрование производится в последней). Затем колбу надо наклонить и тщательно взболтать жидкость, чтобы последняя маленькая капля титрованного раствора перемешалась со всей жидкостью. Вблизи конечной точки следует обмывать стенки колбы дестиллированной водой, особенно верхние ее части, где могут оказаться (хотя этого и не следовало бы) мелкие брызги реактива. Если при титровании наступает момент, когда нельзя сказать с уверенностью, достигнута конечная точка или нет, следует записать показание бюретки, прибавить еще одну каплю раствора и наблюдать, происходит ли заметное изменение в окраске титруемого раствора.

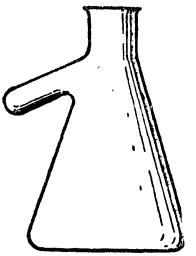


**Рис. 111. Колба для титрования. Часть титруемой жидкости можно поместить в боковую часть колбы.**

Титровать надо при достаточном освещении. Прямые лучи солнца слишком ярки и, кроме того, они могут вызвать нежелательные химические изменения в титруемом растворе или в растворе реактива (титрование нитратом серебра с адсорбционными индикаторами, некоторые иодометрические титрования). Лучше всего пользоваться достаточно сильным, но отраженным дневным светом. Искусственное освещение часто недопустимо, так как некоторые изменения цвета очень трудно различить при таком освещении. Во многих случаях с успехом можно пользоваться особыми «лампами дневного света», дающими большее количество коротковолновых лучей, чем обычные электрические лампочки, но и эти лампы все же не заменяют вполне солнечного света.

Титруемый раствор обычно рассматривают во время титрования на белом фоне; поэтому сосуд для титрования ставят на большой белый изразец, пластинку молочного стекла или (что почти также эффективно) на лист белой бумаги. На таком фоне

изменение окраски раствора видно очень отчетливо. В некоторых титрованиях, в которых конечная точка определяется появлением в растворе мути, лучше пользоваться темным фоном, например черной глянцевой бумагой.

Если изменение окраски в конечной точке происходит постепенно, рекомендуется применение сравнительного раствора (*так называемого «свидетеля»*). Этот раствор должен иметь примерно тот же объем и тот же состав, что и анализируемый раствор в конце титрования[1]. Количества индикатора, прибавленные в обоих случаях, должны быть также одинаковыми. Имея такой «свидетель» рядом с титруемым раствором, очень легко определить при титровании момент, когда окраска обоих растворов сравняется.

Когда титрование закончено, оставшийся в бюретке раствор надо вылить (но не обратно в склянку с запасным раствором), если только не производят несколько титрований подряд, без перерыва. После этого прополаскивают бюретку дестиллированной водой и покрывают ее перевернутой пробиркой для защиты от пыли. Нельзя оставлять титрованные растворы слишком долго в бюретках, особенно если эти растворы имеют щелочную реакцию.

**Температурные поправки.** Объем раствора и емкость стеклянной посуды меняются с изменением температуры; поэтому не следует забывать о необходимости введения соответствующих поправок. Точно 0,1000*N* при 20° раствор будет при 30° иметь концентрацию, равную 0,09975*N*. В большинстве случаев можно принять, что коэфициенты кубического расширения воды и разбавленных растворов (0,1*N* и слабее) одинаковы и в среднем равны 0,00025 (или 0,025%) на каждый градус Цельсия в пределах между 20 и 30°[2]. Расширение или сжатие стекла бюретки редко приходится принимать в расчет при обычной работе, так как отбрасывание этого фактора приводит к ошибке, равной только 0,0025% на 1° изменения температуры.

*Пример.* 0,1 граммэквивалента $AgNO_3$ растворили в воде и разбавили до 1 *л* при 25° в мерной колбе, которая была точно прокалибрована при 20°. Чему равна нормальность этого раствора при 25° и 20°?

*Отв.:*

$$\frac{0{,}10000}{1{,}0000 + (5 \cdot 0{,}000025)} = 0{,}09999N \text{ при } 25°,$$

$$\frac{0{,}10000}{1{,}00013 - (5 \cdot 0{,}00025)} = 0{,}10012N \text{ при } 20°.$$

[1] Так, например, при установке титра соляной кислоты по буре, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ с применением бромкрезолзеленого в качестве индикатора, „свидетель" приготовляют, растворяя в воде соответствующие количества NaCl, $H_3BO_3$ и индикатора.

[2] Так, например, чистая вода при 20, 25 и 30° имеет относительные объемы 1,0000; 1,0011 и 1,0025; относительные объемы 0,11 *M* раствора HCl при тех же температурах равны 1,0000; 1,0012 и 1,0026. Подобные же цифры дают растворы других веществ.

**Применение специальных бюреток и весовых бюреток**[1]. Измерение объема израсходованного на титрование раствора при пользовании обыкновенной бюреткой на 50 *мл* обычно производится с точностью, не превышающей $\pm$ 0,03 *мл*, что составляет примерно 0,1%, если на титрование пошло 30—40 *мл* титрованного раствора. Можно, следовательно, сказать, что, применяя обыкновенную бюретку, мы не должны ожидать результатов, лежащих ближе чем на 0,1% к теоретической цифре, если даже все остальные операции анализа происходят совершенно без ошибок. В тех случаях, когда требуется бо́льшая точность, надо применять более совершенные методы измерения. Есть два пути для осуществления этого требования. Во-первых, можно воспользоваться специальной бюреткой (рис. 112) с расширенной средней частью и узенькими трубками над ней и под ней. На верхней трубке имеется только одна черта — нулевая, нижняя трубка градуирована подобно обыкновенной бюретке на миллилитры и доли миллилитра. Расстояние между двумя делениями равно 0,01 *мл*, следовательно измерение может быть сделано (наглаз) с точностью до 0,001 *мл*. Объем градуированной части бюретки равен только 5—10 *мл* при общем объеме бюретки в 50 или 100 *мл*. Титрование этой бюреткой может производиться с точностью до 0,01%, поскольку дело касается измерения объема. При пользовании подобной бюреткой надо, конечно, брать такую навеску титруемого вещества, чтобы по окончании титрования мениск жидкости в бюретке оказался в ее градуированной части. Если приблизительное содержание определяемого компонента в анализируемом веществе неизвестно, то сначала приходится производить предварительное титрование из обыкновенной бюретки. При пользовании описанной специальной бюреткой надо быть очень осторожным, чтобы не ввести ошибок от натекания жидкости по стенкам бюретки после титрования и от изменения объема вследствие изменения температуры.

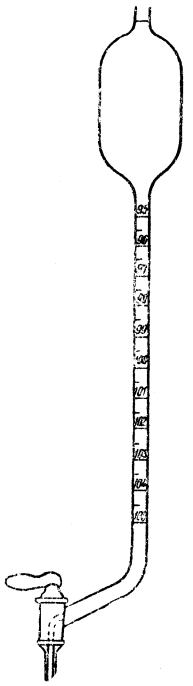


Рис. 112. Бюретка с расширением в верхней части.

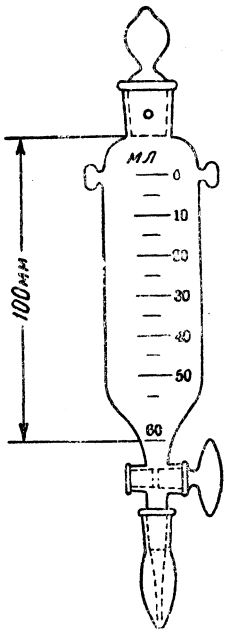



Рис. 113. Весовая бюретка[2].

Второй и значительно лучший метод точного определения количества титрованного раствора, израсходованного на титрование, основан на взвешивании раствора. Применяющуюся в этом случае бюретку называют весовой бюреткой (рис. 113). Она имеет объем в 50 или 100 *мл* и обычно грубо градуирована (по 5—10 *мл*). Бюретку взвешивают до и после титрования; разность показывает вес раствора, израсходованного на титро-

[1]* В техническом анализе широко применяют бюретки с постоянным уровнем, в которых уровень жидкости автоматически приводится к нулевой точке.*

[2] La Mer, Friedman, Ind. Eng. ch., Anal. Ed. **2**, 54 (1930).

вание. Титр раствора устанавливается также по весу: концентрация выражается в молях или эквивалентах, содержащихся в 1000 *г* раствора, а не в 1000 *мл*. Так как вес раствора, израсходованного на титрование, может быть определен с большой точностью, пользование весовой бюреткой приводит к очень точным результатам (поскольку это касается измерения количества титрованного раствора). Измерить объем 40 *мл* раствора (в обыкновенной бюретке) с точностью до 0,01 *мл* невозможно, в то время как отвесить раствор с точностью до 0,01 *г* чрезвычайно легко. Вполне возможно и достаточно производить взвешивание раствора с точностью до 1 *мг*. Это составит точность измерения в 0,002% при весе в 50 *г*. При *пользовании весовой бюреткой ошибки от натекания и от изменения температуры совершенно исключаются.*

Надо понять, что применение весовой бюретки и специальной объемной бюретки имеет значение только тогда, когда и все другие операции титрования могут быть произведены с такой же точностью, как и измерение объемов. Прежде всего, положение конечной точки надо определять с большой точностью, применяя индикатор с резкой точкой перехода, или каким-либо другим способом. Затем прибавление реактива вблизи конечной точки должно производиться очень маленькими каплями (частями капли). Если при титровании мы переходим за конечную точку на 0,01 *мл* вследствие невозможности прибавить меньший объем титрованного раствора, то отвешивание с точностью до 0,001 *г* будет совершенно излишним. Добавление очень малых количеств раствора, меньших чем 0,01 *мг*, чрезвычайно трудно; поэтому вблизи конечной точки часто приходится титровать особым способом: конечную точку в этих случаях умышленно слегка переходят и избыток затем оттитровывают обратно очень разбавленным раствором (например 0,001*N*) подходящего вещества. Можно также приостановить добавление титрованного раствора из весовой бюретки перед самой конечной точкой, а затем продолжать титрование раствором в десять раз более слабым. Измерение объема этого разбавленного раствора можно производить обыкновенной бюреткой.

## *ЗАДАЧИ*

1. Вода, налитая в мерную колбу до метки при 21,5°, весит 997,00 *г*. Какой объем ее при 20°; при 21,5°?
   *Отв.:* 1000,10 *мл* при 20°; 1000,14 *мл* при 21,5°.
2. Вода, налитая из пипетки, весит при 23° 49,90 *г*. Чему равна емкость пипетки?
   *Отв.:* 50,07 *мл* при 20°.
3. Раствор HCl имеет при 22° концентрацию, равную 0,10055*N*. Чему равна его нормальность при 28°?
   *Отв.:* 0,10040*N*.
4. Чему равна при 30° емкость колбы, которая при 20° вмещает 997,18 *г* воды, если кубический коэфициент расширения стекла равен 0,000015 на 1°C?
5. Какую массу имеет вода в правильно прокалиброванной литровой мерной колбе при 20°?
6. Сколько надо взять по весу воды при 25°, чтобы нанести метку на колбу, показывающую объем в 1 *л* при той же температуре?
7. Если надо прокалибровать мерную колбу при 20° с точностью 0,01%, какая максимальная ошибка допустима в определении температуры воды?
8. 5,8110 *г* NaCl были помещены в литровую мерную колбу, растворены в воде и полученный раствор был разбавлен водой до метки при 23°. При проверке мерной колбы было найдено, что ее черта соответствует 1000,48 *мл* при 20°. Чему равна молярная концентрация полученного раствора? Если взять пипеткой при 28° точно 50,00 *мл* этого раствора, то сколько граммов NaCl будет во взятой порции?
9. Сколько надо взять по весу жидкости, имеющей плотность 0,8986 при 20° и кубический коэфициент расширения 0,030 на 1° (при температурах, близких к 20°), чтобы она занимала в стеклянном сосуде при 25° объем в 500,0 *мл*?

# ОБЪЕМНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

## ГЛАВА XXXIV

## МЕТОДЫ АЦИДИМЕТРИИ И АЛКАЛИМЕТРИИ

### Титрованная соляная кислота

Сильные неорганические кислоты продаются в виде концентрированных растворов. Удельные веса растворов кислот и щелочей различных концентраций можно найти в справочниках [1]. Поэтому, если продажная кислота чистая, то, определив возможно точнее ее удельный вес, можно рассчитать затем ее концентрацию и приготовить титрованный раствор соответствующим разбавлением.

Титрованные растворы соляной кислоты пригодны для всех алкалиметрических титрований. Во многих лабораториях предпочитают пользоваться титрованными растворами $H_2SO_4$, особенно при титровании горячих жидкостей или в тех случаях, когда титруемый раствор надо затем кипятить некоторое время с избытком кислоты. Однако в большинстве этих случаев с таким же успехом можно применять и соляную кислоту. 0,1*N* раствор HCl можно кипятить в течение часа без потери малейших следов кислоты, если взамен испаряющейся воды все время подливать свежие ее порции до того же объема. Даже 0,5*N* соляную кислоту можно кипятить около 10 мин. без заметных потерь кислоты.

Для приготовления титрованных растворов соляной кислоты рекомендуют [2] пользование кислотой, имеющей постоянную точку кипения. При кипячении такой кислоты она выделяет пары, имеющие тот же состав, что и сама кислота. Концентрация этой кислоты зависит только от давления, при котором производилась ее перегонка. Для ее приготовления перегоняют концентрированную соляную кислоту уд. веса 1,18 со скоростью 3—4 *мл* в минуту [3]. Когда три четверти объема взятой кислоты будет перегнано и отброшено, начинают собирать в сухую колбу перегоняющуюся кислоту с постоянной точкой кипения. Лучше всего для перегонки брать 1 *л* (или более) кислоты уд. веса 1,18. Перегонку заканчивают, когда в дестилляционной колбе остается 50—60 *мл* жидкости. Барометрическое давление во время дестилляции отмечают с точностью до 1 *мм*. «Эквивалентный вес» полученной кислоты дан в табл. 59.

---

[1] И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, стр. 80, Л. 1932.

[2] G. Hulett, W. Bonner, J. Am. Ch. Soc. **31**, 399 (1900). См. также W. Bonner, A. Titus, там же **52**, 633 (1930); A. Titus, D. Smith, там же **63**, 3266 (1941).

[3] C. Foulk, M. Hollingsworth, J. Am. Ch. Soc. **45**, 1223, (1923).

Кислота с постоянной точкой кипения может сохраняться в склянке с притертой пробкой без изменения.

**Приготовление 1*N* раствора соляной кислоты.** Применяют два следующих метода.

а) Сухую коническую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную притертой стеклянной пробкой, взвешивают с точностью до 0,01 *г*. Затем в нее вводят такое (приблизительно) количество соляной кислоты с постоянной точкой кипения, какое требуется для получения 0,5 *л* 1*N* раствора (см. табл. 59), закрывают пробкой и снова взвешивают с точностью до 0,01 *г*. Прилив 100 *мл* воды, переносят содержимое колбы количественно в мерную колбу емкостью 500 *мл* и когда раствор примет комнатную температуру, разбавляют его до метки, закрывают пробкой и хорошо перемешивают. Полученный раствор переносят в сухую склянку с притертой пробкой и наклеивают на склянку этикетку с датой приготовления раствора и его нормальностью.

Таблица 59. *Состав соляной кислоты, имеющей постоянную точку кипения*

| Атмосферное давление во время перегонки *мм* рт. ст. | Концентрация соляной кислоты в граммах HCl на 100 *г* раствора (приведено к пустоте) | Вес дестиллата, содержащего точно моль HCl при взвешивании его в воздухе |
|---|---|---|
| 780 | 20,173 | 180,621 |
| 770 | 20,197 | 180,407 |
| 760 | 20,221 | 180,193 |
| 750 | 20,245 | 179,979 |
| 740 | 20,269 | 179,766 |
| 730 | 20,293 | 179 551 |

б) При отсутствии кислоты с постоянной точкой кипения можно пользоваться обыкновенной химически чистой соляной кислотой известного удельного веса. Отмерив в мерном цилиндре с возможно большей точностью требуемое количество концентрированной кислоты (12*N*), разбавляют его водой, как описано выше.

**Приготовление 0,1 *N* раствора соляной кислоты.** 0,1 *N* раствор HCl может быть приготовлен соответствующим разбавлением кислоты с постоянной точкой кипения или концентрированной кислоты. Можно также получить его из 1*N* кислоты, взяв пипеткой 2 порции последней по 50 *мл* каждая и разбавив их в мерной колбе до 1 *л*. Разбавленный раствор переносят затем в склянку с притертой стеклянной пробкой. Титр полученного раствора устанавливают, как описано ниже.

**Приготовление 0,01*N* раствора соляной кислоты.** 2 порции по 50 *мл* каждая 0,1*N* кислоты разбавляют в мерной колбе до 1 *л*.

## Установка титра 0,1 *N* раствора соляной кислоты. Карбонат натрия в качестве основного (исходного) вещества

**Приготовление безводного карбоната натрия.** Для приготовления безводного $Na_2CO_3$ может служить химически чистый $NaHCO_3$ (гидрокарбонат), который обычно бывает слегка загрязнен карбонатом натрия[1]. Около 10 *г* чи-

стого бикарбоната помещают в фарфоровый или, лучше, платиновый тигель и прижимают шпателем к стенкам тигля, чтобы получился ровный толстый слой. Затем тигель нагревают один час при 270—300° в воздушной бане (см. стр. 196) или, лучше, в электрической муфельной печи. Во время нагревания содержимое тигля изредка перемешивают. Охлаждение тигля производят в эксикаторе. При нагревании до 270—300° $NaHCO_3$ количественно переходит в $Na_2CO_3$. Если температура поднимается на много выше 300°, $Na_2CO_3$ может потерять часть $CO_2$.

На воздухе $Na_2CO_3$ поглощает влагу, превращаясь в моногидрат (стр. 140); поэтому безводную соль надо хранить в банке с хорошо притертой пробкой.

Вместо бикарбоната натрия можно для приготовления безводного $Na_2CO_3$ взять и обыкновенный $Na_2CO_3$ (химически чистый) и сушить его $^1/_2$—1 час при 270—300°.

Конечный продукт должен быть испытан на чистоту следующими методами.

*Хлориды.* Раствор 0,5 *г* карбоната натрия в 10 *мл* 2*N* азотной кислоты (не содержащей ионов $Cl^-$) должен или совсем не давать опалесценции с $AgNO_3$ или показывать очень слабую опалесценцию, не превышающую той, какую дают (при обработке $AgNO_3$) 10 *мл* 1*N* раствора $HNO_3$, в 1 *л* которого содержатся 5 *мг* хлорида натрия. Чувствительность пробы — 0,01% NaCl в $Na_2CO_3$.

*Сульфаты.* Раствор 0,5 *г* $Na_2CO_3$ в 10 *мл* 2*N* уксусной кислоты не должен давать мути или осадка сульфата бария при обработке его $Ba(NO_3)_2$ и стоянии в течение 15 мин. Чувствительность этой пробы — 0,01% $Na_2SO_4$.

*Калий.* Раствор 0,5 *г* карбоната натрия в 10 *мл* 2*N* уксусной кислоты не должен показывать после добавления к нему 1 *мл* раствора кобальтинитрита натрия (реактив де-Кониика), 10 *мл* спирта и стоянии в течение 5 мин. Чувствительность пробы — 0,04% $K_2CO_3$.

*Гидроокись натрия.* В колбу стекла пайрекс наливают 30 *мл* воды, кипятят 2 мин., прибавляют 2 *г* $Na_2CO_3$, снимают колбу с огня и вставляют в нее пробку с трубкой, наполненной натронной известью. Когда карбонат растворится, сейчас же к горячему раствору приливают 25 *мл* 20%-ного раствора $BaCl_2$, 2 капли 1%-ного раствора фенолфталеина и снова закрывают колбу пробкой с трубкой, наполненной натронной известью. По охлаждении должен получиться совершенно бесцветный раствор. Если он будет фенолфталеином слегка окрашен в розовый цвет, то на обесцвечивание его должно пойти не более 0,1 *мл* 0,01*N* раствора кислоты. Чувствительность пробы — 0,04% NaOH.

*Вода и бикарбонат натрия.* В платиновом тигле, снабженном платиновой крышкой, быстро отвешивают 10 *г* $Na_2CO_3$; затем прокаливают 1 час при 300°, охлаждают и снова быстро взвешивают. Потеря в весе не должна превышать 1 *мг*.

*Нерастворимые вещества.* Раствор 5 *г* $Na_2CO_3$ в 25 *мл* воды должен быть совершенно прозрачным.

**Ход установки титра.** Отвесив с точностью до 0,1 *мг* 0,2—0,25 *г* $Na_2CO_3$, переносят навеску в колбу из стекла пайрекс емкостью 250 *мл* и растворяют в 25 *мл* воды; затем прибавляют 1 каплю раствора фенолфталеина (стр. 464) и титруют до обесцвечивания 0,1*N* раствором HCl, титр которого желают установить. В этот момент $Na_2CO_3$ будет превращен в $NaHCO_3$ и, кроме того раствор будет содержать еще немного кислоты. Таким образом, прибавленное количество HCl будет составлять немного

[1] Очень чистый $NaHCO_3$ можно приготовить из $Na_2CO_3$, насыщая концентрированный раствор последнего $CO_2$; $NaHCO_3$ при этом выделяется в виде мелких кристаллов.

больше половины всего того количества ее, которое требуется для превращения карбоната натрия в $CO_2$ (см. рис. 83 и стр. 477, 574 и сл.):

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl,$$

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow H_2O + CO_2 + NaCl.$$

К бесцветному раствору добавляют несколько капель бромкрезолзеленого (см. ниже примечание 1) и продолжают титрование до начала перехода окраски индикатора из синей в зеленую. В этот момент раствор будет еще содержать следы $NaHCO_3$ и, кроме того, большое количество $CO_2$. Последнюю удаляют кипячением раствора в течение одной-двух минут. Во время кипячения окраска раствора переходит сначала снова в синюю, а потом в фиолетовую (смесь синей окраски бромкрезолзеленого и розовой окраски фенолфталеина). Охладив раствор до комнатной температуры, заканчивают титрование до перехода цвета раствора в зеленый. Весь процесс повторяют еще два раза с новыми навесками карбоната натрия. Вычисляют нормальность титрованного раствора HCl.

* Во многих руководствах предлагается прямое титрование карбоната натрия на холоду HCl с метилоранжевым в качестве индикатора. Метод основан на том, что интервал перехода окраски метилоранжевого лежит в кислой области и $H_2CO_3$, будучи очень слабой кислотой, с этим индикатором не показывает кислой реакции. В действительности метод этот для 0,1*N* растворов не вполне точен [1]. К концу титрования получается раствор NaCl, насыщенный $CO_2$. Этот раствор несколько изменяет цвет метилоранжевого в кислую сторону. Если поэтому титровать до той окраски метилоранжевого, какую он имеет в чистой воде, то титрование будет приостановлено слишком рано. Ошибка невелика, но все же с ней приходится считаться. Можно приготовить «свидетель» — раствор, содержащий столько же индикатора и NaCl, сколько получится в титруемой жидкости в точке эквивалентности и насыщенный $CO_2$ — и титровать анализируемый раствор, пока он не примет окраску, совпадающую с окраской этого «свидетеля». Так получаются правильные результаты, но в таком виде этот метод значительно усложняется и вряд ли имеет преимущества перед методом, предлагаемым авторами. *

Примечания. 1. Вместо бромкрезолзеленого можно применять индикаторы: метилжелтый, метилоранжевый, смесь метилоранжевого с индигокармином (стр. 467) и бромфенолсиний. При применении первых трех индикаторов раствор после кипячения и перед конечным титрованием надо охлаждать до комнатной температуры.

2. Перед самой точкой эквивалентности раствор становится пересыщенным $CO_2$. Это объясняет, почему первое изменение цвета, когда титрование производится при комнатной температуре, наступает несколько раньше времени. Если после достижения первого изменения цвета раствор прокипя-

[1] * См. ниже примечание 5. *

тить, то избыток $CO_2$ улетучится и потом можно будет получить резкую точку конца титрования. Поправку на индикатор находят, титруя соляной кислотой раствор хлорида натрия, содержащий, примерно, такие же количества воды, соли и индикатора, какие имеются в испытуемом растворе в конце титрования. Соляную кислоту в глухом опыте добавляют до тех пор, пока в конце титрования окраски контрольного раствора и анализируемого не сравняются.

3. Поправка на индикатор равна нулю при применении в качестве индикатора фенолкрасного, бромтимолсинего или метилкрасного. Титровать в этом случае надо при температуре кипения и HCl добавлять, пока «кислый» цвет индикатора не станет сохраняться при продолжении кипячения. Этот ход работы рекомендуется при установке титра 0,01*N* и более разбавленных растворов. Предварительным опытом можно определить приблизительно требуемое количество кислоты, затем при установке титра прилить немножко меньше титрованного раствора, чем нужно для достижения конечной точки, прокипятить пять минут и закончить титрование, как описано выше. Еще проще отделить небольшую порцию титруемой жидкости, оттитровать главную часть раствора, затем добавить сохраненную порцию и закончить титрование (см. стр. 558).

4. Можно применять любой из индикаторов, интервал перехода окраски которого лежит между интервалами метилоранжевого и фенолфталеина, если сначала прибавить небольшой избыток HCl, прокипятить раствор пять минут или нагреть его полчаса на водяной бане для удаления $CO_2$ и затем обратно оттитровать избыток кислоты 0,01*N* раствором NaOH.

5. При установке титра 0,5*N* или более концентрированной кислоты с применением метилоранжевого, метилжелтого, или бромфенолсинего в качестве индикаторов титрование можно проводить при комнатной температуре прямо до конечной точки. Последняя достигается, когда цвет раствора станет оранжево-красным (или желтовато-пурпурным в случае применения бромфенолсинего). Вблизи конечной точки рекомендуют сильно взбалтывать раствор, чтобы удалить ту $CO_2$, которая находится в растворе в пересыщенном состоянии.

6. Установку титра соляной кислоты можно произвести весовым путем, осаждая ее в виде AgCl. Это один из наиболее точных методов установки титра этой кислоты, если вес осаждаемого хлорида серебра достаточно велик, чтобы ошибкой взвешивания можно было пренебречь.

**Другие исходные вещества.** Для установки титра сильных кислот можно пользоваться многими другими исходными веществами взамен карбоната натрия [1].

*Бура* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Тетраборат натрия, содержащий 10 молекул кристаллизационной воды, получается в чистом виде двукратной перекристаллизацией хорошего препарата этой соли из водного раствора и высушиванием до постоянного веса над расплывающимся NaBr.

Хранить буру надо в банках с хорошо притертыми пробками, так как иначе она может потерять часть кристаллизационной воды и превратиться в пентагидрат. Преимуществом буры является ее большой эквивалентный вес (190,71; эквивалентный вес $Na_2CO_3$ равен 52,98) и то обстоятельство, что установку титра по буре можно производить при комнатной температуре с метилкрасным в качестве индикатора.

---

[1] * Подробное описание приготовления и проверки этих веществ на чистоту приведено в книге И. Кольтгофа, Объемный анализ, т. II, Л. 1932.*

Поправка на индикатор ничтожно мала. Следует рекомендовать применение этой соли в качестве исходного вещества при установке титра кислот.

*Оксалат натрия* $Na_2C_2O_4$. Эта соль была предложена как идеальное первичное исходное вещество [1]. Ее можно легко получить в чистом виде и, нагревая при соответствующей температуре, превратить в $Na_2CO_3$, который и служит для установки титра кислот:

$$Na_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO.$$

Оксалат натрия — прекрасное основное вещество для установки титра перманганата (стр. 610).

*Бикарбонат калия* $KHCO_3$. Это вещество можно получить в чистом виде, перекристаллизовывая его из водных растворов в присутствии $CO_2$ или осаждая спиртом. Эквивалентный вес этой соли почти в два раз превышает эквивалентный вес $Na_2CO_3$.

*Кальцит, карбонат кальция (исландский шпат).* Кальцит, даже в форме исландского шпата, не достаточно чист, чтобы можно было оправдать применение его в качестве исходного вещества. Кроме того, при установке титра по $CaCO_3$ надо прибавить избыток кислоты для полного растворения карбоната, и обратное титрование, таким образом, неизбежно, что не может не отразиться на точности установки титра.

*Битартрат калия.* При прокаливании это вещество превращается в карбонат калия, который и служит для установки титра кислот.

*Иодат калия.* $KJO_3$ может быть применен непосредственно для установки титра кислот по уравнению

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \longrightarrow 3J_2 + 3H_2O. \qquad (1)$$

К раствору отвешенного количества $KJO_3$ прибавляют избыток нейтрального KJ и $Na_2S_2O_3$. При добавлении соляной кислоты к полученному раствору ионы водорода будут удаляться по уравнению (1) с образованием свободного иода, который, в свою очередь, вступает в реакцию с $Na_2S_2O_3$ по уравнению (2)

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaJ. \qquad (2)$$

Пока в растворе имеется $KJO_3$, жидкость будет оставаться нейтральной и бесцветной. Когда весь $KJO_3$ будет таким образом оттитрован, лишняя капля HCl вызовет кислую реакцию раствора, которую можно обнаружить по изменению окраски индикатора: метилоранжевого, метилжелтого, бромкрезолзеленого и т. п.

*Окись ртути* HgO. Окись ртути имеет большой эквивалентный вес и может долго сохраняться без изменения. Она не содержит кристаллизационной воды и не гигроскопична. Титр растворов кислот может устанавливаться по этому веществу с фенолфталеином или метилжелтым в качестве индикаторов. Применение этого реактива основано на том, что окись ртути растворяется в растворе KJ с образованием комплексного соединения $K_2HgJ_4$ и KOH:

$$HgO + 4KJ + H_2O \longrightarrow K_2HgJ_4 + 2KOH$$

$$(\text{или } HgO + 4J^- + H_2O \longrightarrow HgJ_4^{2-} + 2OH^-.)$$

Полученный бесцветный раствор титруют кислотой с применением индикатора, интервал перехода окраски которого лежит между pH = 8 и pH = 4. Вместо KJ можно пользоваться большим количеством бромида калия или тиосульфата натрия.

---

[1] S. Sörensen, Z. anal. Ch. **36**, 639 (1897); **42**, 333, 512 (1903); 44, 156 (1905); **45**, 217 (1906).

## Приготовление титрованного раствора щелочи

Для приготовления титрованного раствора щелочи пользуются едким натром, едким кали и гидроокисью бария; чаще всего применяют NaOH. Продажные сорта едкого натра, даже чистого для анализа и химически чистого, содержат небольшие количества сульфата, хлорида и кремнекислоты; кроме того, в них всегда в разном количестве содержатся вода и карбонат. Поэтому титрованный раствор этой щелочи нельзя приготовить простым растворением точно отвешенного количества в определенном объеме воды. Кроме того, часто желательно иметь титрованный раствор щелочи, не содержащий карбонатов. Если для приготовления титрованного раствора щелочи служит $Ba(OH)_2$, то образующийся в ней карбонат не приходится удалять особым реактивом, так как $BaCO_3$ нерастворим в растворе гидроокиси бария. При приготовлении титрованного раствора в этом случае дают осадку $BaCO_3$ осесть на дно и сифоном отбирают сверху прозрачную жидкость в условиях защиты ее от углекислоты воздуха.

Для приготовления раствора NaOH, не содержащего карбоната, применяют различные методы. Для некоторых целей (например, в физико-химических исследованиях) требуются растворы щелочи, совершенно свободные от примесей; такие растворы приготовляют, превращая металлический натрий в NaOH. (Осторожно! Взрывает!). В продаже имеются NaOH и KOH, очищенные обработкой спиртом; они имеют вид маленьких шариков или таблеток и не содержат заметных количеств примесей, за исключением очень небольших количеств воды и $Na_2CO_3$. Растворы, получаемые из этих очищенных препаратов, могут служить непосредственно для многих аналитических целей.

Растворы NaOH можно освободить от карбоната, прибавляя к ним избыток $BaCl_2$ или $SrCl_2$. Получающийся раствор будет содержать в себе ионы бария или стронция; поэтому вместо такой очистки можно во многих случаях просто заменить раствор NaOH раствором $Ba(OH)_2$. Вообще следует предпочесть растворы NaOH, так как ионы $Ba^{2+}$ при титровании могут дать осадки, захватывающие с собой (соосаждение) $Ba(OH)_2$ (например при титровании серной кислоты).

Для приготовления не содержащего иона $CO_3^{2-}$ раствора едкого натра часто пользуются тем, что $Na_2CO_3$ нерастворим в концентрированном растворе NaOH.

**Приготовление концентрированного раствора едкого натра, не содержащего карбоната.** 50 *г* чистого едкого натра помещают в колбу из стекла пайрекс и растворяют в 50 *мл* воды. Когда вся щелочь растворится, останется $Na_2CO_3$ в виде суспензии, очень медленно оседающей на дно. Поэтому полученный раствор фильтруют через тигель Гуча или стеклянный фильтрующий тигель в условиях, не допускающих загрязнения раствора углекислотой воздуха. Если в лаборатории имеется центрифуга, можно

получить прозрачный, не содержащий карбонатов раствор центрифугированием в течение короткого времени. Концентрированный, свободный от карбоната, раствор NaOH можно сохранять в склянках, покрытых внутри слоем парафина или церезина.

Описанный метод не может быть применен для приготовления свободного от карбоната раствора KOH, так как $K_2CO_3$ заметно растворим в концентрированном растворе KOH. В этом случае для получения раствора щелочи, практически не содержащего карбоната калия можно применить известковый метод [1].

**Приготовление титрованных растворов едкого натра.** *Вода для разбавления.* Вода, которую применяют для разбавления концентрированного раствора, не должна содержать избытка $CO_2$. Обыкновенная дестиллированная вода часто бывает пересыщенной $CO_2$. Избыток последней может быть удален или кипячением воды в течение нескольких минут с последующим охлаждением или пропусканием через воду в течение нескольких часов воздуха, промытого кислотой и водой. Вода, находящаяся в равновесии с воздухом, содержит в себе $CO_2$ в концентрации, равной $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *M*. Если 0,01 *N* раствор NaOH приготовляется разбавлением 0,1 *N* свободного от карбоната раствора NaOH такой «равновесной» водой, то вводимое количество $CO_2$ дает примесь карбоната, составляющую только 0,3%.

Испытание воды на присутствие в ней избытка $CO_2$ производят следующим образом, 500 *мл* воды обрабатывают 5 каплями 1%-ного раствора фенолфталеина и приливают 0,1 *N* раствор NaOH; на титрование до розового окрашивания должно пойти не более 0,3 *мл*.

*Хранение титрованного раствора щелочи.* Растворы сильных щелочей поглощают $CO_2$ из воздуха. Если растворы гидроокисей щелочных металлов выставить на воздух, они быстро загрязняются карбонатами; раствор $Ba(OH)_2$ становится в этом случае мутным вследствие образования нерастворимого карбоната бария. Кратковременное пребывание раствора едкой щелочи на воздухе не приносит большого вреда, по крайней мере в тех случаях, когда температура раствора не сильно отличается от температуры окружающего воздуха. Поэтому, когда раствор NaOH быстро переливается в бюретку, загрязнением его $CO_2$ можно пренебречь. Но в самой бюретке раствор должен быть защищен от воздуха пробкой с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью.

В общем, можно рекомендовать соединять бюретки со склянками, содержащими запасные растворы щелочей, таким способом, который совершенно исключал бы возможность загрязнения растворов двуокисью углерода. Для постоянных установок в промышленных лабораториях очень удобно приспособление, показанное на рис. 114.

Проверку раствора NaOH на содержание в нем карбоната производят следующим образом. Наливают этот раствор в пробирку так, чтобы уровень жидкости не доходил на 2 *см* до края пробирки, прибавляют 1 *мл* 0,5*N* рас-

[1] I. Kolthoff, Z. anal. Ch. **61**, 48 (1922).

твора $BaCl_2$, сейчас же закрывают пробирку пробкой и взбалтывают раствор: муть не должна появляться. Эту пробу надо производить регулярно, через известные промежутки времени.

Когда концентрированные щелочные растворы хранятся в посуде из обыкновенного стекла, они скоро загрязняются силикатами, выщелоченными ими из стекла. В растворах $Ba(OH)_2$ появляется большой осадок, так как силикат бария нерастворим. Поэтому все титрованные растворы щелочей надо всегда хранить в парафинированной изнутри посуде.

**Приготовление приблизительно 1 *N* раствора едкого натра.** В конической колбе емкостью 100 *мл* отвешивают примерно 10 *г* концентрированного свободного от карбоната раствора NaOH (см. выше), переносят затем этот раствор в мерную колбу емкостью 500 *мл*, разбавляют до метки «равновесной» дестиллированной водой (см. выше) и хорошо перемешивают. Полученный раствор переливают в чистую склянку с резиновой пробкой и наклеивают на склянку этикетку. Во все время этой операции раствор не должен соприкасаться с воздухом дольше, чем это действительно необходимо.

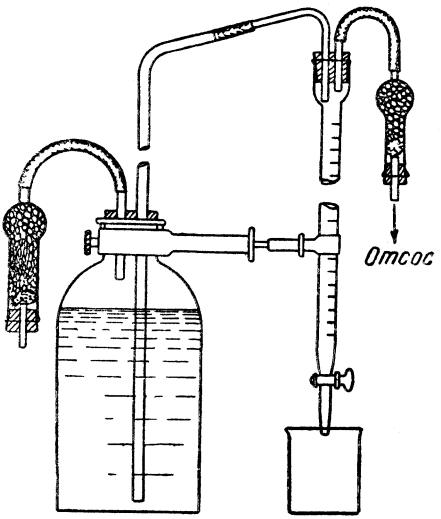


Рис. 114. Приспособление для защиты титрованного раствора щелочи от $CO_2$

**Приготовление приблизительно 0,1 *N* раствора едкого натра.** Отбирают пипеткой две порции по 50 *мл* приблизительно 1 *N* раствора NaOH, переносят их в литровую мерную колбу и разбавляют такой же освобожденной от $CO_2$ водой до метки. Разбавленный раствор после перемешивания переливают в сухую склянку и сохраняют, плотно закупорив склянку резиновой пробкой. Установка титра этого раствора описана ниже.

**Приготовление приблизительно 0,01*N* раствора едкого натра.** Отбирают пипеткой 50 *мл* 0,1*N* раствора и разбавляют их в мерной колбе емкостью 500 *мл* до метки водой, освобожденной от $CO_2$.

### Установка титра 0,1*N* раствора едкого натра. Бифталат калия $C_6H_4(COOH)COOK$ в качестве основного (исходного) вещества

Обычный реактив очищают перекристаллизацией сначала из водного раствора с добавлением карбоната калия для уверенности в отсутствии свободной фталевой кислоты, а потом из чистого водного раствора. Кристаллизацию соли надо производить

при температуре выше 30°. Выделенные кристаллы отделяют от маточного раствора, промывают и высушивают при 125°. Соль не гигроскопична и сохраняется без изменения.

**Ход установки титра.** Отвешивают с точностью до 0,1 *мг* три порции бифталата калия по 0,8—0,9 *г* каждая, переносят их в конические колбы из стекла пайрекс емкостью 250 *мл* и растворяют каждую в 25 *мл* свободной от $CO_2$ воды. Каждый из полученных растворов титруют щелочью, титр которой хотят установить, с применением фенолфталеина или тимолсинего в качестве индикатора. Если титрованный раствор щелочи не содержит карбоната, то точка перехода окраски индикатора получается очень резкой и сохраняющейся в течение по крайней мере 5 мин. Затем вычисляют титр (нормальность) раствора.

**Другие исходные вещества.** *Бензойная кислота* $C_6H_5COOH$. Бензойная кислота — очень объемистое вещество, содержащее гигроскопическую воду. Ее поэтому плавят, нагревая до 130—140°, и выливают расплавленную массу в платиновую чашку; по охлаждении лепешку сплава растирают в порошок в агатовой ступке. Бензойная кислота мало растворима в воде, но очень хорошо растворяется в спирте. Навеску бензойной кислоты растворяют в 20 *мл* спирта, предварительно нейтрализованного щелочью по фенолфталеину. Полученный спиртовый раствор титруют раствором щелочи, титр которой хотят установить, пользуясь тем же индикатором.

*Кристаллическая щавелевая кислота* $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$. Чистую продажную щавелевую кислоту перекристаллизовывают, растворяя 500 *г* ее в равном количестве кипящем 3—4 *N* растворе HCl, фильтруя и охлаждая фильтрат при перемешивании. Таким образом удаляют кальций. Полученную кристаллическую муку переносят в воронку Бюхнера с стеклянной фильтрующей пластинкой, отсасывают маточный раствор и промывают кристаллы несколько раз разбавленной HCl. Затем перекристаллизовывают их еще несколько раз из водного раствора, пока они не освободятся совершенно от ионов $Cl^-$. Конечный продукт совершенно чист, но он может содержать до 0,2% окклюдированной воды. Для удаления этой воды кристаллы обезвоживают в эксикаторе над $H_2SO_4$ при 60°. В этих условиях щавелевая кислота теряет всю кристаллизационную воду, кристаллы распадаются в очень тонкий порошок и в результате улетучивается также и вода вакуол (окклюдированная). Затем этот тонкий порошок снова превращают в дигидрат щавелевой кислоты $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, выставляя на воздух или выдерживая в эксикаторе над расплывающимся NaBr до получения постоянного веса. Таким способом получают препарат щавелевой кислоты, содержащий не более 0,01% гигроскопической влаги и устойчивый при относительных влажностях воздуха от 5 до 95%. Около 0,25 *г* этого продукта растворяют в воде, освобожденной от $CO_2$, и титруют раствором, титр которого хотят установить, применяя фенолфталеин или тимолсиний в качестве индикатора.

*Биюдат калия* $KH(JO_3)_2$. Биюдат калия в качестве исходного вещества для установки титров имеет ряд преимуществ. Поскольку иодноватая кислота — сильная кислота, установку титра можно производить с любым индикатором, изменяющим цвет при pH от 4 до 10. Биюдат калия имеет большой эквивалентный вес. Эта соль безводна, не гигроскопична и сохраняется без изменений.

*Битартрат калия* COOH · CHOH · CHOH · COOK. Битартрат калия мало растворим в холодной воде, но в горячей воде легко растворяется. Навеску чистой соли растворяют в горячей воде и титруют титрованной щелочью (индикатор — фенолфталеин).

*Гидразин-сульфат* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Это — безводное вещество, которое можно получить в чистом виде перекристаллизацией из водного раствора и высушиванием при 150°. При установке титра индикатором служит метилкрасный

$$2N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow (N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

### Упражнения

Отбирают по 25 *мл* титрованной 1*N*, 0,1*N* и 0,01*N* HCl и титруют их соответственно титрованными 1*N*, 0,1*N* и 0,01*N* растворами NaOH, применяя метилоранжевый (или метилжелтый, бромфенолсиний), метилкрасный, фенолкрасный (или бромтимолсиний) и фенолфталеин (или тимолсиний) в качестве индикаторов. Затем те же титрования производят в обратном порядке, приливая кислоту к щелочи. Результаты титрований записывают в форме следующих таблиц:

*Титрование кислоты раствором щелочи*

| Индикатор | Цвет в конечной точке титрования | Израсходовано *мл* 1 *N* раствора щелочи | Число *мл* той же щелочи, которое должно было пойти на титрование по расчету | Израсходовано *мл* 0,1 *N* раствора щелочи | Число *мл* той же щелочи, которое должно было пойти на титрование по расчету | Израсходовано *мл* 0,01 *N* раствора щелочи | Число *мл* той же щелочи, которое должно было пойти на титрование по расчету |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Метилоранжевый | | | | | | | |
| Метилкрасный . . | | | | | | | |
| Фенолкрасный . . | | | | | | | |
| Фенолфталеин . . | | | | | | | |

*Титрование щелочи раствором кислоты*

| Индикатор | Цвет в конечной точке титрования | Израсходовано *мл* 1*N* раствора щелочи | Число *мл* той же кислоты, которое должно было пойти на титрование по расчету | Израсходовано *мл* 0,1*N* раствора кислоты | Число *мл* той же кислоты, которое должно было пойти на титрование по расчету | Израсходовано *мл* 0,0*N* раствора кислоты | Число *мл* той же кислоты, которое должно было пойти на титрование по расчету |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Метилоранжевый | | | | | | | |
| Метилкрасный . . | | | | | | | |
| Фенолкрасный . . | | | | | | | |
| Фенолфталеин . . | | | | | | | |

1. Титры кислоты и щелочи установлены независимо друг от друга. Должно ли количество щелочи, израсходованное на титрование 25 *мл* кислоты, точно совпадать с вычисленным по титрам обоих растворов?

2. Объясните результаты, полученные, когда израсходованные количества реактивов не совпадают с вычисленными.

Отметьте избыток кислоты или щелочи в растворе в конце титрования и рассчитайте поправку на индикатор (см. табл. 48, стр. 464).

Если щелочной раствор титруют кислотой, то первый в течение некоторого времени будет находиться в соприкосновении с воздухом и, следовательно, поглотит немного $CO_2$. Объясните, какое влияние образовавшийся карбонат должен оказать на результаты титрования, получаемые с различными индикаторами.

## Титрование слабой кислоты

**Определение концентрации ледяной уксусной кислоты.** В предварительно взвешенную сухую коническую колбочку с притертой пробкой емкостью 50 *мл* помещают 2—2,5 *г* ледяной уксусной кислоты и снова точно взвешивают; при введении кислоты в колбу надо не прикоснуться ею к горлышку колбы. Определив вес кислоты, приливают 20—30 *мл* воды, количественно переносят полученный раствор в мерную колбу емкостью 500 *мл* и разбавляют до метки водой, из которой предварительно удаляют избыток $CO_2$. После тщательного перемешивания отбирают порции кислоты по 25 *мл* и титруют их 0,1 *N* щелочью, применяя следующие индикаторы: метилоранжевый, метилкрасный, фенолкрасный и фенолфталеин.

1. Какой из индикаторов резко изменяет цвет в конце титрования?
2. Объясните, почему неподходящие индикаторы показывают нечеткое изменение цвета, и покажите, какой величины могут быть ошибки при применении различных индикаторов.
3. Вычислите содержание уксусной кислоты в титруемой пробе.
4. Сколько эквивалентов кислоты содержится в 1 *г* пробы и сколько их содержится в 1 *мл* пробы, если плотность кислоты равна 1,05?

## Определение бикарбоната натрия и карбоната натрия в их смеси

**Метод 1.** Этот метод специально рекомендуют для случаев, когда проба содержит малые количества бикарбоната и относительно большие количества карбоната. Сначала в навеске пробы определяется общая щелочность титрованием ее титрованным раствором кислоты с метилоранжевым, метилжелтым, бромфенолсиним или бромкрезолзеленым в качестве индикатора (см. установку титра кислоты по $Na_2CO_3$):

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2,$$
$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2.$$

Затем определяют содержание бикарбоната, приливая к раствору пробы титрованный раствор щелочи в избытке по сравнению с тем, что требуется для превращения бикарбоната в карбонат. После этого весь карбонат удаляют из раствора прибавлением достаточно большого количества $BaCl_2$ и, наконец, оттитровывают обратно избыток щелочи, не отделяя осадка карбоната бария.

Индикатором служит фенолфталеин:

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O,$$

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow BaCO_3 + 2NaCl.$$

$BaCO_3$, будучи солью сильного основания и очень слабой кислоты, сильно гидролизуется в растворе, но растворимость его очень мала, и, кроме того, она еще понижена присутствием избытка соли бария. Суспензия $BaCO_3$ в растворе, содержащем $BaCl_2$, имеет поэтому нейтральную реакцию по фенолфталеину, так как концентрация ионов $CO_3^{2-}$ в растворе, а следовательно и образующихся при гидролизе ионов $OH^-$, ничтожно мала. Изменение окраски фенолфталеина от красного к бесцветному на белом фоне суспензии заметно очень отчетливо.

По количеству кислоты, израсходованному при определении общей щелочности, и количеству NaOH, потребовавшемуся на превращение бикарбонатов в карбонат, можно рассчитать содержание карбоната и бикарбоната в пробе.

*Ход анализа.* Взяв навеску от 1,5 до 2 *г* пробы переносят ее в коническую колбу емкостью 250 *мл*, растворяют в воде, разбавляют до метки водой, освобожденной от $CO_2$, и тщательно перемешивают.

Определение общей щелочности. Отобрав из колбы пипеткой 25,00 *мл* раствора, титруют их 0,1 *N* раствором кислоты, применяя в качестве индикатора метилжелтый (или любой другой индикатор, изменяющий свой цвет при pH $\approx$ 4). Конечная точка достигается, когда цвет индикатора переходит в оранжево-красный. Более резкая точка перехода получается при пользовании смешанным индикатором: метилоранжевый + + индигокармин (стр. 467); конечная точка достигается, когда цвет этого индикатора переходит из нейтрального серого в фиолетовый. Более точный метод определения конечной точки описан при установке титра кислоты (см. стр. 564).

Определение содержания бикарбоната. Отобрав пипеткой из мерной колбы 25,00 *мл* раствора, переносят их в колбу, прибавляют 25,00 *мл* 0,1 *N* раствора NaOH, приливают немедленно 10 *мл* 10%-ного раствора хлорида бария и 2 капли фенолфталеина (или тимолсинего). Полученную суспензию сейчас же оттитровывают обратно 0,1 *N* соляной кислотой. Конечная точка достигается, когда цвет раствора переходит от розового к бесцветному (или в случае применения тимолсинего, от голубоватого к желтому). В точно таких же условиях проводят глухой опыт с 25,00 *мл* титрованного раствора щелочи, 25 *мл* воды и 10 *мл* раствора $BaCl_2$. Разность между количествами титрованного раствора кислоты, израсходованными в глухом опыте и при анализе пробы, соответствует содержанию бикарбоната в растворе.

Примечания. 1. Описанный выше метод очень удобен для определения содержания карбоната в продажных едких щелочах. В этом случае

(метилжелтый в качестве индикатора), а затем определяют содержание одной щелочи, удалив карбонат осаждением его хлоридом бария. Этот метод используют также для испытания чистого карбоната натрия на присутствие в нем NaOH и $NaHCO_3$ (стр. 565).

2. Описанный метод часто применяется для определения бикарбонатов и карбонатов в воде паровых котлов. В этих случаях находят слишком много бикарбонатов, так как определению мешают сульфаты, всегда присутствующие в такой воде. Если $BaSO_4$ осаждают из раствора, содержащего избыток ионов $OH^-$, то часть последних соосаждается с осадком и в результате получаются слишком высокие результаты для бикарбонатов. Если содержание сульфата в пробе известно, можно в глухом опыте ввести в раствор такое же количество сульфата и провести определение в тех же условиях; тогда результаты получатся более близкими к истинным.

3. $CO_2$ в свободном состоянии или связанную в виде бикарбоната или карбоната определяют выделением ее из кислого раствора и поглощением избытком титрованного раствора гидроокиси бария или титрованного раствора NaOH, содержащего достаточное количество хлорида бария. Поглощение $CO_2$ щелочным раствором происходит довольно медленно и часть газа может поэтому пройти сквозь поглотительный раствор, если последний находится только в одной склянке. Надо пропускать газ через несколько последовательно расположенных склянок, содержащих титрованный раствор щелочи, или, еще лучше, применять замкнутую систему, в которой газ несколько раз проходит через ту же склянку с титрованным раствором щелочи и солью бария.

4. Щелочноземельные металлы образуют мало растворимые карбонаты. Их можно поэтому определить, обработав нейтральный раствор их солей избытком титрованного раствора $Na_2CO_3$, отфильтровав осадок и определив избыток карбоната в аликвотной части фильтрата обратным титрованием раствором кислоты с метилжелтым в качестве индикатора. Определение этих металлов может быть сделано также и следующим образом: осадив Ca, Sr или Ba избытком раствора $Na_2CO_3$ (любой концентрации), отфильтровывают осадок, промывают его 50%-ным спиртом, растворяют в титрованном растворе кислоты и обратно оттитровывают избыток последней титрованным раствором щелочи.

**Метод 2.** При обсуждении кривой нейтрализации угольной кислоты (см. табл. 51, стр. 478 и рис. 82, стр. 477) было показано, что раствор $NaHCO_3$ имеет pH, равный 8,35, и что вблизи этой точки pH изменяется сравнительно медленно при добавлении карбоната натрия или $CO_2$. Поэтому, если $Na_2CO_3$ титровать (до образования бикарбоната) кислотой:

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl,$$

то нельзя подобрать индикатор, который отчетливо показывал бы резкую точку конца титрования.

Для получения правильных результатов титрование надо продолжать, пока pH раствора не достигнет величины 8,35. Это может быть сделано с применением фенолфталеина или тимолсинего в качестве индикатора при условии пользования свидетелем — раствором $NaHCO_3$, имеющим тот же объем и ту же концентрацию, какие имеет анализируемый раствор в конце титрования, и содержащим такое же количество индикатора. Титрование заканчивают, когда цвет титруемого раствора совпадает с цветом свидетеля. Еще проще пользоваться смешанным

индикатором. Для этой цели была предложена смесь 6 частей тимолсинего и 1 части крезолкрасного [1]. Эта смесь в растворе карбоната имеет пурпуровый цвет, вблизи точки эквивалентности она становится синей. При титровании кислоту добавляют медленно, пока раствор не станет розовым — это и есть конечная точка. При дальнейшем прибавлении кислоты цвет раствора переходит в оранжево-желтый. Конечную точку титрования находят, таким образом, с точностью до 0,5% без «свидетеля».

Этот второй метод не так точен, как первый, особенно, когда проба содержит большой избыток бикарбоната натрия.

*Ход анализа.* Определение общей щелочности (суммы карбоната и бикарбоната) производится так же, как и в методе 1.

Определение содержания карбоната. Отобрав пипеткой из мерной колбы 25,00 *мл* раствора (см. определение общей щелочности), прибавляют несколько капель смешанного индикатора (см. выше) и титруют 0,1 *N* кислотой, пока цвет раствора не перейдет из синего в розовый.

Примечания. 1. Свободную $CO_2$, встречающуюся в большинстве природных вод и часто в дестиллированной воде, можно титровать как одноосновную кислоту:

$$H_2CO_3 + NaOH \longrightarrow NaHCO_3 + H_2O$$

с применением указанного выше смешанного индикатора или фенолфталеина или тимолсинего. При таком титровании всегда отмечают, что цвет индикатора показывает щелочную реакцию раньше достижения конечной точки. Объясняется это тем, что большая часть $CO_2$ находится в воде в свободном состоянии и только очень небольшая часть (менее 1%) связана с водой в $H_2CO_3$:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3.$$

$H_2CO_3$ сейчас же вступает в реакцию со щелочью. Равновесие, таким образом, нарушается, и новая порция $CO_2$ превращается в $H_2CO_3$, в виде которой она реагирует со щелочью. Этот процесс происходит относительно медленно. Поэтому при титровании $CO_2$ титрованным раствором щелочи с фенолфталеином в качестве индикатора цвет раствора становится розовым в самом начале титрования, когда большая часть $CO_2$ еще находится в растворе в свободном состоянии. Через 1/2—1 мин. розовая окраска исчезает. Это явление повторяется, пока вся $CO_2$ не превратится в бикарбонат. Титрование можно считать законченным, когда щелочной цвет индикатора сохраняется по крайней мере 5 мин.

Во время такого титрования часть $CO_2$ всегда может улетучиться; поэтому сначала производят предварительное титрование. Определив (примерно) требуемое количество NaOH, при втором титровании почти все это количество приливают сразу и только потом титруют по каплям до конечной точки.

2. Описанным в примечании 1 методом можно определить $CO_2$ в присутствии бикарбоната, а последний можно определить титрованием кислотой с метилжелтым в качестве индикатора. Можно также определить сумму $CO_2$ и бикарбоната, приливая в избытке титрованный раствор щелочи вместе с $BaCl_2$ [или титрованный раствор $Ba(OH)_2$], а затем обратно оттитро-

[1] S. Simpson, Ind. Eng. Ch. **16**, 709 (1924).

вывая этот избыток раствором кислоты с фенолфталеином в качестве индикатора (метод 1):

$$CO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O,$$

$$NaHCO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O,$$

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \longrightarrow BaCO_3 + 2NaCl.$$

## Борная кислота и бура

Борная кислота — кислота настолько слабая, что оттитровать ее 0,1 *N* раствором щелочи с требуемой точностью невозможно (константа ионизации борной кислоты равна $5 \cdot 10^{-10}$; см. стр. 42 и рис. 82) Ее можно, однако, превратить в относительно сильную кислоту, прибавляя к ней какое-либо органическое вещество, содержащее несколько гидроксильных групп в молекуле, например, глицерин, маннит, декстрозу или инвертированный сахар.

Многоатомные спирты образуют с борной кислотой комплексные кислоты, более сильные, чем борная кислота. Маннит действует сильнее, чем глицерин; достаточно 0,5—0,7 *г* маннита на 10 *мл* раствора. Однако значительно экономнее применять для этой цели раствор инвертированного сахара: около 3 *кг* сахара растворяют в 1 *л* дестиллированной воды и кипятят несколько минут, пока жидкость не станет прозрачной; лучше всего это производить в большой луженой посуде. Затем быстро приливают 25 *мл* 3 *N* $H_2SO_4$ и, после перемешивания в течение $^1/_2$ минуты, прибавляют $1^1/_2$ *л* воды, содержащей 25 *мл* 3 *N* NaOH, свободного от карбоната, снова перемешивают и охлаждают. Полученный раствор должен быть нейтральным и бесцветным; он содержит около 55% инвертированного сахара.

На каждые 10 *мл* 0,1 *N* борной кислоты прибавляют 3—4 *мл* раствора инвертированного сахара и титруют с фенолфталеином до появления розового окрашивания. После этого приливают еще 5 *мл* раствора инвертированного сахара. Если розовая окраска исчезнет, продолжают титрование до вторичного появления ее и снова прибавляют 5 *мл* раствора инвертированного сахара. Так продолжают, пока добавление инвертированного сахара не перестанет вызывать исчезновение розовой окраски раствора. Раствор инвертированного сахара перед его употреблением надо тщательно нейтрализовать по фенолфталеину.

**Тетраборат натрия, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.** Буру в растворе можно рассматривать как нейтрализованную на 50% борную кислоту:

$$Na_2B_4O_7 + 5H_2O \rightleftarrows 2NaH_2BO_3 + 2H_3BO_3;$$

$NaH_2BO_3$ титруют раствором кислоты (применяя в качестве индикатора метилкрасный, бромкрезолзеленый, метилжелтый, метилоранжевый или бромфенолсиний):

$$NaH_2BO_3 + HCl \longrightarrow H_3BO_3 + NaCl$$

или

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

Таким образом определяют содержание щелочи, связанной с борной кислотой.

Другую навеску пробы можно оттитровать раствором щелочи в присутствии инвертированного сахара:

$$[H_3BO_3\text{-комплекс}] + NaOH \rightarrow [NaH_2BO_3\text{-комплекс}] + H_2O$$

или

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 3H_2O + \text{инверт. сахар} \rightarrow$$
$$\rightarrow 4\,[NaH_2BO_3\text{-комплекс}].$$

Если бура совершенно чистая, то количество титрованного раствора кислоты, израсходованное на титрование с метилкрасным в качестве индикатора, будет равно количеству титрованного раствора щелочи, потребовавшемуся на титрование с фенолфталеином в присутствии инвертированного сахара.

Следующий ход работы применяется при анализе продажной буры, обычно всегда несколько дегидратированной.

*Ход анализа.* Точно отвешенную навеску буры от 3 до 5 *г* переносят в мерную колбу емкостью 250 *мл*, растворяют в воде и затем разбавляют водой до метки.

Определение общей щелочности. Отбирают пипеткой 25 *мл* тщательно перемешанного раствора, переносят в колбу, прибавляют 3 капли метилкрасного и титруют 0,1 *N* кислотой до перехода окраски в оранжево-красную.

Определение борной кислоты. Отбирают пипеткой 25 *мл* раствора, переносят в коническую колбу, прибавляют 10 *мл* нейтрального раствора инвертированного сахара, 3 капли фенолфталеина и титруют 0,1*N* раствором щелочи до изменения окраски индикатора. Затем прибавляют еще 5 *мл* раствора инвертированного сахара и, если анализируемый раствор обесцветится, продолжают титрование, пока он снова не окрасится в розовый цвет. Пробу с добавлением инвертированного сахара повторяют еще раз.

*Вычисления.* Вычисляют число эквивалентов щелочи и число эквивалентов борной кислоты в пробе. Если соль имеет состав $Na_2B_4O_7 \cdot x\,H_2O$, то эти два числа должны быть равны друг другу. Содержание $Na_2B_4O_7$ и воды в пробе рассчитывают в процентах.

**Фосфорная кислота $H_3PO_4$**

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 7 \cdot 10^{-3}; \qquad pK_1 = 2{,}16$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_2 = 7 \cdot 10^{-8}; \qquad pK_2 = 7{,}16$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = 5 \cdot 10^{-13}; \qquad pK_3 = 12{,}3$$

**Фосфорная кислота как одноосновная кислота**

$$H_3PO_4 + NaOH \rightleftarrows NaH_2PO_4 + H_2O.$$

pH полученного раствора однозамещенного фосфата натрия определяется по уравнению, выведенному на стр. 476

$$pH = {}^1/_2\,(pK_1 + pK_2) = 4{,}66.$$

Экспериментально было найдено, что pH от 0,05 до 0,01 *М* растворов $NaH_2PO_4$ равен от 4,4 до 4,45. Изменение pH вблизи точки эквивалентности не очень отчетливое. Если в качестве индикатора применяется метилоранжевый или бромкрезолзеленый, то следует приготовить «свидетель» — раствор однозамещенного фосфата натрия с тем же количеством индикатора. Кальций и магний не мешают определению конечной точки.

**Фосфорная кислота как двухосновная кислота.** pH 0,05 *М* раствора двузамещенного фосфата натрия равен 9,6. При этом pH фенолфталеин и тимолсиний будут в щелочных формах. Если, следовательно, титровать фосфорную кислоту как двухосновную, с фенолфталеином или тимолсиним в качестве индикатора, то изменение окраски наступит слишком рано. Но если в точке, где индикатор принимает щелочную окраску, раствор будет наполовину насыщен NaCl, то гидролиз будет подавлен, и конечное изменение окраски произойдет в точке эквивалентности.

Тимолфталеин начинает изменять свой цвет при pH, равном 9,7; следовательно появление голубоватой окраски произойдет как раз в точке эквивалентности. При пользовании этим индикатором не надо добавлять NaCl; титрованный раствор щелочи не должен содержать карбоната.

Можно сначала титровать фосфорную кислоту как одноосновную, с применением метилоранжевого или метилжелтого в качестве индикатора, а затем, после достижения первой точки конца титрования, прибавить несколько капель тимолфталеина и продолжать титрование до второй конечной точки.

Примечание. Кальций и магний мешают титрованию фосфорной кислоты как двухосновной, так как в присутствии этих катионов образуются осадки неопределенного состава. Мешающее действие кальция и магния можно предупредить, вводя в раствор избыток нейтрального 10-%ного оксалата калия, после достижения первой точки перехода окраски (с метилоранжевым). Присутствие осадка оксалата кальция не отражается на отчетливости перехода цвета тимолфталеина или фенолфталеина. Если раствор содержит барий, то влияние этого элемента можно устранить, прибавляя к раствору после достижения первой конечной точки какой-нибудь нейтральный сульфат.

**Фосфорная кислота как трехосновная кислота.** Третья константа диссоциации фосфорной кислоты настолько мала, что третий водород в обычных условиях оттитровать невозможно. Но если трехвалентные фосфат-ионы осаждаются, тогда возможно титрование фосфорной кислоты и как трехосновной. Осаждение производят при помощи $CaCl_2$. Надо строго соблюдать предписанные условия, иначе может выпасть осадок вторичного фосфата или основного фосфата кальция.

*Ход анализа.* К анализируемому раствору, нейтрализованному по метилоранжевому, прибавляют 30 *мл* 40%-ного раствора $CaCl_2$.

Полученный раствор, содержащий не более 70 *мг* $P_2O_5$, нагревают до кипения в колбе из стекла пайрекс, затем охла-

ждают ниже 20°, прибавляют фенолфталеин и титруют свободным от карбоната раствором едкой щелочи. Когда раствор окрасится в розовый цвет, колбу плотно закупоривают и оставляют на 2 часа; за это время жидкость обычно обесцвечивается. Тогда продолжают титрование, пока снова не появится розовое окрашивание раствора. Точность равна только 1—2%.

### Аммиак в аммонийной соли

Раствор аммиака является слабым летучим основанием. Поэтому при добавлении к раствору аммонийной соли избытка едкой щелочи и перегонке этой смеси аммиак количественно улетучивается. Поскольку частичное улетучивание аммиака из его водных растворов происходит даже при комнатной температуре, отогнанный аммиак надо поглощать не водой, а титрованным раствором кислоты. Избыток кислоты можно обратно оттитровать в присутствии метилкрасного, (или метилоранжевого, бром-крезолзеленого, метилжелтого или бромфенолсинего) в качестве индикатора. (Почему нельзя применять фенолфталеин?)

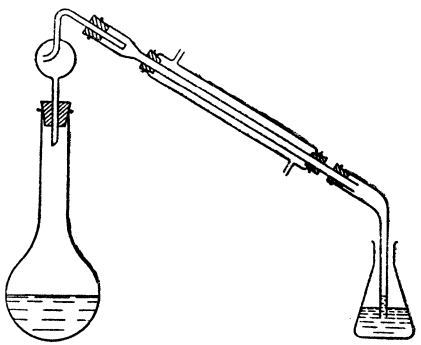


Рис. 115. Прибор для отгонки аммиака

На рис. 115 изображен подходящий для этого определения перегонный аппарат. Он состоит из колбы емкостью 500 *мл*, имеющей длинное горло и сделанной из стекла пайрекс (колбы Кьельдаля), соединенной резиновой пробкой с ловушкой, служащей для улавливания брызг щелочи, которая иначе могла бы попасть в холодильник. Нижний конец трубки внутри ловушки должен быть согнут, чтобы облегчить возвращение в колбу жидкости, конденсирующейся в ловушке. Верхняя часть этой трубки соединена резиновой пробкой со стеклянным холодильником так, что конец ее заходит далеко вглубь внутренней трубки холодильника, доходя до охлаждаемой водой части последнего. К нижнему концу холодильника прикреплен изогнутый аллонж, конец которого погружен в титрованный раствор кислоты, налитый в коническую колбу емкостью 250 *мл*.

*Ход анализа.* Навеску от 1,5 до 2,0 *г* анализируемого сульфата аммония переносят в мерную колбу емкостью 250 *мл*, растворяют в воде и доливают водой до метки. Полученный раствор тщательно перемешивают, отбирают пипеткой 25 *мл*, переносят в дестилляционную колбу и приливают еще 100 *мл* воды.

В коническую колбу, служащую приемником, переносят при помощи пипетки 50 *мл* 0,1 *N* титрованного раствора HCl и так устанавливают колбу, чтобы конец аллонжа оказался погруженным в раствор.

После этого опускают в дестилляционную колбу около 1 *г* гранулированного цинка [1]. Когда все готово — ловушка присоединена к холодильнику и приемник на месте — быстро вливают в дестилляционную колбу 50 *мл* холодного 50%-ного раствора NaOH и сейчас же соединяют колбу с ловушкой и холодильником. Осторожно перемешав вращательным движением содержимое колбы, подставляют под колбу горелку. Очень важно, чтобы все эти операции производились быстро во избежание потери $NH_3$.

Нагревание ведут вначале сильно, чтобы быстро довести содержимое колбы до кипения, а затем так регулируют пламя, чтобы кипение продолжалось, но не было слишком бурным. За приемником надо тщательно следить во время перегонки, так как жидкость из приемника часто всасывается в холодильник. Эту опасность можно свести к минимуму, если жидкость в дестилляционной колбе доводить до кипения возможно быстрее и установить приемник так, чтобы конец аллонжа был погружен в раствор неглубоко. Если перегонка производится правильно, то маленький столбик жидкости в нижнем конце аллонжа будет только слегка колебаться но после удаления воздуха никакие пузырьки газа из аллонжа не должны показываться.

Перегонку продолжают, пока около двух третей содержимого дестилляционной колбы не будет перегнано. Тогда опускают приемник так, чтобы конец аллонжа вышел из кислоты, и удаляют пламя. Не следует удалять или тушить пламя до того, как опущен приемник, иначе кислота из приемника может всосаться в холодильник. Отделив аллонж от холодильника, его обмывают из промывалки над колбой приемника небольшим количеством воды. Прилив в приемник несколько капель индикатора (метилкрасного), титруют избыток кислоты в растворе 0,1 *N* раствором NaOH (переход окраски от красного к желтому). Вычисляют процент аммиака или азота в пробе. При очень точной работе проводят глухой опыт.

Примечания. 1. Вместо поглощения аммиака взятым в избытке титрованным раствором кислоты можно поглощение производить водой, но ослабить улетучивание аммиака из воды, прибавляя к последней очень сла-

[1] Цинк прибавляют в дестилляционную колбу для того, чтобы предупредить „выбрасывание" щелочной жидкости из колбы во время кипячения. Цинк медленно реагирует с NaOH, выделяя водород, который поднимается от каждого кусочка цинка в виде струйки из мелких пузырьков. Эти мелкие пузырьки газа препятствуют перегреву жидкости, который и является причиной „выбрасывания". Если исследуемый раствор содержит нитраты, то цинк нельзя применять, так как он в щелочном растворе восстанавливает ионы $NO_3^-$ до аммиака (см. дальше примечание 2). В этом случае вместо гранулированного цинка берут несколько кусочков пористого фарфора.

бую кислоту. Например, наливают в приемник 50 *мл* 40%-ного раствора борной кислоты в воде, из которой предварительно удаляют всю $CO_2$. Борнокислый раствор во время перегонки должен быть холодным. При титровании раствора в приемной колбе ставят «свидетель», содержащий 50 *мл* раствора борной кислоты, столько воды, сколько надо, чтобы объем этого раствора стал равным объему титруемого раствора в конце титрования, и столько же индикатора (метилкрасного или лучше бромкрезолзеленого), сколько прибавлено в титруемый раствор. Титруют медленно до тех пор, пока окраска раствора в приемнике не сравняется с окраской «свидетеля».

2. Нитраты можно количественно восстановить до аммиака с помощью некоторых сплавов, например сплав, состоящий из 60% меди и 40% магния.

Около 0,25 *г* нитрата растворяют в 200 *мл* воды, переносят раствор в перегонную колбу, прибавляют 10 *мл* 20%-ного раствора $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 5 *г* тонко измельченного сплава и смесь кипятят, пока не перегонится около двух третей жидкости. Дестиллат собирают в 50 *мл* 0,1*N* соляной кислоты или в растворе борной кислоты.

## Определение сырого протеина в муке или пшенице (определение азота по Кьельдалю[1])

Протеинами называют группу сложных органических соединений, содержащих азот. Протеины принадлежат к одному из трех основных видов питательных веществ, входящих в состав пищи (углеводы, жиры и протеины). При нагревании вещества, содержащего протеин, с концентрированной $H_2SO_4$ в присутствии ртути в качестве катализатора[2], кислота постепенно восстанавливается до $SO_2$ и воды, углерод и водород органического вещества окисляются до $CO_2$ и воды, а азот превращается в $(NH_4)_2SO_4$. Последний определяют добавлением едкого натра к раствору после обработки серной кислотой и перегонкой, как описано при определении аммиака (стр. 581). Процент протеина находят умножением найденного процентного содержания азота на фактор, величина которого несколько изменяется в зависимости от природы протеина в анализируемом веществе. Для протеина в муке обычно пользуются фактором 5,7. Полученный результат представляет содержание так называемого «сырого протеина».

*Ход анализа.* Навеску 1,5—2,0 *г* муки или толченой пшеницы[3] переносят в сухую колбу Кьельдаля из стекла пайрекс емкостью 800 *мл*. Затем отвешивают на технических весах около 10 *г* безводного $Na_2SO_4$ (или $K_2SO_4$), 0,6—0,8 *г* окиси ртути и прибавляют оба эти вещества в колбу Кьельдаля. После этого вливают в колбу 25 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ так, чтобы смыть ею частицы твердых веществ, которые могли остаться в горлышке колбы.

---

[1] J. Kjeldahl, Z. anal. Ch. **22**, 366 (1883).

[2] В качестве катализатора можно применять также $CuSO_4$ и селен. Кроме того, для увеличения температуры кипения смеси и ускорения реакции часто добавляют сульфаты щелочных металлов.

[3] Пробы надо сохранять в банках с плотно закупоренными пробками, так как содержание влаги в пробе заметно изменяется с изменением влажности воздуха.

Поместив колбу в наклонном положении на кольцо штатива (или на подставку в специальном приборе для определения азота по Кьельдалю) под хорошей тягой, осторожно нагревают колбу маленьким пламенем. Смесь начинает пениться и вначале чернеет. Когда вспенивание ослабеет, пламя увеличивают до тех пор, пока жидкость не начнет слабо кипеть. Во время кипения цвет жидкости постепенно переходит из черного в коричневый и в конце концов раствор становится совершенно бесцветным.

После обесцвечивания раствора нагревание продолжают еще в течение 15 мин., потом удаляют пламя и дают колбе остыть. При охлаждении жидкость в колбе застывает, превращаясь в кристаллическую массу или плотную лепешку.

Когда колба охладится по крайней мере до 50°, осторожно вливают в нее 200 *мл* воды и вращают колбу, пока все твердое вещество в ней полностью не растворится. Затем охлаждают колбу с раствором струей водопроводной воды, вливают в колбу 10 *мл* 5%-ного раствора $K_2S$ для осаждения ртути, добавляют гранулированный цинк и едкий натр и отгоняют аммиак, как описано выше при определении аммиака (стр. 582).

Вычисляют процентное содержание азота в пробе и умножением на 5,7 получают процентное содержание «сырого протеина».

При особо точной работе проводят глухой опыт с одними реактивами, повторяя с ними все операции анализа, и найденную поправку вводят в результат, полученный при анализе пробы.

### *ЗАДАЧИ*

1. На нейтрализацию 0,4212 *г* чистого тетраоксалата калия
$$KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$
было израсходовано 48,90 *мл* раствора NaOH; индикатором служил фенолфталеин. Вычислите нормальность раствора NaOH.
*Отв.:* 0,1017*N*.

2. Осадок оксалата кальция, полученный из навески известняка в 0,5004 *г* прокалили при температуре, при которой получается смесь $CaCO_3$ и CaO. Прокаленный остаток растворили в 50,00 *мл* 0,2000*N* соляной кислоты. На обратное титрование избытка кислоты (с бромкрезолзеленым в качестве индикатора) потребовалось 4,50 *мл* 0,1060*N* раствора едкого натра. Чему равно процентное содержание $CaCO_3$ в известняке?
*Отв.:* 95,24%.

3. На нейтрализацию 100 *мл* природной воды по метилоранжевому потребовался 41,0 *мл* 0,0200*N* кислоты. На нейтрализацию того же объема воды по фенолфталеину было израсходовано 2,0 *мл* той же кислоты. Вычислите содержание $HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$ в воде в *мг* на литр.
*Отв.:* 452 *мг* $HCO_3^-$ и 24 *мг* $CO_3^{2-}$ на 1 *л*.

4. На титрование 200 *мл* дестиллированной воды с фенолфталеином в качестве индикатора было израсходовано 4,1 *мл* 0,1000*N* раствора NaOH. Каково содержание $CO_2$ в воде в *мг* на литр?
*Отв.:* 9,02 *мг* $CO_2$ на 1 *л*.

5. Как можно определить содержание $H_2SO_4$ и $H_3BO_3$ в водном растворе обеих при помощи титрованного раствора щелочи?

6. В воде парового котла определили сумму кальция и магния путем нейтрализации пробы по метилоранжевому, осаждением кальция и магния титрованным раствором смеси $NaOH + Na_2CO_3$ и обратным титрованием аликвотной части фильтрата титрованным раствором кислоты. Каков состав осадка? Какой индикатор должен применяться при обратном титровании кислотой? На титрование 50,00 *мл* титрованного раствора $NaOH + Na_2CO_3$ пошло 70,54 *мл* 0,0910*N* кислоты. При определении кальция и магния к 100 *мл* воды прилили 100 *мл* указанного раствора $NaOH + Na_2CO_3$, смесь разбавили до 250 *мл* и отобрали 100 *мл* фильтрата. На титрование последнего было израсходовано 12,00 *мл* 0,0910*N* кислоты. Чему равна сумма эквивалентов кальция и магния в 1 *л* воды?
*Отв.:* 0,1011 эквивалента в 1 *л*.

7. Невзвешенную пробу фосфата кальция растворили в 50,00 *мл* 0,0500*N* соляной кислоты. На обратное титрование кислоты с метилоранжевым в качестве индикатора потребовалась 10,12 *мл* 0,0490*N* раствора щелочи. pH в конце титрования оказался равным 4,5. После достижения первой конечной точки к раствору прибавили избыток нейтрального оксалата калия и продолжали титрование до перехода окраски тимолфталеина. Если на титрование между обеими конечными точками было израсходовано 30,15 *мл* 0,0490*N* щелочи, то чему равно отношение $CaO : P_2O_5$ во второй пробе фосфата кальция?
*Отв.*: 1 $CaO : 0{,}423\ P_2O_5$.

8. Продажный фосфат натрия является смесью $Na_3PO_4$, $Na_2HPO_4$ и кристаллизационной воды. Как можно определить состав этого вещества титрованием кислотой с применением двух различных индикаторов?

9. Найдите метод определения карбоната натрия и буры в смеси, состоящей только из этих двух веществ и воды, путем простых ацидиметрических и алкалиметрических титрований.

10. Титр раствора HCl был установлен добавлением аммиака в избытке к 100,00 *мл* этой кислоты, выпариванием досуха и взвешиванием сухого остатка. Вес последнего оказался равным 0,5350 *г*. Вычислите нормальную концентрацию кислоты.

11. Раствор чистого нитрата свинца был насыщен $H_2S$; осадок отфильтровали и промыли, а фильтрат оттитровали раствором NaOH с метилоранжевым в качестве индикатора. На титрование было израсходовано 24,50 *мл* 0,5000*N* раствора NaOH. Вычислите содержание свинца во взятом для анализа растворе.

ГЛАВА XXXV

# МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

## Аргентометрия

### Приготовление титрованных растворов

**Нитрат серебра.** Хотя металлическое серебро и можно получить в очень чистом виде [1], оно все же не очень пригодно для приготовления титрованных растворов, так как его надо растворять в $HNO_3$, а избыток кислоты во многих случаях мешает и его приходится затем удалять. Поэтому титрованные растворы лучше приготовлять, растворяя в воде точно отвешенное количество чистого $AgNO_3$.

В продаже имеются очень чистые препараты $AgNO_3$. Менее чистые продукты можно очистить перекристаллизацией из разбавленной $HNO_3$. Выделенные кристаллы переносят в стеклянный фильтрующий тигель или в воронку Бюхнера со стеклянной пористой пластинкой. Пользоваться фильтровальной бумагой не следует, чтобы не загрязнить кристаллы волокнами фильтра или следами органических веществ, действующих на $AgNO_3$ восстанавливающим образом. Перекристаллизованную соль высушивают при 110° и затем нагревают (защищая от пыли) в течение 15 мин. при 220—250° (температура плавления $AgNO_3$ 208°). Плавление соли необходимо для удаления из кристаллов окклюдированной воды, не испаряющейся при 110°. Большие кристаллы, не подвергшиеся плавлению, в других отношениях вполне чистые, могут содержать 0,1—0,2% воды. Не следует слишком долго нагревать, а также допускать подъем температуры выше 250°, так как тогда может начаться медленное разложение $AgNO_3$ с образованием $AgNO_2$. Высушенная соль сохраняется без изменений в банке с притертой стеклянной пробкой; она не гигроскопична.

Для приготовления 0,1000 *N* раствора $AgNO_3$ отвешивают точно требуемое количество чистой высушенной соли [2], растворяют в воде, переносят раствор в мерную колбу емкостью 500 *мл* и разбавляют водой до метки. Приготовленный раствор надо хранить, защищая его от света.

**Хлорид натрия.** Если титрованный раствор $AgNO_3$ был приготовлен из чистой перекристаллизованной соли, то установки титра его не требуется. Все же в лаборатории должен быть ти-

[1] T. Richards, R. Wells, J. Am. Ch. Soc. **27**, 459 (1905).

[2] Для работы в учебной лаборатории достаточно взять продажный химически чистый или чистый для анализа реактив, высушить его при 150° и измельчить в порошок.

трованный раствор NaCl, чтобы можно было проверять титр раствора $AgNO_3$ после стояния его в течение продолжительного времени.

Чистый NaCl приготовляют осаждением его из насыщенного профильтрованного раствора продажной «чистой» соли с помощью концентрированной соляной кислоты или газообразного хлороводорода (стр. 180). Осажденную соль отсасывают, промывают водой, высушивают, истирают в порошок и нагревают в электрической печи при 500—600° до постоянного веса. Можно нагревание производить и на пламени горелки, но тогда тигель с солью надо вставить в отверстие, проделанное в куске асбестового картона, и поместить последний над горелкой в наклонном положении. Эта предосторожность необходима для защиты соли от загрязнения ее светильным газом, содержащим в себе серу [1].

Для приготовления 0,1000*N* раствора NaCl отвешивают точно требуемое количество чистой соли, растворяют в воде, переносят раствор в мерную колбу емкостью 500 *мл* и разбавляют до метки.

**Роданид калия.** Продажный химически чистый KCNS содержит 99,9% этой соли [2].

Его можно очистить двукратной перекристаллизацией из водного раствора. Полученный продукт сначала высушивают в эксикаторе при комнатной температуре, а потом в сушильном шкафу при 120—150°. Высушенная таким образом соль содержит только несколько сотых долей процента окклюдированной влаги. Последние следы воды удаляют плавлением соли в течение 2—3 мин. при 190—200°. Чистая сухая соль не обладает заметной гигроскопичностью, если относительная влажность воздуха не превышает 45%. Хранить KCNS надо, защищая его от света и кислотных паров.

Для приготовления 0,1000 *N* раствора KCNS 4,856 *г* чистой сухой соли растворяют в воде, переносят раствор в мерную колбу емкостью 500 *мл* и разбавляют водой до метки. Растворы чистого роданида калия в чистой воде очень устойчивы.

### Упражнения

**Сравнение титров титрованного раствора хлорида натрия и титрованного раствора нитрата серебра. Титрование по Мору.** Теория титрования по Мору изложена на стр. 488.

Раствор индикатора: 5%-ный раствор хромата калия в воде. Один миллилитр раствора индикатора применяется на 50—100 *мл* титруемого раствора.

*Ход работы.* В коническую колбу емкостью 250 *мл* отбирают пипеткой 25 *мл* 0,1000 *N* раствора NaCl, добавляют 1 *мл* раствора индикатора и медленно титруют 0,1 *N* раствором $AgNO_3$, непрерывно перемешивая жидкость, пока не появится первое неисчезающее изменение цвета суспензии.

Поправку на индикатор находят, проводя глухой опыт с 1 *мл* раствора индикатора и 50 *мл* воды или лучше с 50 *мл* водной

[1] Описание методов испытания поваренной соли на чистоту см.: И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II. стр. 221.

[2] I. Kolthoff, J. Lingane, J. Am. Ch. Soc. 57, 2126 (1935).

суспензии нескольких сот миллиграммов $CaCO_3$, не содержащего хлора. Титрование в глухом опыте производят, пока окраска раствора не сравняется с окраской испытуемого раствора в конце титрования. Поправку на индикатор, которая не должна превышать 0,03—0,05 *мл* 0,1 *N* раствора $AgNO_3$, следует вычесть из объема раствора $AgNO_3$, израсходованного на титрование.

Затем вычисляют нормальность раствора $AgNO_3$.

**Определение хлора в растворимом хлориде по Мору.** Навеску в 2—2,5 *г* хлорида щелочного металла переносят в мерную колбу емкостью 250 *мл*, растворяют в воде и разбавляют водой до метки. Отобранные пипеткой 25 или 50 *мл* раствора (с тем расчетом, чтобы на титрование пошло 25—40 *мл* раствора $AgNO_3$) титруют так же, как и при установке титра. Вычисляют процентное содержание хлора в пробе. Оставшийся в мерной колбе раствор следует сохранить для титрования с адсорбционным индикатором и для титрования по Фольгарду.

Примечания. 1. Бромиды можно титровать этим же способом. Метод Мора не дает удовлетворительных результатов при титровании иодидов и роданидов вследствие явлений адсорбции.

2. Титровать надо в нейтральном или слабо щелочном растворе стр. 489); pH раствора при комнатной температуре должен быть в пределах 6,5—10,5. Кислые растворы можно предварительно нейтрализовать бурой (не содержащей хлора), бикарбонатом натрия или карбонатом кальция.

3. Описанным методом можно титровать и чистый $NH_4Cl$. Если раствор этой соли имеет кислую реакцию, то pH раствора надо сначала понизить до 6,5—7,2. Больше 7,2 pH не должен быть, так как образующийся при более высоком pH свободный аммиак увеличивает растворимости AgCl и $Ag_2CrO_4$ и изменение цвета индикатора наступает после достижения точки эквивалентности.

4. Хлориды катионов, гидролизующихся в воде и дающих кислые растворы (Al, Fe, Bi, Sn, Zn и т. д.), нельзя титровать по методу Мора, потому что при установке pH раствора до требуемой для этого метода величины выпадает осадок основных солей, содержащий хлор. Нельзя этот метод применять и для титрования растворов, содержащих соли Cu, Ni и Co, так как катионы этих солей окрашены. Свинец и барий образуют с индикатором мало растворимые хроматы и мешают титрованию; влияние бария можно уничтожить, предварительно прибавив к раствору избыток $Na_2SO_4$.

5. Титрование по Мору нельзя производить в присутствии анионов, серебряные соли которых мало растворимы, например фосфат-, арсенат-, пирофосфат-, сульфит-, сульфид-, карбонат- и оксалат-ионов.

Из перечисленных анионов ионы $SO_3^{2-}$ можно предварительно окислить до ионов $SO_4^{2-}$, а сероводород удалить кипячением. Анионы, не образующие с серебром мало растворимых или комплексных солей, титрованию не мешают и могут присутствовать в растворе в значительных количествах. Если, однако, раствор содержит большие количества ионов, не мешающих титрованию, то $Ag_2CrO_4$, образующийся в местах, где временно получается избыток реактива (места раствора, куда падают капли реактива), может собираться в агломераты. Последние реагируют с ионами $Cl^-$ в растворе очень медленно и потому конец титрования может наступить слишком рано. В этих условиях надо очень сильно взбалтывать раствор вблизи конечной точки титрования и прибавлять $AgNO_3$, пока красновато-коричневая окраска не перестанет исчезать при сильном взбалтывании и стоянии раствора.

6. Обратное титрование ионов $Ag^+$ раствором хлорида с хроматом в качестве индикатора не дает хороших результатов, так как скоагулировавшийся осадок $Ag_2CrO_4$ реагирует с ионами $Cl^-$ слишком медленно.

**Титрование хлоридов с адсорбционным индикатором.** Прежде чем приступить к этому титрованию, учащиеся должны внимательно прочесть стр. 100, 490 и сл.

Индикатор: а) флуоресцеин, 0,1%-ный раствор в 70%-ном спирте или 0,1%-ный раствор флуоресцеината натрия в воде.

б) дихлорфлуоресцеин, 0,1%-ный раствор в 70%-ном спирте или 0,1%-ный раствор дихлорфлуоресцеината натрия в воде.

*Ход анализа.* Отобрав пипеткой из мерной колбы (см. стр. 587) 25 или 50 *мл* раствора хлорида, переносят их в коническую колбу емкостью 250 *мл*, прибавляют 5—10 капель раствора индикатора («а» или «б») и титруют нитратом серебра при рассеянном свете, непрерывно перемешивая раствор. Золь хлорида серебра коагулирует, примерно, еще за 1% до достижения точки эквивалентности. Сильно перемешивая раствор, титрование продолжают по каплям, пока осадок не окрасится в розовый цвет. Поправку на индикатор нельзя определить непосредственно вследствие очень большой чувствительности осадка к действию света; к счастью, при титровании 0,1 *N* раствором $AgNO_3$ эта поправка ничтожно мала.

Примечания. 1. Этот метод дает точные результаты при титровании хлоридов, бромидов, иодидов и роданидов.

2. Метод этот нельзя применять для титрования растворов более разбавленных, чем 0,005*N*.

3. pH раствора при применении флуоресцеина в качестве индикатора должен быть таким же, как и при титровании по Мору. Дихлорфлуоресцеин, будучи более сильной кислотой, чем флуоресцеин, допускает титрование в более кислых растворах, при pH меньшем 4. Поэтому хлориды меди, никеля, марганца, железа, цинка и алюминия, которые нельзя титровать по Мору, можно определить непосредственным титрованием с дихлорфлуоресцеином в качестве индикатора.

4. Мешающее действие некоторых анионов в этом случае такое же, как и при титровании по Мору. Большие количества электролитов, не образующих нерастворимых солей серебра, могут несколько затемнить конечную точку титрования: коагуляция AgCl начинается при титровании слишком рано, и конечная точка становится менее отчетливой.

**Определение брома в бромиде щелочного металла с эозином в качестве индикатора.** (Теорию этого определения см. на стр. 490 и сл.).

Индикатор: эозин, 0,1%-ный раствор в 70%-ном спирте или 0,1%-ный раствор натриевой соли эозина в воде.

*Ход анализа.* К 50—100 *мл* нейтрального раствора бромида, концентрация которого не превышает 0,05 *N*, прибавляют 10 капель раствора индикатора и несколько миллилитров 6 *N* уксусной кислоты. Затем титруют при рассеянном свете нитратом серебра, непрерывно перемешивая раствор. Примерно за 1% до достижения точки эквивалентности AgBr коагулирует. Сильно перемешивая или взбалтывая раствор, продолжают титрование по каплям, пока осадок не станет вдруг ярко красным. Поправка на индикатор ничтожно мала.

Примечания. 1. Иодиды и роданиды можно титровать этим же методом. При титровании хлоридов изменение окраски наступает слишком рано (объяснение этому см. на стр. 491).

2. **Титрование дает хорошие результаты при pH раствора от 3 до 10.**

3. Даже при титровании очень разбавленных растворов (0,001*N*) получается отчетливый переход окраски.

**Определение иода в иодиде щелочного металла титрованием до «точки просветления».** (Теорию этого титрования см. на стр. 487). Раствор иодида разбавляют так, чтобы концентрация его стала меньше 0,04 *N*. Затем раствор осторожно титруют нитратом серебра при непрерывном перемешивании. Примерно за 1% до достижения точки эквивалентности AgJ начинает коагулировать. Сильно взбалтывая раствор после каждого добавления реактива, осторожно продолжают титрование, пока жидкость над осадком не станет совершенно прозрачной. Конечную точку в растворе чистого иодида можно определить с очень большой точностью.

**Титрование иодида в присутствии хлорида с дииодфлуоресцеином в качестве адсорбционного индикатора.** Индикатор: 0,5%-ный раствор дииодфлуоресцеина в 70%-ном спирте (можно применять также диметилдииодфлуоресцеин и бенгальский красный).

*Ход анализа.* К 50—100 *мл* раствора иодида, концентрация которого не должна быть более 0,02 *N*, прибавляют от 1 до 2 *мл* индикатора и титруют 0,1 *N* раствором $AgNO_3$, пока окраска не перейдет из оранжево-красной в голубовато-красную. Изменение окраски не очень резкое: цвет переходит сначала в коричневато-красный, затем в карминово-красный и только потом в голубовато-красный, указывающий на конец титрования. При точной работе нельзя обойтись без «свидетеля» — раствора того же состава, какой имеет анализируемый раствор в конце титрования. В присутствии хлоридов изменение окраски наступает несколько позже достижения конечной точки, поэтому следует вычесть поправку, составляющую 0,8% от израсходованного на титрование количества $AgNO_3$.

Примечание. Ионы $J^-$ адсорбируются осадком AgJ значительно сильнее ионов $Cl^-$. Применяемый в этом титровании индикатор адсорбируется в меньшей степени, чем ионы $J^-$, но значительно больше, чем ионы $Cl^-$. Поэтому, когда весь иодид превращается в AgJ, начинается адсорбция индикатора и происходит изменение цвета. Осаждение иодида становится количественным прежде, чем начинается осаждение хлорида.

**Титрование серебра по Фольгарду** (стр. 492). Индикатор: насыщенный раствор железных квасцов [сульфата железа (III) и аммония] в воде (примерно 40%-ный).

*Ход анализа.* К 25—40 *мл* титрованного раствора $AgNO_3$ прибавляют 1 *мл* раствора индикатора, подкисляют 5 *мл* 6 *N* $HNO_3$ и титруют раствором роданида. Первое заметное изменение цвета (переход в оранжево-красный) происходит, примерно, за 1% до достижения точки эквивалентности вследствие того, что

ионы $Ag^+$ находятся на поверхности осадка в адсорбированном состоянии. После первого изменения цвета осторожно продолжают титрование, сильно взбалтывая жидкость, до появления коричневатого оттенка, не исчезающего при сильном перемешивании. Поправка на индикатор равна 0,01 *мл* 0,1 *N* раствора $AgNO_3$. По окончании титрования вычисляют нормальность раствора роданида.

**Определение хлора в растворимых хлоридах по методу Фольгарда.** (Теорию этого метода см. на стр. 492).

*Ход анализа 1.* К 25 или 50 *мл* раствора хлорида (см. стр. 587) прибавляют 5 *мл* 6*N* $HNO_3$ и затем из бюретки вливают отмеренный объем титрованного раствора нитрата серебра (в избытке по сравнению с требуемым для реакции с ионами $Cl^-$). Выпавший осадок отфильтровывают и тщательно промывают разбавленной азотной кислотой. К фильтрату с присоединенными к нему промывными водами прибавляют 1—2 *мл* раствора железных квасцов и титруют избыток ионов $Ag^+$, как описано в предыдущем упражнении. Затем составляют уравнения всех происходивших реакций и рассчитывают содержание ионов $Cl^-$ в растворе.

Примечание. Вместо того, чтобы отфильтровывать и промывать осадок хлорида серебра, можно поступить следующим образом: к отмеренному объему раствора хлорида, перенесенному в мерную колбу емкостью 100 или 250 *мл*, прибавляют $HNO_3$ и отмеренное количество раствора $AgNO_3$. Затем разбавляют раствор до метки, хорошо перемешивают и фильтруют, собирая фильтрат в сухую колбу и отбрасывая первые 5—10 *мл* фильтрата. Набрав пипеткой аликвотную часть, например 50 *мл*, переносят ее в чистую колбу и оттитровывают избыток серебра 0,1*N* раствором роданида.

*Ход анализа 2*[1]. Отобрав пипеткой 25 или 50 *мл* раствора (стр. 587) переносят их в коническую колбу емкостью 250 *мл* и прибавляют 5 *мл* 6 *N* $HNO_3$. Затем прибавляют из бюретки 0,1 *N* раствор нитрата серебра с избытком в 2—5 *мл*. После этого приливают 3 *мл* чистого нитробензола, 1 *мл* раствора железных квасцов и сильно взбалтывают, чтобы вызвать коагуляцию осадка. Избыток $Ag^+$ оттитровывают затем 0,1*N* раствором роданида до появления красновато-коричневого окрашивания, не исчезающего в течение 5 мин.

Примечания. 1. При определении брома и иода в бромидах и иодидах нет необходимости в отфильтровывании осадка AgCl перед обратным титрованием избытка Ag (см. стр. 494). При анализе иодида индикатор следует добавлять после прибавления избытка $AgNO_3$, так как иначе ионы $Fe^{3+}$ могут выделить из иодида свободный иод.

2. Большим преимуществом метода Фольгарда является возможность применения его для объемного определения галогенидов в сильнокислой среде.

3. Этот метод может быть применен также для определения анионов, соли серебра которых мало растворимы в воде, но растворяются в кислотах, например оксалат-, фосфат-, арсенат-, хромат- и сульфид-ионов. Все перечисленные анионы можно осадить из нейтральных растворов нитратом

[1] J. Caldwell, H. Moyer, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **7**, 38 (1935).

серебра, взятым в избыток, а затем оттитровать обратно избыток нитрата серебра после отфильтровывания осадка. Можно также растворить промытый осадок в разбавленной $HNO_3$, а затем оттитровать серебро в полученном растворе роданидом.

Большинство мало растворимых сульфидов (например, сульфиды свинца, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта) реагирует с $AgNO_3$, образуя количественно $Ag_2S$ (см. таблицу произведений растворимости на стр. 68):

$$PbS + 2AgNO_3 \rightleftarrows Ag_2S + Pb(NO_3)_2.$$

Избыток серебра можно оттитровать обратно. Можно также растворить промытый осадок $Ag_2S$ в $HNO_3$, прокипятить до удаления окислов азота и оттитровать серебро роданидом.

**Определение циана в цианиде калия.** Навеску в 0,34—0,4 *г* цианида калия (*при отвешивании KCN надо быть чрезвычайно осторожным*; *это смертельный яд!*) растворяют в воде, прибавляют 5—6 *мл* 6*N* раствора аммиака и 0,2 *г* иодида калия, разбавляют водой до 100 *мл* и титруют 0,1*N* раствором $AgNO_3$ до появления неисчезающей мути AgJ. Помутнение лучше всего заметно при рассматривании жидкости на темном фоне.

$Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^-$ (количественно в конечной точке),

$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \rightleftarrows Ag[Ag(CN)_2],$$

$$Ag[Ag(CN)_2] + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+ + Ag(CN)_2^-,$$

$$Ag(NH_3)_2^+ + J^- \rightleftarrows AgJ + 2NH_3.$$

По окончании титрования вычисляют содержание цианида (или циана) в пробе.

Примечания. 1. Этот метод применяется как для определения цианида, так и для определения серебра. Для определения последнего следует в общем предпочесть титрование роданидом (по Фольгарду), но в некоторых случаях метод Фольгарда не применим: например для определения серебра в галогенидах серебра (в фотографических пленках). В таких нерастворимых в воде солях серебро можно определить, растворяя эти соли в растворе KCN, взятом в избытке, и, оттитровывая обратно избыток KCN титрованным раствором $AgNO_3$ по методу, описанному выше.

2. Титрование цианида нитратом серебра можно применить и для определения тех катионов, которые образуют комплексные цианиды.

Цинк и никель, например, реагируют с KCN, образуя сначала мало растворимые цианиды:

$$Ni^{2+} + 2CN^- \rightleftarrows Ni(CN)_2 \text{ или } (Ni[Ni(CN)_4]?),$$

которые растворяются в избытке KCN с образованием очень устойчивых комплексов:

$$Ni(CN)_2 + 2CN^- \rightleftarrows Ni(CN)_4^{2-}.$$

В этих случаях титрование производят с применением иодида в качестве индикатора; титрованный раствор KCN прибавляют к аммиачному раствору анализируемого вещества до исчезновения суспензии AgJ. Конечная точка титрования не совпадает точно с точкой эквивалентности вследствие некоторой диссоциации комплексного соединения никеля (или цинка) на его компоненты. Поэтому титр раствора KCN надо устанавливать по раствору

соли никеля (или цинка) в тех же условиях, в каких производится определение. Этот метод применяется для рядовых определений никеля в сталях; влияние трехвалентного железа устраняется превращением его в комплексный цитрат (*или пирофосфат*).

* В описанном методе определения никеля (методе Мура[1]) раствор соли никеля делают аммиачным, прибавляют KJ, затем небольшой избыток титрованного раствора нитрата серебра и обратно титруют раствором KCN. Нитрат серебра с KJ дает осадок AgJ. При титровании цианид калия вступает сначала в реакцию с ионами $Ni^{2+}$ и $Ag^{2+}$ в растворе, образуя комплексные ионы $Ag(CN)_2^-$ и $Ni(CN)_4^{2-}$, а затем растворяет осадок AgJ с образованием тех же комплексных ионов $Ag(CN)_2^-$. Эти реакции можно выразить следующими уравнениями:

$$Ag^+ + J^- \rightleftarrows AgJ,$$

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^-,$$

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows Ni(CN)_4^{2-},$$

$$AgJ + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^- + J^-.$$

*Ход анализа.* Раствор соли никеля нейтрализуют концентрированным раствором аммиака, прибавляют избыток последнего в 2 *мл*, затем добавляют 2 *мл* 10%-ного раствора KJ, приливают из бюретки 3 *мл* титрованного раствора нитрата серебра (5,789 *г* $AgNO_3$ растворяют в воде и разбавляют точно до 1 *л*), хорошо перемешивают и титруют раствором KCN до исчезновения мути. После этого снова прибавляют раствор $AgNO_3$ до появления мути и вновь прибавляют KCN до ее исчезновения. Так продолжают до тех пор, пока муть, вызванная 2 каплями раствора $AgNO_3$, не будет исчезать при добавлении двух капель раствора KCN. Между растворами цианида калия и нитрата серебра надо найти отношение, для чего в стакан емкостью 400 *мл* наливают 200 *мл* воды, 3 *мл* $NH_4OH$, 2 *мл* 10%-ного раствора KJ, 30 *мл* титрованного раствора $AgNO_3$ и титруют цианидом калия, как описано выше, пока слабая муть не будет исчезать при прибавлении 2 капель раствора KCN.

Как указано выше, титр раствора KCN надо устанавливать по никелю или стали с известным содержанием никеля. При анализе сталей железо в растворе связывают лимонной кислотой или пирофосфатом натрия.*

## Меркуриметрия

(Теория меркуриметрических методов изложена на стр. 496 и сл.).

### Приготовление титрованных растворов

**Приготовление 0,1*N* раствора нитрата ртути (II).** Отвешивают вычисленное количество нитрата ртути (II), переносят в мерную колбу емкостью 250 *мл*, прибавляют 5 *мл* 6*N* $HNO_3$ и немного воды; по растворении разбавляют водой до метки и перемешивают.

**Установка титра раствора нитрата ртути (II) по титрованному раствору роданида** (стр. 587).

*Ход работы.* К 25—40 *мл* 0,1 *N* раствора нитрата ртути (II) прибавляют 1 *мл* раствора железных квасцов (индикатор) и 5 *мл* 6*N* $HNO_3$. Затем раствор титруют при температуре не выше 20°

[1]* T. Moore, Ch. News, **59**, 160, 292 (1889); **72**, 92 (1895).*

титрованным 0,1 *N* раствором роданида до появления коричневатого окрашивания. Поправка на индикатор ничтожно мала.

Примечания. 1. Образующийся при титровании роданид ртути (II) — соль мало растворимая, но остающаяся все же в растворе вследствие образования ею комплекса с ионами двухвалентной ртути:

$$Hg^{2+} + 2CNS^- \rightleftarrows Hg(CNS)_2,$$

$$Hg(CNS)_2 + Hg^{2+} \rightleftarrows 2Hg(CNS)^+.$$

$Hg(CNS)_2$ растворяется также и в избытке раствора роданида с образованием комплексных ионов:

$$Hg(CNS)_2 + CNS^- \rightleftarrows Hg(CNS)_3^-,$$

$$Hg(CNS)_2 + 2CNS^- \rightleftarrows Hg(CNS)_4^{2-}.$$

Титруемый раствор остается прозрачным до тех пор, пока титрование не приблизится к точке эквивалентности. В это время в растворе остается уже мало $Hg^{2+}$ для превращения $Hg(CNS)_2$ в комплекс $Hg(CNS)^+$ и роданид ртути (II) выпадает в виде бесцветных игольчатых кристаллов. Этот осадок не мешает резкости перехода окраски раствора.

2. Можно также применить обратное титрование (раствора роданида раствором нитрата двухвалентной ртути). В этом случае $Hg(NO_3)_2$ добавляют до исчезновения красновато-коричневой окраски раствора. Цвет начинает слабеть до достижения конечной точки, и это постепенное ослабление интенсивности окраски указывает на приближение конечной точки титрования. Последний переход от коричневатого к бесцветному наблюдается очень отчетливо.

3. Описанный метод дает возможность очень точно определить ртуть в различных ее соединениях. Однако ионы $Cl^-$ и $Br^-$ мешают, так как хлорид и бромид ртути (II) также мало диссоциированы. Следовательно, непосредственное определение ртути в сулеме [хлорид ртути (II)] этим методом невозможно. В этом случае раствор соли двухвалентной ртути надо влить в раствор NaOH, взятый в избытке, отфильтровать осадок окиси ртути, промыть его и растворить в $HNO_3$.

4. Цианид ртути (II) — соль значительно менее диссоциированная, чем роданид ртути (II). Присутствие этой соли не мешает титрованию роданидом избытка ионов $Hg^{2+}$. Этим пользуются для определения циана в цианидах. Раствор цианида прибавляют к отмеренному количеству титрованного раствора соли ртути, взятому в избытке:

$$Hg^{2+} + 2CN^- \rightleftarrows Hg(CN)_2,$$

а затем оттитровывают обратно избыток ионов $Hg^{2+}$ раствором роданида.

5. Роданид ртути растворяется при добавлении к нему KCNS или аммония с образованием комплексного соединения, дающего с ионами $Zn^{2+}$ мало растворимый кристаллический осадок:

$$Hg(CNS)_2 + 2CNS^- \rightleftarrows Hg(CNS)_4^{2-},$$

$$Hg(CNS)_4^{2-} + Zn^{2+} \rightleftarrows ZnHg(CNS)_4.$$

Это дает возможность объемного определения цинка. Осадку дают осесть на дно сосуда, отбирают аликвотную часть прозрачного раствора и оттитровывают его титрованным раствором ртути. Ионы $Al^{3+}$ и $Fe^{3+}$ не мешают; Cu, Bi, Ni, Co, Mn, $Fe^{II}$ ионы $Cr^{3+}$ и $Cl^-$ надо предварительно удалить [1].

---

[1] Подробно см.: И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, стр. 267, Л. 1932.

## Упражнения

**Определение хлорид-ионов титрованием их раствором нитрата ртути (II).** Как мы уже указывали (стр. 496), галогенид-ионы реагируют с ионами $Hg^{2+}$ с образованием мало диссоциированных галогенидов ртути (II):

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows HgCl_2.$$

Следовательно, при добавлении ионов ртути к раствору хлорида первые сейчас же удаляются вследствие образования мало диссоциированного хлорида ртути (II). При достижении точки эквивалентности концентрация ионов ртути (II) в растворе сразу резко возрастает. В качестве индикатора можно применять нитропруссид натрия; нитропруссид ртути (II) — очень мало растворимое соединение, и потому при появлении избытка ртути раствор становится мутным [1].

В конце титрования надо определить поправку на индикатор. Это может быть сделано следующим образом. По количеству израсходованного на титрование раствора ртути (II) приблизительно (с точностью $\pm 10\%$) рассчитывают концентрацию хлорида ртути (II) в конце титрования. Затем приготовляют раствор, содержащий такие же количества $HgCl_2$ и воды, какие имеет испытуемый раствор в конце титрования, и то же количество индикатора. К приготовленному таким образом раствору приливают по каплям титрованный раствор $Hg(NO_3)_2$ до появления мути. Найденную поправку вычитают из объема раствора $Hg(NO_3)_2$, израсходованного на титрование. Величина поправки несколько изменяется с изменением концентрации $HgCl_2$ в растворе в конце титрования, так как часть прибавленных в избытке ионов $Hg^{2+}$ реагирует с $HgCl_2$, образуя комплексные ионы:

$$HgCl_2 + Hg^{2+} \rightleftarrows 2HgCl^+.$$

Чем выше в растворе концентрация $HgCl_2$ в конце титрования, тем большее число ионов $Hg^{2+}$, удаленных из растворов вследствие образования комплекса $HgCl^+$, и, следовательно, тем больше поправка на индикатор. Для 50 *мл* 0,05*N* раствора $HgCl_2$ поправка равна 0,17 *мл* 0,1*N* раствора $Hg(NO_3)_2$.

Этот метод объемного определения хлоридов имеет большое практическое значение, так как он дает возможность *прямого определения хлорид-ионов в кислой среде даже при больших*

---

[1*] Значительно лучшим индикатором, чем нитропруссид натрия, является дифенилкарбазид, который образует с ионами $Hg^{2+}$ (но не с недиссоциированными молекулами $HgCl_2$) внутрикомплексное соединение, окрашенное в фиолетовый цвет. Подробнее см.: J. Dubsky, J. Trtilek, Mikroch. **12**, 315 (1932); Z. anal. Ch. **93**, 345 (1938); J. Trtilek, Coll. Czeck. Ch. Comm. **5**, 302 (1933); Лапин, Мороз, Зав. Лаб. **9**, 1247 (1940). Колориметрический вариант этого метода для определения очень малых количеств хлора — см.: Ю. Лурье, З. Николаева, Зав. Лаб. **11**, 161, (1946).*

*разбавлениях*. Метод заслуживает значительно большего применения чем то, которое он имеет в настоящее время.

Индикатор: Нитропруссид натрия, 10%-ный раствор. Раствор следует хранить в темной склянке. На каждые 10 *мл* титруемого раствора берут 0,1 *мл* этого индикатора.

*Ход анализа*: К отмеренному объему раствора хлорида прибавляют индикатор и титруют раствором $Hg(NO_3)_2$ до появления неисчезающей мути. Титр раствора $Hg(NO_3)_2$ устанавливают по чистому хлориду натрия в тех же условиях, в каких проводят титрование.

Поправку на индикатор определяют, как описано выше.

Примечания. 1. Присутствие минеральной кислоты не отражается на титровании.

2. Бромиды и роданиды можно титровать этим же способом.

3. Из солей металлов мешают соли меди, никеля, кобальта и кадмия, так как они также образуют мало растворимые нитропруссиды. Цинк, трехвалентное железо, висмут, марганец, алюминий, барий, кальций, стронций и магний в разбавленных растворах не мешают.

## Определение цинка осаждением его титрованным раствором гексацианоферрата (II) калия $K_4Fe(CN)_6$

Ионы $Zn^{2+}$ в нейтральных или кислых растворах реагируют с $K_4Fe(CN)_6$, образуя мало растворимую двойную соль:

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3Zn^{2+} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+.$$

Эту реакцию в течение более чем шестидесяти лет применяют для определения цинка. Однако до сравнительно недавнего времени конец титрования определяли только различными внешними индикаторами: нитратом уранила, молибдатом аммония или хлоридом трехвалентного железа. Из перечисленных внешних индикаторов наилучший — нитрат уранила. Подкисленный раствор соли цинка титруют при 40° раствором $K_4Fe(CN)_6$. При приближении к концу титрования каплю титруемого раствора присоединяют к капле 1%-ного раствора нитрата уранила, помещенной на специальную белую капельную пластинку, и через 30 сек. наблюдают цвет смеси. Появление бледного красновато-коричневого окрашивания [вследствие образования гексацианоферрата (II) уранила] указывает на достижение конечной точки титрования.

Пользование внешними индикаторами требует от работника всегда большого опыта; поэтому, где только можно, лучше заменять их внутренними индикаторами. В данном случае в качестве таких внутренних индикаторов могут служить дифениламин, дифенилбензидин и дифениламинсульфонат натрия (стр. 510 и сл.). Все эти вещества, как мы видели, являются окислительно-восстановительными индикаторами. Окислительный потенциал рас-

твора, содержащего ионы $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{4-}$, определяется следующим уравнением:

$$E = E_0 + 0{,}060 \lg \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \ (30°).$$

Кислый раствор смеси $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$-ионов имеет окислительный потенциал значительно более низкий по сравнению с требуемым для окисления перечисленных индикаторов до их интенсивно окрашенных соединений. Но если к раствору смеси ионов $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{4-}$ прибавить соль цинка, то гексацианоферрат (II)-ионы выпадут в осадок в виде $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$.

При удалении из раствора ионов $Fe(CN)_6^{4-}$ окислительный потенциал возрастает, и когда все ионы $Fe(CN)_6^{4-}$ выпадут в осадок, то при добавлении малейшего избытка цинка появляется яркосиний цвет окисленного индикатора. Выражение этого процесса в математической форме несколько осложнено тем, что соль цинка и гексацианоферрата (III) $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ также мало растворима. Растворимость ее, однако, значительно больше растворимости $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, и поэтому образование первой соли не мешает изменению цвета.

Титрование можно проводить также в обратном порядке. При прибавлении дифениламина к кислому раствору соли цинка, содержащему немного $K_3Fe(CN)_6$, образуется сине-фиолетовый продукт окисления. Этот цвет будет оставаться в анализируемом растворе при титровании его раствором $K_4Fe(CN)_6$ до тех пор, пока весь цинк не превратится в $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Первая же капля избытка $K_4Fe(CN)_6$ восстановит фиолетовую форму индикатора в бесцветную. Этим пользуются для определения цинка.

## Титрованные растворы

**Гексацианоферрат (II) калия $K_4Fe(CN)_6$ 0,05*M* раствор.** Продажную чистую соль $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ перекристаллизовывают из водного раствора и высушивают над насыщенным раствором $NaBr \cdot 2H_2O$ до постоянного веса. Так получают совершенно чистый тригидрат. Можно получить и безводную соль, нагревая продукт перекристаллизации при 100° до постоянного веса. Затем приготовляют 0,05 *M* раствор этой соли и стабилизуют его добавлением 0,2 *г* $Na_2CO_3$ на 1 *л* раствора. Титр раствора устанавливают по раствору соли цинка методом, описанным ниже.

**Соль цинка 0,1 *M* титрованный раствор.** Точно отвешенное количество химически чистого цинка растворяют в разбавленной $H_2SO_4$, раствор переносят в мерную колбу и разбавляют водой до метки. Полученный разбавленный раствор должен иметь концентрацию, близкую к 0,1*M*. По величине взятой навески цинка рассчитывают точную концентрацию раствора.

*Реактивы.* Гексацианоферрат (III) калия. 1%-ный раствор чистого $K_2Fe(CN)_6$ в воде, не содержащей $CO_2$. Сохраняют его в склянке из темного стекла.

Индикатор: 1%-ный раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте. Можно также применять дифенилбензидин и дифениламинсульфонат натрия, но с дифениламином получается лучшая точка конца титрования.

*Ход анализа* (при установке титра раствора $K_4Fe(CN)_6$ и при определении цинка в анализируемом растворе). К 25 *мл* раствора сульфата цинка, находящимся в конической колбе емкостью 250 *мл*, прибавляют от 25 до 75 *мл* воды, 2 *г* $(NH_4)_2SO_4$, от 10 до 30 *мл* 6*N* $H_2SO_4$, 2—3 капли раствора $K_3Fe(CN)_6$ и 2—3 капли раствора индикатора (дифениламина). Ждут немного, пока раствор не окрасится в голубой цвет. Далее титруют, переходя через конечную точку, 0,05 *M* раствором $K_4Fe(CN)_6$, пока цвет раствора не станет светлым желто-зеленым. При приближении к конечной точке замедляют скорость титрования и дают избыток не более 1—2 *мл* раствора $K_4Fe(CN)_6$. Затем медленно титруют обратно титрованным раствором соли цинка до появления пурпурного цвета. Резкое изменение окраски должно произойти от одной капли реактива. Если конечная точка будет перейдена, можно избыток цинка снова оттитровать раствором $K_4Fe(CN)_6$. К израсходованному на титрование объему раствора $K_4Fe(CN)_6$ добавляют поправку на индикатор, равную 0,05 *мл* 0,05*M* раствора $K_4Fe(CN)_6$ на 3 капли индикатора.

Примечания. 1. Железо и другие металлы, образующие нерастворимые соединения с $K_4Fe(CN)_6$, должны отсутствовать.

2. Появление начального голубого окрашивания раствора можно облегчить, приливая несколько миллилитров раствора $K_4Fe(CN)_6$ до прибавления $K_3Fe(CN)_6$ и индикатора.

3. Для получения совершенно правильных результатов (с относительной точностью $\pm 0{,}3\%$) надо строго соблюдать указанные выше условия титрования как при анализе, так и при установке титра. Скорость титрования вблизи конечной точки и прибавленный перед обратным титрованием избыток раствора $K_4Fe(CN)_6$ должны быть всегда одинаковыми. Неточность возрастает с увеличением прибавленного избытка раствора $K_4Fe(CN)_6$.

## *ЗАДАЧИ*

1. Укажите, как можно объемным способом определить содержание хлора в следующих хлоридах: $CaCl_2$, $MnCl_2$, $BaCl_2$, $FeCl_3$, $NaCl + NaHPO_4$, $NaCl + Na_2SO_3$, $NaCl + Na_2SO_4$.

2. Навеска в 0,2000 *г* сульфида цинка была обработана 50 *мл* 0,1000*N* раствора $AgNO_3$. После полного превращения сульфида цинка в $Ag_2S$ осадок был отфильтрован, промыт и избыток серебра в фильтрате был обратно оттитрован 15,50 *мл* 0,1*N* раствора роданида. Вычислите процентное содержание сульфида цинка в пробе.
*Отв.:* 84,04%.

3. При добавлении нитрата серебра к раствору $Na_2HPO_4$ образуется желтый осадок $Ag_3PO_4$. Осаждение можно сделать количественным, прибавляя столько NaOH (с фенолфталеином в качестве индикатора), сколько надо для нейтрализации кислоты, образующейся при первой реакции осаждения.

Напишите уравнения. Покажите, как можно на основе этой реакции создать метод аргентометрического определения фосфата.

4. На титрование 0,3074 *г* смеси чистых KCl и KBr было израсходовано 30,98 *мл* 0,1007*N* раствора $AgNO_3$. Вычислите процентные содержания KCl и KBr в этой смеси.
   *Отв.:* 34,85% KCl; 65,15% KBr.
5. Продумайте метод объемного определения серебра в сплаве серебра и никеля.
6. Навеска 0,3236 *г* смеси безводных галогенидов серебра была растворена в 50,00 *мл* 0,1810*M* раствора KCN. На обратное титрование избытка цианида было израсходовано 28,14 *мл* 0,1010*N* раствора $AgNO_3$. Вычислите процентное содержание серебра в первоначальной смеси.
   *Отв.*: 56,13% Ag.
7. Сколько миллилитров 0,0510*M* раствора $K_4Fe(CN)_6$ требуется на титрование 25,00 *мл* 0,1000*M* раствора $ZnSO_4$ по уравнению:

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3Zn^{2+} \rightleftarrows K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+ ?$$

   *Отв.:* 32,7 *мл*.
8. $KClO_3$ был растворен и восстановлен двуокисью серы в кислой среде до хлорида (напишите уравнение реакции). После удаления избытка $SO_2$ к раствору прибавили 50,00 *мл* 0,1001*N* раствора $AgNO_3$, осадок отфильтровали, промыли и затем в фильтрате оттитровали избыток иона $Ag^+$ 20,35 *мл* 0,09982*N* раствора $NH_4CNS$ (с каким индикатором?). а) Сколько $KClO_4$ было в первоначальном растворе? б) Можно ли было титровать хлорид, образовавшийся после восстановления $ClO_3^-$ до $Cl^-$ и удаления $SO_2$, методом Мора (для уменьшения кислотности раствора можно прибавлять реактивы, не содержащие хлоридов)?
9. Анализируемая проба является смесью хлорида и хромата щелочного металла. а) Как можно определить хлорид в этой смеси прямым титрованием? б) Можно ли аргенометрическим титрованием определить сумму хлорида и хромата?
10. К 100 *мл* свежеприготовленной сероводородной воды прибавили 50,00 *мл* 0,1000*N* раствора $AgNO_3$. Осадок отфильтровали и промыли. В фильтрате оттитровали кислоту, на что было израсходовано 38,50 *мл* 0,1015*N* раствора NaOH. а) Какой надо было применять индикатор? б) Сколько миллилитров 0,0990*N* раствора роданида потребовалось бы на титрование избытка серебра в фильтрате? с) Вычислите молярную концентрацию взятой для анализа сероводородной воды.

ГЛАВА XXXVI

# РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ОКСИДИМЕТРИИ

## Окислители

**Перманганат калия.** Этот окислитель был впервые предложен в 1846 г. Маргеритом [1] для общеизвестного титрования двухвалентного железа и скоро после этого стал обычнейшим реактивом в аналитических лабораториях. Перманганат калия — сильный окислитель; его окислительный потенциал в 1*N* сернокислом растворе — порядка 1,5 *в*. В кислой среде восстановление перманганата происходит по следующему уравнению:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O.$$

В слабокислом, нейтральном и щелочном растворах семивалентный марганец восстанавливается до четырехвалентного; во время титрования выделяется осадок гидрата двуокиси марганца:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-.$$

При титровании перманганатом бесцветных или слабо окрашенных растворов не требуется применение индикатора, так как избыток реактива обнаруживается по его собственному цвету. 0,1 *мл* 0,01*N* $KMnO_4$ придает 100 *мл* воды чрезвычайно бледную розовую окраску, 0,2 *мл* окрашивают 100 *мл* воды в более заметный беднорозовый цвет; температура раствора и концентрация в нем кислоты не отражаются на границе видимости розовой окраски. Поскольку интенсивность окраски окисленных форм дифениламина, дифенилбензидина, дифениламинсульфоновой кислоты (стр. 510) и фенантролиново-железного комплекса значительно сильнее, чем перманганата, применение этих индикаторов рекомендуется при титровании очень разбавленными растворами перманганата, если только индикатор не вступает в реакцию до достижения конца титрования.

В кислой среде $KMnO_4$ очень быстро реагирует со многими восстановителями по определенным стехиометрическим уравнениям. Однако применение его связано с некоторыми практическими затруднениями. Прежде всего, трудно получить $KMnO_4$

[1] F. Margueritte, C. r. 22, 587 (1846).

в совершенно чистом виде: обычно он загрязнен следами $MnO_2$. Следовательно, раствор, приготовленный из определенного количества химически чистой соли в мерной колбе, нуждается еще в установке титра. Кроме того, обыкновенная дестиллированная вода обычно содержит восстановители, реагирующие с перманганатом с образованием $MnO_2$. Поэтому для удаления двуокиси марганца необходимо фильтровать раствор перед употреблением через фильтр, не восстанавливающий перманганата. Присутствие $MnO_2$ чрезвычайно вредно, так как она каталитически ускоряет саморазложение перманганата при стоянии раствора. При соблюдении всех требуемых предосторожностей растворы перманганата, свободные от $MnO_2$, сохраняются без изменения долгое время. Кислые растворы перманганата нельзя сохранять, так как они разлагаются скорее нейтральных растворов, и образующаяся при этом двуокись марганца ускоряет дальнейшее разложение.

При кипячении растворы перманганата, особенно кислые, разлагаются с выделением кислорода; процесс каталитически ускоряется $MnO_2$. Это надо всегда иметь в виду, если какое-либо вещество окисляют в горячем растворе избытком перманганата (например, гипофосфит, фосфит, различные органические вещества), а затем обратно оттитровывают не вступивший в реакцию перманганат подходящим восстановителем. Было найдено, например, что при нагревании 0,05 *N* раствора перманганата в 0,4 *N* $H_2SO_4$ в течение 1 часа при 100° потеря от разложения достигает 0,6%; в 0,8 *N* $H_2SO_4$ эта потеря равна 1,7% в 2 *N* растворе кислоты — 58%. Разложение также заметно в горячих щелочных растворах. При обратном титровании избытка перманганата обычно добавляют в избытке титрованный раствор восстановителя (например, сульфата железа, оксалата и т. п.) и избыток последнего оттитровывают раствором перманганата. Непосредственное титрование перманганата восстановителем часто приводит к затруднениям, так как при этом образуются соединения марганца промежуточной степени окисления между двухвалентным марганцем и перманганатом, придающие раствору коричневатый оттенок. Полное обесцвечивание такого раствора с образованием ионов $Mn^{2+}$ часто происходит очень медленно.

Многие вещества, например $As_2O_3$, $Sb^{III}$, $H_2O_2$, гексацианоферрат (II) и т. д. можно титровать $KMnO_4$ в присутствии соляной кислоты. Этого нельзя сказать о титровании перманганатом $Fe^{2+}$. Реакция между перманганатом и $Fe^{2+}$ индуцирует (стр. 518) окисление соляной кислоты перманганатом с образованием хлора и хлорноватистой кислоты. Эти продукты окисления реагируют с $Fe^{2+}$ не полностью, и в результате на титрование железа в присутствии соляной кислоты расходуется слишком большое количество перманганата. Окисление соляной кислоты перманганатом можно полностью предупредить добавлением соли двухвалентного марганца.

**Сульфат церия (IV).** $Ce(SO_4)_2$ в качестве окислителя впервые применил Ланге [1], затем его употребляли и другие аналитики, но только с появлением систематических исследований Виллярда и Юнга и затем Фурмана и его сотрудников $Ce(SO_4)_2$ стал обычным реактивом в аналитической лаборатории. Его можно получить теперь в очень чистом виде в форме двойной соли, сульфата церия (IV) и аммония. $Ce(SO_4)_2$ — очень сильный окислитель, применяющийся только в кислой среде:

$$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}.$$

Раствор его имеет интенсивно желтый цвет, и в не слишком разбавленных растворах конечную точку титрования можно обнаружить без помощи какого-либо индикатора. Вообще же лучше добавлять подходящий индикатор.

Растворы $Ce(SO_4)_2$ имеют то преимущество перед растворами перманганата, что они не разлагаются при стоянии и даже кипячении. Если в кислой среде надо произвести окисление избытком окислителя при температуре кипения, то лучше брать для этой цели раствор $Ce(SO_4)_2$ вместо перманганата. Хлориды, конечно, при этом мешают, так как они восстанавливают в горячих растворах солей четырехвалентный церий до трехвалентного. Еще одним преимуществом сульфата церия (IV) является то, что при восстановлении его не получаются промежуточные продукты. $Ce(SO_4)_2$ может применяться для титрования двухвалентного железа в присутствии хлоридов.

Утверждают [2], что в сильнокислой среде $Ce^{IV}$ находится в виде комплексных анионов. Поэтому окислительный потенциал растворов солей Ce зависит от того, какая находится в растворе кислота и в какой концентрации. Наиболее сильным окислителем является ион $[Ce(ClO_4)_6^{2-}]$, который восстанавливается по уравнению:

$$Ce(ClO_4)_6^{2-} + e \rightarrow Ce^{3+} + 6ClO_4^-.$$

Смит и Гетц дают следующие окислительные потенциалы растворов церия в 1 $N$ — 8 $N$ растворах различных кислот.

| | | |
|---|---|---|
| В хлорной кислоте: | $Ce(ClO_4)_6^{2-}$ | 1,70—1,87 *в* |
| В азотной кислоте: | $Ce(NO_3)_6^{2-}$ | 1,61—1,56 *в* |
| В серной кислоте: | $Ce(SO_4)_3^{2-}$ | 1,44—1,42 *в* |
| В соляной кислоте: | $CeCl_6^{2-}$ | 1,28 *в* (в 1$N$ HCl разлагается). |

То, что растворы солей церия в $HClO_4$ и $HNO_3$ являются более сильными окислителями, чем растворы $Ce(SO_4)_2$ в $H_2SO_4$, можно использовать в аналитической химии.

---

[1] L. Lange, J. Prakt. Ch. **82**, 129 (1861).
[2] G. Smith, C. Getz, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **10**, 191 (1938).

**Бихромат калия.** Чистый $K_2Cr_2O_7$ можно получить, перекристаллизовывая его из водного раствора и высушивая при 150—180°. Поэтому титрованные растворы этой соли точно определенной концентрации можно приготовлять, отвешивая чистую сухую соль, растворяя навеску в воде и разбавляя полученный раствор до определенного объема. Титр растворов $K_2Cr_2O_7$ при стоянии не изменяется. Окислительный потенциал бихромата

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

в кислой среде меньше, чем окислительные потенциалы перманганата и четырехвалентного церия.

При восстановлении бихромата получаются зеленые ионы $Cr^{3+}$ и поэтому для определения конца титрования необходим индикатор. Больше всего для этой цели пригодны дифениламинсульфоновая кислота, дифенилбензидин и дифениламин; комплекс фенантролина и $Fe^{II}$ менее подходит, так как его окислительный потенциал очень высок. Большим практическим преимуществом бихромата является то, что $Fe^{II}$ можно титровать этим окислителем в присутствии соляной кислоты; последняя не окисляется бихроматом, если концентрация ее меньше 1—2*N*.

**Иод.** Окислительный потенциал иода значительно ниже окислительных потенциалов перечисленных выше окислителей (см. табл. стр. 501); величина его — примерно того же порядка, как и величина окислительного потенциала системы «двухвалентное железо — трехвалентное железо». Иод можно получить в чистом виде возгонкой, и титрованные растворы иода можно приготовить отвешиванием и растворением точных количеств этого очищенного продукта. Иод мало растворим в воде, но он легко растворяется в растворе KJ с образованием комплексных ионов трииодида:

$$J_2 + J^- \rightleftarrows J_3^-.$$

Иод улетучивается даже из растворов, содержащих KJ; избыток иодида понижает летучесть иода, потому что он сдвигает равновесие вправо (см. уравнение). При пользовании растворами иода нельзя оставлять раствор открытым дольше, чем это действительно необходимо. Кислые растворы иода нельзя сохранять, так как HJ легко окисляется кислородом воздуха, в результате чего титр раствора иода возрастает.

Растворы иода имеют интенсивно желтый цвет; поэтому титровать 0,1*N* и более концентрированными растворами иода можно без индикатора. Однако лучше все же применять индикатор — крахмал, образующий с иодом сильно окрашенное в синий цвет адсорбционное соединение. В некоторых случаях для определения конечной точки пользуются органическими растворителями, которые окрашиваются даже следами иода в яркий цвет.

В определениях, в которых иод добавляют с избытком, а затем этот избыток через некоторое время оттитровывают обратно, применяют специальные колбы с притертыми стеклянными пробками для предупреждения потери иода от улетучивания.

**Иодат калия.** $KJO_3$ можно легко получить в чистом виде перекристаллизацией из водного раствора и высушиванием при 180°. $KJO_3$ в присутствии иодида в кислом растворе заменяет иод:

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$$

* В очень многих случаях, когда анализируемый раствор, имеющий кислую реакцию, надо титровать иодом (например, при определении серы в черных металлах: $H_2S + J_2 \rightarrow 2HJ + S$), можно вместо иода применять нейтральный раствор смеси иодата и иодида. Раствор такой смеси, попадая из бюретки в анализируемый раствор, содержащий свободную кислоту, сейчас же вступает в реакцию с этой кислотой, выделяя иод, и, следовательно, действует совершенно так же, как и раствор иода. Но нейтральные растворы иодида и иодата значительно устойчивее растворов иода, из которых иод всегда постепенно испаряется и титр которых надо поэтому часто проверять*.

В сильно солянокислых растворах иодат количественно восстанавливается различными восстановителями до монохлорида иода [1]. Если концентрация соляной кислоты в конце титрования не меньше $3N$, то иодат реагирует количествено со многими восстановителями по следующим уравнениям:

$$2J^- + JO_3^- + 6H^+ + 3Cl^- \rightarrow 3JCl + 3H_2O,$$

$$2J_2 + JO_3^- + 6H^+ + 5Cl^- \rightarrow 5JCl + 3H_2O,$$

$$2HAsO_2 + JO_3^- + 2H^+ + H_2O + Cl^- \rightarrow 2H_3AsO_4 + JCl,$$

$$N_2H_4 + JO_3^- + 2H^+ + Cl^- \rightarrow JCl + N_2 + 3H_2O,$$

$$2SO_3^{2-} + JO_3^- + 2H^+ + Cl^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + JCl + H_2O,$$

$$* \; ZnHg(CNS)_4 + 6JO_3^- + 8H^+ + 6Cl^- \rightarrow$$

$$\rightarrow Zn^{2+} + Hg^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4HCN + 6JCl + 2H_2O. \; *$$

Вместо применения сильноконцентрированных растворов соляной кислоты можно [2] пользоваться $0{,}5N$ раствором $H_2SO_4$ с добавлением синильной кислоты. В этом случае вместо монохлорида иода получается цианид иода:

$$JO_3^- + 2J^- + 3HCN + 3H^+ \rightarrow 3JCN + 3H_2O.$$

Этот «иодо-циановый» метод дает превосходные результаты, *но применять его надо с очень большой осторожностью, так как синильная кислота исключительно опасный яд.*

---

[1] L. Andrews, J. Am. Ch. Soc. **25**, 757 (1903); G. Jamieson, Ind. Eng. Ch. **3**, 250 (1911); (*см. также: Ю. Лурье, Минеральное сырье, № 7, 731 (1931); И. Коренман, ЖПХ, № 6, 1087 (1935) и И. Коренман, Количественный микрохимический анализ, стр. 140—143, Л. 1935*).

[2] И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, стр. 452, Л. 1932.

**Бромат калия.** Эту соль можно получить в чистом виде, перекристаллизовывая ее из водного раствора и высушивая при 180°. $KBrO_3$ в кислой среде — сильный окислитель. Реагируя с различными восстановителями, он превращается в KBr. Первая же лишняя капля бромата вступает в реакцию с бромидом, выделяя свободный бром:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O.$$

Выделившийся бром заметен по желтому цвету, но с большей чувствительностью его присутствие обнаруживается азоиндикаторами, например метилкрасным или метилоранжевым. Эти индикаторы в кислой среде окрашены в красный цвет; при действии свободного брома они разрушаются, и цвет их переходит из красного в бледножелтый. Переход окраски — процесс необратимый, так как индикаторы разрушаются бромом. Реакция между бромом и индикатором происходит быстро, особенно в сильнокислой среде и при высоких температурах. Поскольку изменение цвета индикатора — процесс необратимый, бромат может реагировать с индикатором в отдельных местах раствора (куда попадают капли из бюретки) и до достижения конца титрования. Поэтому часто к концу титрования наблюдается ослабление цвета раствора.

Исследовано [1] большое число красителей в отношении их пригодности как индикаторов при броматных титрованиях. Очень хороши оказались красители: бордо [2], хризоидин R [3], нафтол черно-синий [4]. Они применяются в 0,1%-ных водных растворах. Индикаторами могут служить также индигосульфоновые кислоты, синий цвет которых разрушается бромом.

Непосредственное титрование броматом особенно оказалось пригодным для определения трехвалентных мышьяка и сурьмы, одновалентного таллия и гидразина в кислой среде:

$$BrO_3^- + 3As^{3+} + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3As^{5+} + 3H_2O,$$

$$3N_2H_4 + 2BrO_3^- \rightarrow 2Br^- + 3N_2 + 6H_2O.$$

Некоторые вещества непосредственно броматом не окисляются, но количественно реагируют с избытком брома. Кислые растворы брома точно определенной концентрации получают из титрованного раствора бромата добавлением к нему избытка бромида и кислоты:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O.$$

Бром очень легко улетучивается, поэтому все операции с избытком его надо проводить в колбах или склянках и притертыми стеклянными пробками и при возможно более низкой температуре. Не вошедший в реакцию избыток брома определяется иодо-

---

[1] O. Smith, H. Bliss, J. Am. Ch. Soc. 53, 2091 (1931).
[2] № 88 по Colour Index Society of Dyers and Colorists.
[3] № 21 по Colour Index Society of Dyers and Colorists.
[4] № 246 по Colour Index Society of Dyers and Colorists.

метрически (прибавляют $KJO_3$ и титруют тиосульфатом) или быстро приливают с избытком титрованный раствор мышьяковистой кислоты и затем обратно оттитровывают избыток последней раствором бромата.

Бромат имеет большое применение в органическом анализе. Вещества, содержащие фенольную группу, реагируют с бромом, образуя соответствующие продукты замещения. Обыкновенный фенол, например, вступая в реакцию с бромом, дает трибромфенолбромид, который при обратном титровании избытка брома (иодометрическом или при помощи $HAsO_2$) превращается в трибромфенол:

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OH + 3H^+ + 3Br^-.$$

Известный метод определения фенолов по Коппешаару[1] основан на этой реакции.

Очень важное применение этому методу было найдено при определении различных металлов, образующих нерастворимые соединения определенного состава с 8-оксихинолином (*о*-оксихинолином, оксином, стр. 83). 8-оксихинолин вступает в реакцию с бромом с образованием двубромзамещенного[2]:

$$C_9H_7ON + 2Br_2 \longrightarrow C_9H_5Br_2ON + 2H^+ + 2Br^-.$$

Определение магния этим способом описано на стр. 659.

**Гипохлорит кальция.** 0,1*N* растворы $Ca(OCl)_2$ очень устойчивы. Гипохлорит — сильный окислитель, имеющий то преимущество перед другими окислителями, что окисление им происходит в нейтральной и щелочной среде. Он быстро реагирует со многими веществами, которые другими окислителями в кислой среде или совсем не окисляются или окисляются очень медленно [например, $KMnO_4$ или $Ce(SO_4)_2$].

Во многих случаях гипобромит окисляет быстрее гипохлорита. Раствор гипобромита известной концентрации можно приготовить, добавляя KBr к титрованному раствору гипохлорита:

$$ClO^-_4 + Br^- \underset{\text{(в избытке)}}{\longrightarrow} BrO^- + Cl^-.$$

Обычно для окисления различных веществ раствор гипохлорита (или гипобромита) прибавляют в избытке, а затем этот избыток определяют иодометрически, добавляя KJ, кислоту и оттитровывая выделившийся иод тиосульфатом:

$$ClO^- + 2J^- + 2H^+ \longrightarrow J_2 + Cl^- + H_2O,$$

$$2S_2O_3^{2-} + J_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-.$$

Для обратного титрования можно также прибавлять в избытке титрованный раствор мышьяковистой кислоты и затем оттитровывать избыток последней гипохлоритом или броматом с метилкрасным в качестве индикатора (стр. 660):

$$ClO^- + HAsO_2 + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + Cl^-.$$

---

[1] W. Koppeschaar, Z. anal. Ch. **15**, 233 (1876).

[2] R. Berg, Pharm. Ztg. **71**, 1542 (1926).

В бикарбонатной среде аммиак количественно окисляется гипобромитом по уравнению:

$$2NH_3 + 3BrO^- \rightarrow N_2 + 3Br^- + 3H_2O.$$

На основе этой реакции разработан очень точный метод определения аммиака. Мочевина в бикарбонатной среде окисляется до азота, $CO_2$ и воды:

$$CO(NH_2)_2 + 3BrO^- \rightarrow CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3Br^-.$$

В щелочной среде сульфид, тиосульфат и тетратионат количественно окисляются до сульфата:

$$S^{2-} + 4OCl^- \rightarrow SO_4^{2-} + 4Cl^-,$$

$$S_2O_3^{2-} + 4OCl^- + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 4Cl^- + 2H^+.$$

Нитрит в слабощелочной среде окисляется до нитрата:

$$NO_2^- + OCl^- \rightarrow NO_3^- + Cl^-.$$

На этой реакции основан один из лучших методов определения нитритов.

Наконец, следует отметить, что перекись водорода в слабощелочной среде действует по отношению к гипохлориту и гипобромиту как восстановитель. Реакция происходит количественно по уравнению:

$$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + Cl^-.$$

* **Метаванадат аммония** $NH_4VO_3$. 0,1 *N* или 0,01 *N* растворы. Этот реактив был предложен В. Сырокомским и Ю. Клименко [1] и затем был всесторонне изучен в теоретическом и практическом отношениях [2]. При своем восстановлении ванадат переходит в ион $VO^{2+}$.

Ванадатометрически можно определить непосредственно: железо, молибден, вольфрам, уран, ванадид, олово, медь, титан, гидразин, гидроксиламин, сероводород, гипофосфит, сульфит и косвенно: кальций, барий, фосфор, свинец, серебро. *

## Восстановители

Для титрования различных окислителей применяются титрованные растворы восстановителей. Большинство из этих восстановителей на воздухе медленно окисляется. Поэтому титрованные растворы сильных восстановителей, например $TiCl_3$, $Ti_2(SO_4)_3$, $CrCl_2$, надо защищать от кислорода воздуха и титровать следует в атмосфере инертного газа: водорода, азота или $CO_2$. При соприкосновении с воздухом эти растворы быстро окисляются, особенно во время титрования. $TiCl_3$ и $CrCl_2$ — очень ценные реактивы, но так как работа с ними требует особых предосторожностей, они не являются обычными лабораторными реактивами и применяются только в некоторых специальных случаях технического анализа.

**Соли двухвалентного железа.** Растворы солей двухвалентного железа на воздухе медленно окисляются. Это окисление происходит относительно быстро в нейтральной среде, в присут-

[1] В. Сырокомский, Ю. Клименко, Зав. Лаб. **7**, 1093 (1938).

[2] В. Сырокомский, Л. Антропов, Зав. Лаб. **9**, 818 (1940) В. Сырокомский, Ю. Клименко. Зав. Лаб. **9**, 1077 (1940).

ствии же кислот оно замедляется. Наибольшей стабильностью обладают растворы, содержащие от 0,5 до 1 грамм-эквивалента свободной $H_2SO_4$ в 1 *л*. Но даже такие растворы нуждаются в ежедневной проверке их титра.

Титрованные растворы солей двухвалентного железа часто применяются для определения различных окислителей. Во многих случаях реакция происходит настолько быстро, что титрование может производиться прямо до конечной точки с применением одного из окислительно-восстановительных индикаторов (стр. 509). Так, раствором $FeSO_4$ можно прямо титровать кислые растворы $Ce(SO_4)_2$, бихромата и ванадата. При титровании перманганата добавляют раствор двухвалентного железа с небольшим избытком, а затем обратно оттитровывают последний; прямое титрование перманганата двухвалентным железом проходит не гладко. Некоторые окислители, $PbO_2$, сурик, пиролюзит ($MnO_2$) и $HNO_3$ реагируют с двухвалентным железом очень медленно; $HNO_3$ — в сильнокислой среде:

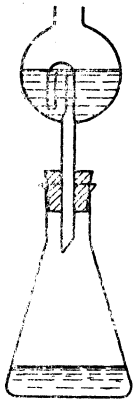


Рис. 116. Колба с ловушкой Контат-Геккеля.

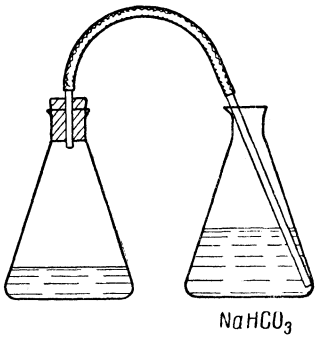



Рис. 117. Прибор для защиты кислых растворов от действия воздуха.

$$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O,$$

$$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + 2H_2O.$$

Последняя реакция каталитически ускоряется молибдатом [1].

В этих случаях анализируемое вещество (окислитель) нагревают с раствором соли двухвалентного железа, взятом в избытке, пока реакция не закончится. Но так как растворы двухвалентного железа очень чувствительны к окислению воздухом, особенно при высоких температурах, то для защиты их во время нагревания применяются специальные меры. Например, вытесняют воздух из сосуда, где происходит реакция, каким-либо инертным газом ($CO_2$, азотом и т. п.) и пропускают этот газ через раствор во время всего восстановления и титрования. Во многих случаях удовлетворительные результаты получаются более просто: установкой в горлышко колбы ловушки Контат-Геккеля (рис. 116) или применением приспособления, показанного на рис. 117.

[1] Объемное определение нитратов, основанное на восстановлении их избытком соли двухвалентного железа, см. в статье: I. Kolthoff, E. Sandell, B. Moskowitz, J. Am. Ch. Soc. 55, 1454 (1933).

В ловушку Контат-Геккеля [1] наливают такое количество воды или раствора $NaHCO_3$, чтобы конец сифонной трубки был погружен в жидкость. К концу кипячения ловушку наполняют примерно наполовину насыщенным раствором $NaHCO_3$ или 20%-ным раствором $KHCO_3$. При охлаждении колбы этот раствор автоматически всасывается в нее, пока давление $CO_2$ внутри колбы не сравняется с внешним давлением; бикарбонат в ловушке защищает содержимое колбы от кислорода воздуха. Прибор, показанный на рис. 117, применяется подобным же образом. Этот прибор удобен также в тех случаях, когда растворы после полного их восстановления надо защитить от окисления воздухом ($Sn^{IV} \rightarrow Sn^{II}$; $Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$ и т. д.).

**Тиосульфат натрия.** $Na_2S_2O_3$ — важнейший реактив в иодометрии. Растворы тиосульфата, приготовленные из чистой соли и совершенно чистой воды, вполне устойчивы. Но если вода содержит избыток $CO_2$, то происходит медленное разложение тиосульфата:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S$$

с выделением свободной серы.

Тиосульфат постепенно окисляется кислородом воздуха; при этом медленно образуется сульфит, который затем быстро окисляется до сульфата:

$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_3^{2-} + 2S \text{ (очень медленно)},$$

$$\frac{2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-}}{2S_2O_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2S} \text{ (с измеримой скоростью)},$$

Возможно также промежуточное образование тетратионата, особенно в присутствии меди, каталитически сильно ускоряющей разложение тиосульфата:

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2Cu^+ + S_4O_6^{2-} \text{ (мгновенно)},$$

$$4Cu^+ + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Cu^{2+} + 2H_2O \text{ (с измеримой скоростью)}.$$

Обыкновенная дестиллированная вода часто содержит в себе следы меди, попавшей в нее из перегонного куба. Поскольку присутствие меди очень вредно отражается на устойчивости растворов тиосульфата, при приготовлении последних надо пользоваться водой, очищенной от этого металла. Кроме того, рекомендуется добавление к свежеприготовленному раствору тиосульфата, для увеличения его стабильности, небольшого количества (0,1%) карбоната натрия. Роль $Na_2CO_3$ двояка: во-первых, он обезвреживает $CO_2$, которая может присутствовать в воде (см. выше, кислое разложение тиосульфата), во-вторых, $Na_2CO_3$ удаляет ионы меди.

Даже при применении всех перечисленных выше мер предосторожности растворы тиосульфата все же надо проверять через известные промежутки времени. Механизм их разложения чрезвычайно сложен. В дополнение к указанным выше источникам разложения растворов тиосульфата отметим еще одну причину их порчи — развитие в них особых микроорганизмов (тиобактерии). Эти организмы попадают в растворы тиосульфата из воздуха; они поглощают из этих растворов серу, превращая ее в сульфит, который, в свою очередь, легко окисляется кислородом воздуха до сульфата. Если в растворе происходит разложение под действием микроорганизмов, обычно в нем при стоянии

[1] A. Contat, Ch. Ztg. **22**, 293 (1898); H. Göckel, Z. angew. Ch. **13**, 620 (1899).

появляется сильная муть, и титр раствора падает довольно быстро. Такой раствор лучше всего выбросить, а взамен его приготовить новый в склянке, тщательно очищенной хромовой смесью.

В некоторых руководствах рекомендуется стабилизация растворов тиосульфата путем добавления к ним NaOH. Этого не следует делать, так как титр тиосульфата в таких растворах может увеличиться вследствие образования сульфита и сульфида.

**Мышьяковистый ангидрид.** Мышьяковистый ангидрид можно относительно легко получить в чистом виде. Это прекрасное исходное вещество для установки титра растворов иода в бикарбонатной среде. Применяется мышьяковистый ангидрид и при титровании броматом и гипохлоритом. В воде $As_2O_3$ растворяется очень медленно, в растворах NaOH растворяется легко. Титрованный раствор его обычно приготовляют растворением отвешенного количества чистого $As_2O_3$ в растворе NaOH, взятом в избытке, и добавлением соляной кислоты до нейтральной или слабокислой реакции по лакмусу. В щелочных растворах не следует сохранять $As_2O_3$, так как арсенит в этих условиях медленно окисляется кислородом воздуха до арсената и нормальность раствора понижается. Нейтральные и кислые растворы $As_2O_3$, с другой стороны, вполне устойчивы и сохраняются без изменения продолжительное время.

**Оксалат натрия и щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.** Оба эти вещества можно получить в чистом виде; они применяются для установки титра растворов перманганата и сульфата четырехвалентного церия. Кроме того, оксалат натрия является прекрасным исходным веществом для установки титра кислот (стр. 568), а щавелевая кислота — для установки титра щелочей. Растворы оксалатов и щавелевой кислоты при стоянии медленно разлагаются, особенно на свету:

$$H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O.$$

Титрованные растворы оксалата натрия и щавелевой кислоты надо сохранять в темноте, лучше всего в склянках из устойчивого стекла. В таких условиях растворы щавелевой кислоты могут сохраняться без изменения более года; растворы оксалата натрия значительно менее устойчивы.

**Гексацианоферрат (II) калия $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.** Эту соль легко получить в чистом виде перекристаллизацией ее из водного раствора. Сохранять ее можно в виде тригидрата над расплывающимся бромидом натрия или превратить ее в безводную форму высушиванием при 110°. Водные растворы $K_4Fe(CN)_6$ не очень устойчивы: происходит окисление их кислородом воздуха и, кроме того, разложение, особенно при действии света. Кислоты (например $CO_2$ в воде) каталитически сильно ускоряют это разложение. Поэтому для сохранения раствора рекомендуют сейчас же после приготовления добавление к нему 0,2% карбоната натрия. При хранении в темной склянке такой раствор сохраняется более месяца, хотя все же рекомендуется периодическая проверка его титра. $K_4Fe(CN)_6$ — прекрасное исходное вещество для установки титра растворов $Ce(SO_4)_2$. Кроме того, эта соль имеет большое практическое значение при определении цинка объемным путем (ход анализа — см. стр. 596).

ГЛАВА XXXVII

# МЕТОДЫ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИИ

## Приготовление 0,1*N* раствора перманганата калия

Дестиллированная вода обычно содержит следы веществ, медленно восстанавливающих перманганат с образованием водной двуокиси марганца. Для приготовления устойчивого раствора перманганата надо удалить эти окисляющиеся вещества, так как осадок двуокиси марганца способствует саморазложению перманганата (стр. 600). Это легче всего достигается кипячением приготовленного раствора перманганата в течение некоторого времени, охлаждением полученного не содержащего восстановителей раствора и отфильтровыванием осадка двуокиси марганца.

Около 3,2 *г* химически чистого $KMnO_4$ растворяют в 1 *л* воды, доводят раствор до кипения и продолжают нагревать при температуре, близкой к точке кипения, еще 1 час. Вместо кипячения можно оставлять раствор при комнатной температуре на два или три дня. Затем фильтруют через чистый асбест (освобожденный от органических примесей) или через фильтрующий тигель с пористой стеклянной пластинкой. Фильтрат переносят в чистую склянку со стеклянной притертой пробкой, предварительно обезжиренную при помощи хромовой смеси. Готовый раствор перманганата надо защищать от испарения из него воды, от пыли и паров различных восстановителей; хранить его надо в темноте или при рассеянном свете. Если через некоторое время на дне склянки появится осадок двуокиси марганца, надо еще раз профильтровать раствор и снова установить его титр.

Если требуется 0,01*N* раствор перманганата, его приготовляют из 0,1*N* раствора соответствующим разбавлением возможно более чистой прокипяченной и охлажденной водой. Такой разбавленный раствор следует приготовлять перед самым употреблением; хранить его невозможно, так как он сравнительно быстро разрушается.

## Установка титра. Основные (исходные) вещества

**Оксалат натрия $Na_2C_2O_4$. Кристаллическая щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.** В кислой среде щавелевая кислота окисляется перманганатом до $CO_2$ и воды:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O.$$

О чистоте этих основных веществ см. на стр. 568 и 572. Оксалат натрия — лучшее вещество для установки титра перманганата.

*Ход установки титра.* Навеску в 0,25—30 *г* чистого высушенного при 105—110° оксалата натрия (взятую с точностью до 0,1 *мг*) переносят в коническую колбу, растворяют в 60 *мл* воды и прибавляют 15 *мл* разбавленной (1 : 8) $H_2SO_4$ (не содержащей в себе восстановителей). Полученный раствор нагревают до 80—90° и медленно титруют перманганатом до появления первого неисчезающего бледнорозового окрашивания. Во время титрования раствор надо непрерывно перемешивать и добавлять новую порцию перманганата только после полного исчезновения окраски от предыдущей порции. К концу титрования температура раствора должна быть не ниже 60°. По числу миллилитров раствора перманганата, израсходованному на титрование, вычисляют его нормальность.

Примечания. 1. Механизм реакций, происходящих между ионами оксалата и перманганата, чрезвычайно сложен[1]. Первые капли перманганата реагируют со щавелевой кислотой очень медленно, но когда в результате реакции в растворе появляется некоторое количество ионов $Mn^{2+}$, реакция при температуре выше 60° идет почти мгновенно. Очевидно ионы $Mn^{2+}$ каталитически ускоряют реакцию между перманганатом и щавелевой кислотой. Справедливость этого вывода можно показать, прибавляя к раствору немного сульфата марганца перед началом титрования, — тогда первые же капли перманганата будут быстро восстанавливаться ионами $C_2O_4^{2-}$.

При титровании перманганатом $H_2O_2$ наблюдается подобное же явление: первые капли перманганата обесцвечиваются медленно, введение же в раствор в самом начале титрования следов соли двухвалентного марганца приводит к каталитическому ускорению реакции.

2. Во время титрования щавелевой кислоты перманганатом происходит любопытная индуцированная реакция окисления кислородом воздуха. Часть щавелевой кислоты окисляется кислородом до надугольной кислоты, распадающейся затем на $H_2O_2$ и $CO_2$. К концу титрования вся $H_2O_2$ исчезает, так как она количественно окисляется перманганатом до воды и кислорода. Этот побочный процесс не отражается, однако, на результатах титрования, так как на окисление 1 моля щавелевой кислоты требуется 2 грамм-эквивалента окислителя и на окисление 1 моля перекиси водорода, образовавшейся из 1 моля щавелевой кислоты, требуется такое же количество окислителя.

3. Горячие растворы щавелевой кислоты медленно разлагаются по уравнению

$$H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O.$$

Эта реакция ускоряется в присутствии солей двухвалентного марганца (действующих как катализатор), но все же если титрование производится точно в указанных выше условиях она происходит ничтожно мало. На титрование может пойти и больше перманганата, чем нужно, вследствие процесса саморазложения перманганата: в горячем кислом растворе перманганат медленно разлагается с выделением кислорода. Чтобы избежать этой ошибки,

[1] Подробности см.: И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, стр. 283, 284, Л. 1932.

надо титрование производить не слишком быстро и хорошо перемешивать раствор [1].

4. В присутствии соляной кислоты на титрование может пойти слишком большое количество перманганата вследствие того, что реакция между перманганатом и щавелевой кислотой индуцирует реакцию между перманганатом и ионами $Cl^-$. Этой ошибки можно избежать, прибавляя к раствору немного соли двухвалентного марганца. Если титрование происходит при температуре, превышающей 70°, то соляная кислота не мешает [2] даже и в отсутствие соли марганца.

5. Поправку на избыток перманганата, требуемый для получения заметного наглаз окрашивания титруемого раствора, можно найти следующим образом: оттитрованный раствор нужно охладить до комнатной температуры, прибавить к нему 0,1 *г* твердого иодида калия, 1—2 *мл* 0,5%-ного раствора крахмала и медленно оттитровать 0,01*N* раствором $Na_2S_2O_3$ до исчезновения синей окраски. Отношение между растворами перманганата и $Na_2S_2O_3$ находят следующим образом. К 50 *мл* 1*N* раствора $H_2SO_4$, содержащим 0,1 *г* иодида калия, приливают 2 или 3 *мл* 0,1*N* раствор перманганата и оттитровывают выделившийся иод 0,01*N* раствором $Na_2S_2O_3$, применяя крахмал в качестве индикатора.

6. Чтобы избежать ошибок, связанных с разложением щавелевой кислоты и перманганата при высоких температурах, рекомендуют [3] следующий метод установки титра при низкой температуре. Авторы получили результаты очень близкие к теоретическим.

*Установка титра по Фаулеру и Брайту.* В стакан емкостью 600 *мл* помещают 0,3 *г* оксалата натрия (высушенного при 105°) и приливают 250 *мл* разбавленной (5 : 95) $H_2SO_4$, предварительно прокипяченной в течение 10—15 мин. и охлажденной до 27±3°. Перемешивают до растворения оксалата и приливают, продолжая медленно перемешивать раствор, 39—40 *мл* 0,1*N* раствора перманганата (теоретически требуемое количество 0,1*N* $KMnO_4$ равно 44,73 *мл*). Перманганат надо приливать со скоростью 25—35 *мл* в минуту. Затем раствору дают постоять до исчезновения розовой окраски, нагревают до 55—60° и заканчивают титрование добавлением перманганата до появления слабой розовой окраски, не исчезающей в течение 30 сек. Последние 0,5—1 *мл* следует добавлять по каплям особенно осторожно, вливая каждую следующую каплю только после полного исчезновения окраски от предыдущей капли.

Если нужно, определяют то избыточное количество перманганата, которое необходимо, чтобы раствор окрасился в розовый цвет. Для этого проводят глухой опыт с тем же количеством $H_2SO_4$, нагретой до температуры, какую имел раствор оксалата в конце титрования.

7. Мы обнаружили, что продажный химически чистый оксалат натрия обычно содержит немного карбоната или бикарбоната натрия.

## Другие основные вещества

**Мышьяковистый ангидрид $As_2O_3$** (стр. 644).

$$5As_2O_3 + 4MnO_4^- + 12H^+ \rightarrow 5As_2O_5 + 4Mn^{2+} + 6H_2O$$

или

$$5HAsO_2 + 2MnO_4^- + 5H^+ + 2H_2O \rightarrow 5H_2AsO_4^- + 2Mn^{2+}.$$

$As_2O_3$ легко получить в очень чистом виде. При соблюдении требуемых условий реакция между $As_2O_3$ и $KMnO_4$ проходит

---

[1] Подробные исследования см. в статье: R. McBride, J. Am. Ch. Soc. **34**, 393 (1912).

[2] G. Baxter, J. Zanetti, Am. Ch. J. **33**, 500 (1905).

[3] R. Fowler, H. Bright, J. Research. Nat. Bur. Sandards, **15**, 493 (1935).

гладко без каких-либо побочных реакций. Поэтому мы предпочитаем применять $As_2O_3$ в качестве исходного вещества вместо оксалата натрия.

Титрование мышьяковистой кислоты перманганатом в сернокислой среде происходит вначале гладко, но скоро появляется желтовато-зеленое или коричневое окрашивание (комплексные арсенаты трехвалентного марганца), исчезающее очень медленно, даже при высоких температурах. Если титрование проводить в горячем растворе в присутствии соляной кислоты, его можно довести до конца, но лучше для ускорения реакции между мышьяковистой кислотой и перманганатом прибавлять катализатор.

Подходящим катализатором в этом случае могут служить следы иодата или иодида.

*Ход установки титра.* Навеску 0,2—0,25 *г* чистого $As_2O_3$, отвешенную с точностью до 0,1 *мг*, растворяют при комнатной температуре в 10 *мл* 3*N* NaOH, не содержащего восстановителей, приливают 15 *мл* соляной кислоты (1 : 1), разбавляют 50 *мл* воды, прибавляют 1 каплю 0,002*M* раствора $KJO_3$ и титруют перманганатом до появления розового окрашивания.

Примечание. Ошибка этого титрования не превышает 0,02%. Если в качестве индикатора применяют фенантролин-$Fe^{2+}$, то конец титрования совпадает с точкой эквивалентности [1].

**Соль Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)\cdot 6H_2O$.** Хотя соль Мора имеет большой эквивалентный вес и титрование железа в ней перманганатом идет очень легко и точно, все же эта соль мало применяется для установки титра перманганата, так как она обычно загрязнена марганцем, цинком и магнием. Эти металлы входят в состав соли Мора также в виде двойных сульфатов с аммонием, изоморфных с $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$, и поэтому они не могут быть отделены ни перекристаллизацией соли, ни осаждением ее спиртом из водного раствора (стр. 179).

Таким образом, на соль Мора нельзя вполне положиться как на хорошее исходное вещество для установки титров. Но, принимая во внимание ее большой эквивалентный вес и простоту хода установки титра по этой соли, можно предложить следующее: заготовить большую пробу соли Мора, имеющей однородный зеленый цвет во всех своих частях, измельчить ее, определить ее активность в отношении перманганата (т. е. оттитровать небольшую навеску соли раствором перманганата с известным титром), а затем хранить в банке с хорошо притертой пробкой для предупреждения окисления железа.

Такая проба может затем служить для установки титра различных растворов перманганата.

*Ход установки титра:* навеску около 1,2 *г* соли Мора (отвешенную с точностью до 0,1 *мг*) растворяют в 50 *мл* 1*N* $H_2SO_4$, добавляют 5 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты и титруют перманганатом до появления неисчезающего розового окрашивания.

**Иодистый калий KJ.** Это вещество может быть получено в очень чистом виде. Оно оказалось очень хорошим исходным веществом [2,3] для установки титра растворов нитрата серебра [2],

[1] I. Kolthoff, H. Laitinen, I. Lingane, J. Am. Ch. Soc. **59**, 429 (1937).

[2] См. I. Kolthoff, I. Lingane, J. Am. Ch. Soc. **58**, 1524 (1936).

[3] I. Kolthoff, H. Laitinen, I. Lingane, ibid.

перманганата калия и сульфата церия (IV) [1]. Установка титра раствора перманганата производится или потенциометрически, или [2] в 4*N* растворе соляной кислоты (стр. 604), или же иодцианидным методом [3] (стр. 604).

## Перманганатометрические определения

**Железо.** Двухвалентное железо очень легко титровать перманганатом. Раствор подкисляют $H_2SO_4$ и прямо титруют до конечной точки. Переход окраски раствора в конце титрования наблюдается более отчетливо при добавлении к раствору нескольких миллилитров 85%-ной фосфорной кислоты. Последняя образует с ионами $Fe^{3+}$ бесцветное комплексное соединение и потому в присутствии фосфорной кислоты раствор в конце титрования переходит из бесцветного в розовый. При отсутствии фосфорной кислоты в растворе окраска его в конечной точке изменяется от желтой к розовой. Плавиковая кислота действует подобно фосфорной, но она разъедает стенки колбы, и потому ее применяют только, когда это действительно нужно (стр. 781). При добавлении плавиковой кислоты титрование надо производить в отсутствие воздуха, так как HF ускоряет окисление двухвалентного железа кислородом воздуха. Ионы $Cl^-$ мешают титрованию железа.

Мы уже отмечали (стр. 601), что реакция между двухвалентным железом и перманганатом индуцирует окисление перманганатом соляной кислоты до хлорноватистой кислоты или хлора. Поэтому в присутствии хлоридов получаются повышенные результаты и конечная точка не постоянна. Влияние хлоридов практически уничтожают, добавляя соль двухвалентного марганца (в виде так называемой смеси Циммермана-Рейнгардта, стр. 621) и медленно титруя. Однако в присутствии большого количества соляной кислоты титрование в этих условиях не приводит к очень точным результатам. Розовая окраска в конце титрования быстро исчезает, так как избыток перманганата все же медленно окисляет соляную кислоту. Даже при пользовании смесью Циммермана-Рейнгардта часто рекомендуют предварительное удаление большей части соляной кислоты выпариванием.

Титрование двухвалентного железа перманганатом часто применяют для к о с в е н н о г о определения более сильных восстановителей. Растворы солей $Sn^{II}$, $Ti^{III}$ и $Cu^{I}$ можно, например, титровать **н е п о с р е д с т в е н н о** перманганатом только в токе $CO_2$ или азота, так как эти сильные восстановители легко окисляются кислородом воздуха.

---

[1] I. Kolthoff, H. Laitinen, I. Lingane, J. Am. Ch. Soc. **59**, 429 (1937).

[2] L. Andrews, J. Am. Ch. Soc. **25**, 756 (1903).

[3] R. Lang, Z. anorg. Ch. **122**, 322 (1922).

Но окисления этого можно совсем избежать, прибавляя к таким растворам сейчас же после их получения (действием восстановителей) большое количество раствора трехвалентного железа:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+},$$

$$Fe^{3+} + Cu^{+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+},$$

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}.$$

Образуется эквивалентное количество двухвалентного железа, которое можно оттитровать перманганатом или любым другим окислителем ($K_2Cr_2O_7$, $Ce(SO_4)_2$ и т. д.) и в присутствии воздуха.

Восстановление трехвалентного железа входит также в метод определения гидроксиламина. В кипящем кислом растворе гидроксиламин восстанавливает трехвалентное железо по следующему уравнению [1]:

$$2NH_2OH + 4Fe^{3+} \longrightarrow N_2O + 4Fe^{2+} + H_2O + 4H^{+}.$$

**Восстановление трехвалентного железа до двухвалентного.** Железо часто встречается в виде трехвалентного или в виде смеси обеих форм, трехвалентной и двухвалентной. Если требуется определение всего железа, то сначала надо количественно восстановить трехвалентное железо до двухвалентного. Избыток восстановителя нужно затем удалить из раствора перед титрованием или превратить в неокисляемое перманганатом соединение. Для восстановления трехвалентного железа могут применяться различные вещества [2]:

1. Сероводород и сернистая кислота, избыток которых затем удаляют кипячением в условиях, предупреждающих возможность окисления двухвалентного железа кислородом воздуха (стр. 608).

2. Водород с платиновой чернью или платинированной платиновой сеткой в качестве катализатора. Этот метод вряд ли когда-либо применялся.

3. Металлы, количественно восстанавливающие трехвалентное железо до двухвалентного, например цинк, кадмий, алюминий, серебро (стр. 518), и т. п.:

$$2Fe^{3+} + Zn \longrightarrow 2Fe^{2+} + Zn^{2+}.$$

4. Раствор $SnCl_2$, восстанавливающий трехвалентное железо очень быстро. Избыток реактива удаляется окислением его до четырехвалентной формы при помощи сулемы:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+},$$

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \longrightarrow 2Hg_2Cl_2 + Sn^{4+} + 2Cl^{-}.$$

Из перечисленных методов широкое применение имеют только методы восстановления металлами и хлоридом олова (II).

---

[1] W. Bray, M. Simpson, A. McKenzie, J. Am. Ch. Soc. **41**, 1363 (1919).

[2] О мешающем влиянии веществ, восстанавливающихся одновременно с железом и приводящих, таким образом, к повышенным результатам, см. стр. 774.

**Восстановление металлами. Редуктор Джонса.** Из всех металлов для восстановления железа чаще всего пользуются цинком. Цинк имеется в продаже в очень чистом виде, но все же его надо всегда испытывать на содержание в нем железа. Для этого около 10 *г* цинка растворяют в 100 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$ и добавляют 1—2 капли 0,1 *N* раствора перманганата. Раствор должен стать заметно окрашенным в розовый цвет. Вместо цинка часто применяют кадмий и алюминий. Все эти три металла лучше всего применять в виде проволоки, свернутой в спираль или цепочку, чтобы ее можно было легко вынуть из раствора по окончании восстановления. Кадмий имеется в продаже в чистом виде и не содержит железа; алюминий обычно содержит следы железа и потому он менее пригоден для восстановления. Можно, конечно, провести с алюминием глухой опыт, но это не очень удобно, так как для нахождения точной поправки надо определять вес алюминия, перешедшего в раствор.

Очень чистые сорта цинка и кадмия реагируют с кислотами довольно медленно. Присутствие в них следов других металлов, например меди и цинка, заметно ускоряет эту реакцию, но с другой стороны, такие не очень чистые металлы при восстановлении слишком быстро растворяются в кислоте с выделением водорода и, следовательно, быстро расходуются. Это можно предупредить предварительным их амальгамированием. При обработке цинка или кадмия разбавленным раствором соли ртути металл покрывается слоем ртути, так как она стоит ниже цинка и кадмия в ряду напряжений:

$$Hg^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Hg.$$

При рассмотрении электролитических методов выделения металлов мы отмечали, что водород обладает высоким перенапряжением на поверхности ртути (см. стр. 165). Это объясняет, почему восстановление трехвалентного железа в кислом растворе амальгамированным цинком происходит с очень малым выделением водорода.

Восстановление амальгамированным цинком обычно производят в редукторе Джонса [1], состоящем из стеклянной трубки, наполненной амальгамированным цинком и снабженной внизу стеклянным краном. Через эту трубку пропускают анализируемый раствор. Цинк в такой колонке действует сильнее, чем если бы его просто всыпали в анализируемый раствор, вследствие большой поверхности соприкосновения металла с раствором.

На рис. 118 показан редуктор Джонса в его наиболее употребительной форме. Трубка должна быть такой длины, чтобы высота колонки цинка в ней была равна 250—350 *мм*, внутренний диаметр трубки около 20 *мм*. Слой цинка помещают на слой стеклянной ваты, поддерживаемой дырчатой фарфоровой пла-

[1] C. Jones, Trans. Am. Inst. Mining Engrs. **17**, 411 (1888—1889); обсуждение влияния различных факторов на действие амальгамированного цинка см. в статье: H. Stone, D. Hume, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **11**, 598 (1939).

стинкой. Расстояние между нижним краем верхнего резервуара (воронки) и цинком должно быть коротким. Отводящая трубка присоединена к конической колбе емкостью 500 *мл* при помощи резиновой пробки с двумя отверстиями; во второе отверстие пробки вставляют изогнутую стеклянную трубку для присоединения к отсасывающей установке.

Амальгамированный цинк для редуктора приготовляют следующим образом. Около 300 *г* чистого гранулированного (20—30 меш) цинка помещают в стакан и обрабатывают 300 *мл* 2%-ного раствора $Hg(NO_3)_2$ или $HgCl_2$ и 1—2 *мл* концентрированной $HNO_3$. Смесь хорошо перемешивают 5—10 мин., сливают раствор и промывают цинк два-три раза декантацией. Амальгамированный цинк должен иметь яркий серебряный блеск. Наполнив трубку редуктора этим цинком, его промывают еще раз в трубке, пропуская через нее 500 *мл* дестиллированной воды при слабом отсасывании. После промывания цинка редуктор оставляют наполненным водой, чтобы предупредить окисление цинка и образование основных солей.

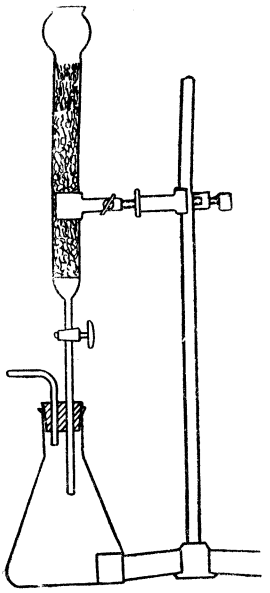


Рис. 118. Редуктор Джонса.

*Ход восстановления трехвалентного железа при помощи редуктора Джонса.* Восстанавливаемый раствор $Fe_2(SO_4)_3$ должен иметь объем от 100 до 150 *мл*, концентрация свободной $H_2SO_4$ в нем должна быть примерно 2*N* и содержание железа в растворе не должно превышать 0,25 *г*. Сначала промывают редуктор 150—200 *мл* разбавленной (1 : 2) $H_2SO_4$, вливая последнюю порциями по 30 *мл* каждая. Затем присоединяют к редуктору чистую колбу и с помощью слабого отсасывания пропускают через редуктор холодный раствор соли трехвалентного железа со скоростью не более 75 *мл* в минуту. При этом надо следить, чтобы уровень жидкости в редукторе во все время восстановления не падал ниже верхнего края слоя цинка, так как проникание воздуха в колонку может привести к ошибочным результатам.

Когда весь раствор соли железа пройдет таким образом сквозь редуктор, обмывают сосуд, в котором он находился, тремя порциями $H_2SO_4$ (1 : 20) по 25 *мл* каждая, присоединяя промывные воды к главному раствору и выжидая полного прохождения каждой порции промывных вод через редуктор перед добавлением следующей порции. Наконец, промывают редуктор еще тремя порциями по 25—35 *мл* чистой воды. Это конечное промывание водой необходимо для полного удаления из редук-

тора кислоты, которая вызвала бы ненужное растворение цинка при дальнейшем стоянии редуктора после анализа.

Полноту восстановления железа проверяют, прибавляя к капле восстановленного раствора, помещенной на фарфоровую пластинку, каплю раствора KCNS. Если восстановление прошло полностью, то не должно появляться розовое окрашивание.

Отделив колбу-приемник от редуктора, обмывают над ней конец отводной трубки редуктора, вливают в колбу 25 *мл* раствора Циммермана-Рейнгардта и сейчас же титруют 0,1*N* раствором перманганата так, как описано на стр. 622.

Для получения точных результатов надо провести глухой опыт, пропустив через редуктор 200 *мл* разбавленной (1 : 20) $H_2SO_4$ и оттитровав их затем 0,1*N* раствором перманганата. Если цинк достаточно чист, то поправка на глухой опыт не должна превышать 0,05 *мл* 0,1*N* перманганата. Глухой опыт лучше производить до пропускания через редуктор анализируемого раствора, а не после него, так как получение малой цифры глухого опыта дает уверенность в том, что редуктор находится в надлежащем порядке.

Примечания. 1. Анализируемый раствор может содержать свободную HCl или $H_2SO_4$ в концентрации от 0,5 до 5*N*. Лучше пользоваться $H_2SO_4$ вместо HCl, так как последняя мешает последующему титрованию (стр. 517).

2. Растворы, содержащие соединения меди, олова, мышьяка, сурьмы и других металлов, восстанавливаемых цинком, никогда нельзя пропускать через редуктор. Если эти вещества содержатся в анализируемом растворе, их надо удалить перед восстановлением. Платина, переходящая в малых количествах в раствор из платиновой посуды, быстро восстанавливается до металла в верхней части цинковой колонки и, следовательно, не мешает.

3. Азотная кислота и нитраты должны отсутствовать, так как они частично восстанавливаются до гидроксиламина и других соединений. Если анализируемый раствор содержит в себе $HNO_3$, его выпаривают досуха, к остатку прибавляют 3 *мл* воды, 2 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и снова выпаривают до появления паров $H_2SO_4$. Выпаривание с $H_2SO_4$ повторяют еще раз для уверенности в полном удалении $HNO_3$, затем разбавляют водой до 100 *мл*, приливают 4—5 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и приступают к восстановлению.

4. Органические вещества, титруемые перманганатом, также должны отсутствовать. Их можно разрушить нагреванием пробы с концентрированными $HNO_3$ и $H_2SO_4$. Затем раствор многократно выпаривают с одной $H_2SO_4$ для полного удаления $HNO_3$.

5. Кроме железа, в редукторе восстанавливаются до определенной валентности молибден, хром, титан и ванадий. Уран восстанавливается главным образом до четырехвалентного, но частично до трехвалентного. Так как соли трехвалентного урана очень неустойчивы на воздухе, их можно быстро окислить до четырехвалентного состояния, пропуская через раствор после его восстановления ток воздуха. Соединения четырехвалентного урана вполне устойчивы на воздухе[1] и их можно затем титровать перманганатом, как соли двухвалентного железа.

6. Продукты восстановления в редукторе Джонса всех других металлов, кроме железа и урана ($UO^{2+}$), неустойчивы на воздухе и их надо, следовательно, защищать от возможности окисления кислородом воздуха сейчас же после восстановления в редукторе. Это можно легко сделать, налив

[1] G. Lundell, H. Knowles, J. Am. Ch. Soc. **47**, 2637 (1925).

в приемник раствор $Fe_2(SO_4)_3$ или железных квасцов в таком количестве, чтобы отводная трубка редуктора была погружена в раствор. Восстановленный редуктором раствор вступает в реакцию с раствором трехвалентного железа с образованием эквивалентного количества двухвалентного железа, которое затем может быть легко оттитровано перманганатом или любым другим подходящим окислителем.

**Восстановление хлоридом двухвалентного олова.** В горячем растворе ионы $Fe^{3+}$ быстро восстанавливаются ионами $Sn^{2+}$ (прибавляемыми в виде $SnCl_2$) до двухвалентного состояния:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}.$$

Избыток двухвалентного олова можно уничтожить прибавлением $HgCl_2$ (сулемы), который восстанавливается при этом до $Hg_2Cl_2$ (каломели). Последний не реагирует в заметной степени с перманганатом и другими окислителями, применяющимися при титровании $Fe^{II}$, и может быть поэтому оставлен в растворе.

Этот метод восстановления железа очень часто применяют при анализе железных руд.

При восстановлении железа хлоридом олова (II) надо быть очень осторожным, чтобы не прибавить больше, чем самый незначительный избыток последнего. Иначе может образоваться металлическая ртуть по уравнению:

$$Sn^{2+} + HgCl_2 \rightarrow Sn^{4+} + Hg + 2Cl^-.$$

При появлении металлической ртути (заметной по ее серому цвету) анализ следует считать испорченным, потому что ртуть в мелко раздробленном виде окисляется перманганатом (и хроматом). Реакцию между $SnCl_2$ и $HgCl_2$ надо всегда производить в холодных растворах и прибавлять $HgCl_2$ возможно быстрее. Присутствие большого количества осадка хлорида ртути (I) (каломели) также недопустимо, так как он может частично окислиться перманганатом или ионами $Fe^{3+}$; это еще одна причина, почему избыток $SnCl_2$ в растворе должен быть минимальным.

Подробное описание восстановления трехвалентного железа хлоридом олова (II) приводится ниже (см. определение железа в руде).

**Определение железа в железной руде.** Важнейшие железные руды являются окисями или гидроокисями железа:

$Fe_2O_3$ (гематит); $Fe_3O_4$ (магнетит),

$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (гетит); $[Fe_2O_3 \cdot H_2O] \cdot {}_xH_2O$ (лимонит).

Меньшее значение имеет карбонат железа

$FeCO_3$ (сидерит).

Безводные окиси железа $Fe_2O_3$ и $Fe_3O_4$ растворяются в кислотах медленно, остальные руды растворяются довольно легко. Лучшей кислотой для растворения железных руд является концентрированная соляная кислота. $H_2SO_4$ и окисляющие кислоты, вроде $HNO_3$, неприменимы. Растворение гематита и магнетита

в соляной кислоте значительно облегчается при добавлении $SnCl_2$.

Для ускорения растворения очень важно, чтобы проба руды была тонко измельчена. Если после обработки кислотой останутся темные частички неразложенной руды, надо остаток отфильтровать, промыть, сплавить его с $Na_2CO_3$ и обработать полученный сплав соляной кислотой.

Железные руды могут содержать помимо железа еще кремнекислоту, алюминий, кальций, магний, марганец, щелочные металлы, фосфор, серу, титан, ванадий, хром и другие элементы. Иногда в них присутствуют органические вещества. Из перечисленных компонентов объемному определению железа могут помешать титан, ванадий, хром и органические вещества. Титан не мешает, если железо восстанавливается хлоридом олова (II), но при восстановлении металлами, например в редукторе Джонса, титан восстанавливается вместе с железом. Применение редуктора Джонса поэтому обычно невозможно при анализе железных руд, так как титан в них постоянно встречается, иногда даже в больших количествах. Ванадий восстанавливается хлоридом олова (II) до ионов ванадия, которые не окисляются сулемой, и, следовательно, титруются вместе с железом перманганатом калия. Если титрование производить не перманганатом, а $K_2Cr_2O_7$ с дифениламинсульфоновой кислотой в качестве внутреннего индикатора, то при надлежащей кислотности раствора ванадий не мешает титрованию. Хром не часто встречается в железных рудах в заметных количествах; он не восстанавливается хлоридом олова (II) и, следовательно, при пользовании этим восстановителем не мешает определению железа.

Органические вещества легко разрушаются обработкой кислого раствора пробы хлоратом калия или перманганатом перед добавлением хлорида олова (II). Их можно также удалить прокаливанием пробы перед ее растворением.

*Необходимые реактивы.* Хлорид олова (II): 150 *г* свободного от железа $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 1 *л* разбавленной (1 : 2) HCl. Этот раствор должен быть свежеприготовленным.

Хлорид ртути (II): 5%-ный раствор $HgCl_2$ в воде.

Раствор Циммермана-Рейнгардта:
70 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ растворяют в 500 *мл* воды, добавляют при перемешивании 125 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и 125 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты, после чего разбавляют водой до 1 *л*.

*Ход анализа.* Отвесив на точных весах от 0,3 до 0,35 *г* тонко измельченной воздушно-сухой руды, переносят навеску в стакан[1] емкостью 250 *мл*, прибавляют 10 *мл* концентрированной соляной кислоты, 3 *мл* раствора $SnCl_2$ и нагревают на паровой бане до полного растворения окиси железа, что обнаруживается по

[1] Если известно или имеются основания предполагать, что руда содержит органические вещества, ее прокаливают после взвешивания в открытом фарфоровом тигле при темнокрасном калении, а затем количественно переносят в стакан.

получению совершенно белого остатка. Если останутся темные частицы, прибавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревание на бане, прибавляя время от времени еще азотной кислоты, пока остаток не станет белым или пока не будет обнаружено, что $HNO_3$ на него не действует. Если применялась $HNO_3$, надо выпарить жидкость досуха, нагреть сухой остаток короткое время при 110° для удаления кислот и обработать его 10 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Если после этого останутся еще темные неразложенные частицы, надо сплавить остаток с карбонатом натрия [1]. Поступают следующим образом. Нерастворимый остаток отфильтровывают через маленький фильтр и промывают его разбавленной соляной кислотой. Затем переносят фильтр с остатком в фарфоровый тигель [2], сжигают фильтр, прокаливают остаток и сплавляют его в тигле с 0,5 *г* безводного $Na_2CO_3$. Полученный сплав обрабатывают соляной кислотой и присоединяют к главному раствору руды.

Затем разбавляют (или концентрируют) раствор до объема в 15—20 *мл*. В нем должно быть не намного больше 5 *мл* свободной концентрированной соляной кислоты. Прилив к раствору по каплям 2—3%-ный раствор $KMnO_4$ до появления розового окрашивания, нагревают почти до кипения и осторожно прибавляют из пипетки по каплям при непрерывном помешивании раствор $SnCl_2$ до исчезновения желтого цвета ионов $Fe^{3+}$ и сверх того 1—2 капли, не более. Бесцветный раствор охлаждают до комнатной температуры (не выше 25°) и вливают в него сразу 10 *мл* раствора $HgCl_2$; выпавший осадок должен быть белым, шелковистым и незначительным по количеству [3]; если осадок имеет серый цвет, указывающий на присутствие в нем мелких капелек металлической ртути, раствор надо выбросить и начать анализ сначала. Прождав 2—3 мин., не более, переливают раствор в стакан емкостью 600 *мл* или в большую фарфоровую чашку, куда предварительно помещают 25 *мл* раствора Циммермана-Рейнгардта и 300 *мл* воды и титруют 0,1*N* раствором $KMnO_4$ настолько медленно, чтобы можно было считать отдельные капли прибавляемого раствора.

Титрование заканчивают, когда анализируемый раствор окрасится в розовый цвет, и вычисляют процентное содержание железа в пробе.

При очень точной работе одновременно с анализом пробы проводят глухой опыт.

---

[1] При очень точной работе надо сплавлять остаток с $Na_2CO_3$ и в тех случаях, когда в нем не видно неразложенных частиц.

[2] Платиновые тигли нельзя в данном случае применять для сплавления с $Na_2CO_3$, так как при сплавлении в этих тиглях небольшие количества платины переходят в сплав, а затем в раствор и мешают дальнейшему восстановлению трехвалентного железа хлоридом олова (II).

[3] Если осадок совсем не появится, это означает, что при восстановлении железа было прибавлено недостаточное количество $SnCl_2$; анализ этой пробы надо считать испорченным.

## Другие перманганатометрические определения

**Нитриты.** В нейтральной и щелочной средах нитриты не реагируют с перманганатом; в кислом горячем растворе нитриты количественно окисляются до нитратов:

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O.$$

При медленном титровании подкисленного раствора нитрита раствором перманганата получают пониженные результаты, потому что $HNO_2$ летуча и неустойчива: кроме того, происходит окисление кислородом воздуха с образованием нитрата. Поэтому лучше добавлять из бюретки раствор нитрита к отмеренному объему раствора перманганата (предварительно подкисленному) до обесцвечивания. Это — классический метод Лунге[1]; он не очень точен, так как нитриты реагируют с перманганатом не мгновенно и возможна потеря азотистой кислоты вследствие улетучивания ее или разложения, прежде чем она вступит в реакцию с $KMnO_4$.

Лучше пользоваться другим методом, который мы описываем ниже. В этом методе раствор нитрита смешивают с раствором перманганата, взятом в избытке, смесь подкисляют и избыток перманганата обратно оттитровывают иодометрически или любым другим способом из упомянутых при титровании перманганата (стр. 601).

*Метод 1 (по Лунге).* Приготовляют приблизительно 0,1*N* раствор анализируемого нитрита. Затем отбирают пипеткой 25 *мл* 0,1*N* раствора перманганата, переносят их в колбу емкостью 500 *мл*, добавляют 25 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$ и 250 *мл* воды, нагревают до 40° и титруют раствором нитрита. Нитрит прибавляют очень медленно при непрерывном помешивании до тех пор, пока окраска раствора не станет очень бледнофиолетовой. Точность титрования обычно равна 0,5—1%.

*Метод 2.* 50 *мл* 0,1*N* раствора $KMnO_4$ переносят пипеткой в колбу или склянку с притертой стеклянной пробкой, прибавляют 5 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$ и 25 *мл* анализируемого, примерно 0,1*N*, раствора нитрита, закрывают колбу пробкой и оставляют на 15 мин., изредка взбалтывая. Затем всыпают 2 *г* KJ, перемешивают и титруют титрованным раствором $Na_2S_2O_3$ (стр. 642).

Примечания. 1. Оксидиметрический метод титрования нитритов применяют при определении калия. Этот катион осаждается раствором гексанитрокобальтата (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в виде желтого осадка, состав которого приблизительно соответствует формуле $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают и или высушивают и взвешивают в форме $K_2NaCo(NO_2)_6$, или обрабатывают подкисленным раствором перманганата, взятым в избытке, а затем обратно оттитровывают этот избыток раствором восстановителя. При действии перманганата нитрит окис-

[1] G. Lunge, Z. angew. Ch. **4**, 629 (1891); Ztg. **26**, 501 (1904).

ляется до нитрата, а трехвалентный кобальт восстанавливается до двухвалентного. Следовательно, на 1 моль осадка нитрокобальтиата(III) калия и натрия расходуется 11 грамм-эквивалентов перманганата. К сожалению, этот метод не точен; состав осадка изменяется в зависимости от состава осаждаемого реактива, скорости и порядка осаждения, присутствия в растворе других ионов и т. д. Отношение K : Na в осадке не точно равно 2 : 1; если анализируемый раствор содержит в себе соли натрия, то отношение K : Na становится значительно меньшим. В присутствии щелочных земель выделяется осадок, содержащий в себе частично щелочноземельные металлы взамен калия и натрия. Метод является, следовательно, весьма эмпиричным.

2. Лучшие результаты получаются при объемном определении кобальта осаждением его в виде гексанитрокобальтиата (III) калия $2K_3Co(NO_2)_6 \cdot 3H_2O$. Уксуснокислый раствор соли кобальта обрабатывают большим избытком раствора $KNO_2$. Выпавший осадок отфильтровывают не раньше чем через 12 часов, промывают его 2%-ным раствором $NH_4NO_3$, растворяют при 50° в подкисленном растворе $KMnO_4$, взятом в избытке, и оттитровывают этот избыток обратно иодометрически. 1 моль Co соответствует 11 грамм-эквивалентам перманганата.

Этот метод имеет то преимущество перед другими методами, что никель и большинство других металлов при применении его не мешают определению кобальта.

**Перекись водорода.** В кислом растворе $H_2O_2$ восстанавливает перманганат с выделением кислорода:

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O.$$

При титровании первые капли перманганата обесцвечиваются медленно, но затем реакция идет гладко до конечной точки (стр. 612). Если перед началом титрования прибавить к анализируемому раствору немного соли марганца (II), то даже первые капли перманганата будут восстанавливаться мгновенно.

*Ход анализа.* Навеску около 3 *г* продажной $H_2O_2$ (приблизительно 3%-ной по содержанию $H_2O_2$) помещают в мерную колбу емкостью 250 *мл*, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отобрав пипеткой 25 *мл* полученного раствора, переносят их в колбу, добавляют 10 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$ и титруют 0,1*N* раствором $KMnO_4$.

Примечания. 1. Растворы перекиси водорода не могут долго сохраняться без разложения. Поэтому для повышения устойчивости к ним часто добавляют небольшие количества некоторых органических веществ, например ацетанилида, мочевины, мочевой кислоты и др. При титровании такой перекиси водорода некоторое количество перманганата расходуется на окисление этих веществ (за исключением мочевины) и результаты титрования получаются неверными. В этих случаях лучше пользоваться иодометрическим методом (стр. 651).

2. Перекиси щелочных и щелочноземельных металлов, перкарбонаты и пербораты можно титровать так же, как и перекись водорода, если они растворяются в разбавленной кислоте.

### Определение «активного» кислорода в высших окислах марганца и свинца

Высшие окислы свинца, например двуокись свинца $PbO_2$, сурик $Pb_3O_4$ и высшие окислы марганца (пиролюзит $MnO_2$), можно определить, восстанавливая их титрованным раствором арсенита

или щавелевой кислоты, взятым в избытке, и оттитровывая обратно избыток восстановителя титрованным раствором перманганата или какого-либо другого подходящего окислителя. Мышьяковистую кислоту или арсенит следует предпочесть щавелевой кислоте, так как последняя при высоких температурах медленно распадается на $CO_2$, воду и CO (стр. 611). Это разложение каталитически ускоряется солями двухвалентного марганца, образующимися при восстановлении пиролюзита. В заводских лабораториях в качестве восстановителя часто применяют кислый раствор $FeSO_4$. Результаты при этом получаются хорошие, если горячий раствор во время реакции защищают от проникания в него воздуха (стр. 608):

$$MnO_2 + HAsO_2 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2AsO_4^-,$$

$$MnO_2 + C_2O_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + 2CO_2,$$

$$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O.$$

**Ход анализа при определении «активного кислорода» в пиролюзите.** Навеску около 0,2 *г* очень тонко измельченной пробы пиролюзита переносят в коническую колбу, приливают 50 *мл* 0,1 *N* раствора мышьяковистой кислоты (стр. 644), 10 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и кипятят до полного разложения $MnO_2$, которое можно заметить по исчезновению коричневых или черных частичек. Тогда охлаждают раствор, прибавляют к нему 100 *мл* воды, 1 каплю 0,002*M* раствора $KJO_3$ (катализатор см. стр. 613) и титруют перманганатом. Титр раствора мышьяковистой кислоты устанавливают, проводя глухой опыт через все стадии анализа. При анализе $PbO_2$ или $Pb_3O_4$ берут навеску в 0,5 *г* и вместо $H_2SO_4$ приливают 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. В этом случае нагревать надо с обратным холодильником, чтобы избежать улетучивания мышьяка в виде $AsCl_3$.

### Определения кальция после осаждения его в виде оксалата кальция

Металлы, оксалаты которых мало растворимы в воде, можно определить перманганатометрическим методом, растворяя промытый осадок оксалата в разбавленной $H_2SO_4$ и титруя полученный раствор титрованным раствором $KMnO_4$. Этот метод очень часто применяется для определения кальция.

Осаждение кальция в виде оксалата было описано на стр. 364. Здесь следует отметить только, что если осадок образуется добавлением оксалата аммония к нейтральному или аммиачному раствору соли кальция, то он будет загрязнен основным оксалатом кальция или $Ca(OH)_2$ и при титровании перманганатом получатся пониженные результаты. Ошибка в этом случае иногда достигает 1%. Если осаждение производится так, как указано нами при весовом определении кальция, т. е. доба-

влением оксалата к разбавленному соляно-кислому раствору соли кальция и нейтрализацией кислоты разбавленным раствором аммиака, то получается осадок почти теоретического состава. В нем может содержаться очень небольшое количество соосажденного оксалата аммония или щавелевой кислоты. Если промывание осадка производится минимальным количеством промывной жидкости, как это требуется для избежания потери от растворимости осадка, то результаты получаются повышенными, примерно, на 0,2% [1]. Точность объемного метода не меньше точности весового метода, но первый метод быстрее, особенно, когда одновременно анализируют несколько проб.

*Ход анализа* (о мешающих веществах см. на стр. 365).

В двух параллельных навесках, содержащих по 0,07—0,09 *г* кальция, осаждают оксалат кальция, как описано на стр. 376. Спустя час раствор с выпавшим осадком фильтруют через тигель Гуча, стеклянный или фарфоровый фильтрующие тигли. Осадок в тигле промывают маленькими порциями холодной воды до исчезновения в промывных водах реакции на ионы $Cl^-$. При этом надо избежать применения большего количества воды, чем нужно для промывания. Промытый осадок растворяют, вливая в тигель горячую разбавленную (1 : 8) $H_2SO_4$ [2]. Кислоте дают подействовать в течение 1—2 мин. и только потом вставляют тигель в воронку колбы для отсасывания [3]. Растворение оксалата кальция ускоряют, перемешивая жидкость в тигле маленькой стеклянной палочкой. Пропускание через тигель горячей разбавленной $H_2SO_4$ продолжают, пока весь осадок не растворится. Фильтрующий тигель тщательно просматривают, чтобы быть уверенным в отсутствии внутри него нерастворившихся частичек осадка. Полученный раствор разбавляют водой, пока концентрация $H_2SO_4$ в нем не понизится до 1—1,5*N*, нагревают до 80° и медленно титруют титрованным раствором перманганата до появления неисчезающей розовой окраски (определение поправки на избыток $KMnO_4$ см. на стр. 613).

### *ЗАДАЧИ*

1. Навеску в 0,2250 *г* пробы, состоящей только из железа и окиси железа (III) $Fe_2O_3$, перевели в раствор, восстановили железо до двухвалентного состояния и оттитровали перманганатом. Вычислите процентные содержания Fe и $Fe_2O_3$ в пробе, если на титрование пошло 37,50 *мл* 0,0991*N* раствора $KMnO_4$.

   *Отв.*: 74,1% Fe; 25,9% $Fe_2O_3$.

2. 25,00 *мл* раствора, содержащего Co и Ni, обработали уксусной кислотой и нитритом калия. Выпавший осадок $2K_3Co(NO_2)_6 \cdot 3H_2O$ отфильтровали, про-

---

[1] Рекомендуют промывать осадок насыщенным раствором оксалата кальция [H. Basset, J. Ch. Soc. 1273 (1934)].

[2] Серную кислоту надо предварительно проверить на содержание в ней веществ, титруемых перманганатом.

[3] Получающийся кислый раствор следует собирать прямо в колбу емкостью 250 *мл*, чтобы не надо было переливать его из одной колбы в другую перед титрованием.

мыли и растворили в 50 *мл* 0,0990*N* раствора $KMnO_4$. Затем прибавили 20,00 *мл* 0,1010*N* раствора соли двухвалентного железа и избыток последней оттитровали 0,0990*N* раствором $KMnO_4$; на титрование пошло 12,37 *мл* этого раствора. Вычислите содержание кобальта в первоначальном растворе. Напишите уравнения.

*Отв.:* 0,0222 *г* Co.

3. Разработайте метод определения двухвалентного, трехвалентного и общего содержания железа в смеси, содержащей железо в обеих формах.

4. Ионы $Mn^{2+}$ количественно окисляются перманганатом в горячем нейтральном или слабокислом растворе по уравнению

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+.$$

При добавлении сульфата цинка или смеси последнего с окисью цинка для предупреждения адсорбции ионов марганца выделяющейся двуокисью марганца реакция идет количественно до конечной точки, определяемой появлением розового окрашивания в прозрачной жидкости над осадком [1].

На такое титрование было израсходовано 35,70 *мл* титрованного раствора $KMnO_4$. Титр последнего был установлен по оксалату натрия обычным методом и оказался равным 0,1000*N*. Чему равно содержание марганца в растворе?

Трехвалентное железо не мешает определению, так как оно осаждается окисью цинка в виде водной окиси. Как можно определить Mn этим методом в растворе, содержащем двухвалентное железо?

*Отв.:* 0,0588 *г* Mn.

5. Раствор содержит $FeCl_3$ и $H_2O_2$. Дайте такой метод анализа, которым можно было бы определить $H_2O_2$ и $Fe^{3+}$ титрованием перманганатом.

6. Раствор содержит $FeSO_4$ и KBr. Каким способом можно в нем определить содержание бромида (аргентометрически [1]) и $Fe^{II}$ (бромид препятствует титрованию закисного железа перманганатом)?

---

[1]* Метод Фольгарда.*

ГЛАВА XXXVIII

# МЕТОДЫ ТИТРОВАНИЯ БИХРОМАТОМ КАЛИЯ И СУЛЬФАТОМ ЦЕРИЯ (IV)

## Бихромат калия

### Применение бихромата калия

Бихромат калия получают в чистом виде двукратной перекристаллизацией химически чистого реактива из водного раствора и высушиванием измельченных кристаллов в сушильном шкафу при 150—200°.

Растворы $K_2Cr_2O_7$ в воде очень устойчивы и сохраняются без изменения неопределенно долгое время. Даже при подкислении разбавленными $H_2SO_4$, $HClO_4$ или HCl раствор бихромата при кипячении не восстанавливается. Однако, при кипячении с более концентрированной соляной кислотой происходит восстановление с выделением хлора. При комнатной температуре титрование бихроматом можно проводить в присутствии соляной кислоты, если концентрация последней меньше 1—2*N*. Это имеет очень большое значение при определении двухвалентного железа, так как в случае титрования перманганатом соляная кислота мешает. Кроме того, растворы бихромата труднее восстанавливаются органическими веществами, чем растворы перманганата.

Лучшим индикатором для определения конечной точки при титровании бихроматом является дифениламинсульфонат натрия, хотя дифениламин и дифенилбензидин могут также применяться. Как уже было отмечено, комплексное соединение фенантролина и двухвалентного железа менее пригодно (стр. 513).

### Приготовление 0,1000*N* титрованного раствора бихромата калия

Навеску в 4,903 *г* чистого сухого $K_2Cr_2O_7$ растворяют в воде и полученный раствор разбавляют точно до 1 *л*.

### Титрование двухвалентного железа

При титровании двухвалентного железа в солянокислом или сернокислом растворе с любым из трех дифениламиновых индикаторов точка перехода окраски не очень отчетлива; она наступает слишком рано, так как индикатор частично окисляется до достижения конца титрования (стр. 513). Но если прибавить

к титруемому раствору фосфорную кислоту, то окраска индикатора очень резко изменяется точно в точке эквивалентности. Фосфорная кислота понижает окислительный потенциал системы $Fe^{3+}/Fe^{2+}$, образуя комплексные ионы с ионами трехвалентного железа, и действие ионов $Fe^{3+}$ на индикатор, таким образом, устраняется.

При титровании 0,1*N* раствором бихромата поправка на индикатор ничтожно мала.

### Определение железа в железной руде

Индикатор: дифениламинсульфонат натрия, 2%-ный раствор в воде.

*Ход анализа.* Навеску руды переводят в раствор и восстанавливают в растворе железо, как это описано при титровании перманганатом (стр. 621). После восстановления хлоридом олова (II), и добавления хлорида ртути (II) приливают 200 *мл* воды, 10 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$, 5 *мл* 85%-ной $H_3PO_4$ и 6—8 капель индикатора. Затем медленно титруют 0,1*N* титрованным раствором бихромата при непрерывном перемешивании, пока цвет раствора не перейдет из чистозеленого в серо-зеленый. После этого титрование продолжают очень медленно, приливая по одной капле титрующий раствор, пока не появится пурпурный или фиолетово-синий оттенок. Одновременно проводят глухой опыт со всеми реактивами и, если надо, вводят соответствующую поправку. По количеству бихромата, израсходованного на титрование раствора, вычисляют процентное содержание железа в пробе.

Примечание. Окраска индикатора обратима; поэтому, если раствор случайно окажется перетитрованным, можно избыток окислителя оттитровать обратно раствором соли двухвалентного железа. Окисленная форма индикатора при действии на нее избытка окислителя медленно разрушается, поэтому обратное титрование надо проводить возможно скорее.

Можно также титровать и в обратном порядке: прибавляя к раствору бихромата титрованный раствор соли двухвалентного железа. Результаты получаются хорошие. Этот метод используется при определении хрома в хромовых сталях.

Ванадиевая кислота титруется так же, как и хромовая кислота [1].

$$VO_4^{3-} + Fe^{2+} \quad 6H^+ \longrightarrow VO^{2+} + Fe^{3+} + 3H_2O.$$

Этот метод определения ванадия также применяется при анализе сталей (стр. 756).

### Титрование урана и приложение этого метода к объемному определению натрия

Мы уже отмечали (стр. 619), что шестивалентный уран (уранил) восстанавливается в редукторе Джонса до смеси трех- и четырехвалентного урана. После пропускания через восстановленный раствор воздуха для окисления трехвалентного урана

[1] H. Furman, Ind. Eng. Ch. **17**, 314 (1925).

до четырехвалентного полученный раствор можно титровать $K_2Cr_2O_7$ с применением трехвалентного железа в качестве катализатора [1], ускоряющего реакцию, и дифениламина, дифенилбензидина или дифениламинсульфоната в качестве индикатора:

$$3UO^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 4UO_2^{2+} + 2Cr^{3+} + 4H_2O.$$

Для титрования восстановленного урана можно также применять [2] $KMnO_4$ или $Ce(SO_4)_2$.

Описанный метод объемного определения урана может быть использован для определения натрия после осаждения последнего в виде тройной соли $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$. Осаждение натрия проводят в этом случае так же, как и при весовом его определении (стр. 434). Полученный осадок растворяют в разбавленной $H_2SO_4$, раствор восстанавливают в редукторе Джонса и титруют бихроматом. Так как отношение U : Na в осадке — величина постоянная, то по результату титрования урана можно вычислить содержание натрия. Этот объемный метод имеет большое практическое значение при определении очень малых количеств натрия (меньше 1 *мг*, когда осадок слишком мал, чтобы его можно было точно взвесить.

*Ход анализа* [3]. Взятие навески, ее растворение, осаждение тройного ацетата цинка, уранила и натрия, фильтрование и промывание осадка производят так, как описано при весовом методе (стр. 436). Можно пользоваться также взвешенным осадком после весового определения.

Фильтрующий тигель с осадком тройной соли вставляют в воронку Гуча, соединенную с колбой для отсасывания емкостью 250 *мл*. Затем медленно при слабом отсасывании пропускают через тигель маленькими порциями 50—75 *мл* 2*N* $H_2SO_4$ и промывают тигель и воронку водой. Полученный раствор разбавляют до 100 *мл*, добавляют столько 6*N* $H_2SO_4$, чтобы общая концентрация кислоты в растворе стала приблизительно равной 2*N*, и восстанавливают раствор в редукторе Джонса, как описано при определении железа (стр. 618). Восстановленный раствор должен иметь темный оливково-зеленый цвет, характерный для трехвалентного урана. Поместив в него длинную стеклянную трубку, пропускают через раствор 5—10 мин. [4] быстрый ток воз-

---

[1] При отсутствии $Fe^{3+}$ конечная точка титрования становится неотчетливой, так как реакция между ионами четырехвалентного урана и бихроматом проходит медленно. Ионы $Fe^{3+}$ очень быстро реагируют с ионами четырехвалентного урана

$$UO^{2+} + 2Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow UO_2^{2+} + 2Fe^{2+} + 2H^+.$$

и этим каталитически ускоряют первую реакцию.

[2] Обзор литературы по объемному определению урана см. в статье: N. Furman, J. Schoonover, J. Am, Ch. Soc. **53**, 2561 (1931).

[3] I. Kolthoff, J. Lingane, J. Am. Ch. Soc. **55**, 1871 (1933).

[4] Если нет возможности применить сжатый воздух или отсасывание, переливают анализируемый раствор в стакан и сильно перемешивают его 5—10 мин., пока цвет раствора не станет светлозеленым, и дальше продолжают, как описано выше.

духа. При этом весь трехвалентный уран окисляется до четырехвалентного и раствор принимает светлозеленый цвет четырехвалентного урана. Вынув и обмыв стеклянную трубку небольшим количеством воды из промывалки, приливают к раствору 15 *мл* 85%-ной $H_3PO_4$, 40 *мл* 2%-ного раствора $FeCl_3$, 6—8 капель индикатора (дифениламинсульфоната) и сейчас же титруют 0,1*N* раствором бихромата, как описано при определении двухвалентного железа (стр. 628).

## Сульфат церия (IV)

### Применение сульфата церия (IV)

Преимущества $Ce(SO_4)_2$ по сравнению с перманганатом были уже нами отмечены (стр. 602). $Ce(SO_4)_2$ можно применять в большинстве титрований, в которых применяется перманганат.

Сернокислые растворы чистого $Ce(SO_4)_2$ устойчивы даже при температуре кипения. Солянокислые растворы этой соли неустойчивы, так как соляная кислота восстанавливает четырехвалентный церий до трехвалентного с выделением хлора:

$$2Ce^{4+} + 2Cl^- \rightarrow 2Ce^{3+} + Cl_2.$$

Эта реакция при температуре кипения проходит довольно быстро и поэтому соляную кислоту нельзя применять в тех случаях, когда кислый анализируемый раствор надо кипятить с избытком $Ce(SO_4)_2$. В этих случаях пользуются $H_2SO_4$. Однако, непосредственное титрование сульфатом церия (IV) в солянокислой среде может применяться даже и в горячих растворах. Можно, например, титровать щавелевую кислоту сульфатом церия (IV) в горячем солянокислом растворе; солянокислые растворы солей двухвалентного железа можно очень точно титровать сульфатом церия (IV) при комнатной температуре. В этом отношении $Ce(SO_4)_2$ очень выгодно отличается от перманганата.

Присутствие HF чрезвычайно вредно при титровании сульфатом церия (IV). Ионы $F^-$ образуют с ионами $Ce^{4+}$ прочные комплексные ионы и желтый раствор соли церия обесцвечивается; при большом количестве фторида и низкой кислотности выпадает осадок $CeF_4$. Соли трехвалентного церия также образуют комплексы с фторидами, но эти комплексы менее устойчивы, чем комплексы четырехвалентного церия. В результате образования комплексов при действии фторидов окислительный потенциал системы $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ очень сильно понижается. Разбавленный сернокислый раствор сульфата церия (IV) в присутствии фторидов не окисляет иодидов до иода.

Поскольку фосфат церия (IV) — соль мало растворимая, в слабо сернокислых растворах, содержащих фосфат-ионы, при титровании выпадает осадок, но в более кислых растворах этот осадок растворяется. $Ce(SO_4)_2$ всегда применяется в кислом рас-

творе, так как $Ce(OH)_4$ — слабое основание, нерастворимое в воде и потому выпадающее в осадок в нейтральных и слабокислых растворах вследствие гидролиза.

Для многих титрований сульфатом церия (IV) прекрасным индикатором является комплекс фенантролина и двухвалентного железа (* ферроин *); в некоторых случаях можно пользоваться и дифениламинсульфонатом, например при определении двухвалентного железа. При титровании бесцветных растворов 0,1*N* сульфатом церия (IV) конечную точку можно определить по цвету самого реактива (ионы $Ce^{4+}$ — желтые, $Ce^{3+}$ — бесцветные), без помощи индикатора. Определение конечной точки таким способом лучше удается в горячих, чем в холодных растворах, так как с повышением температуры возрастает интенсивность желтой окраски ионов $Ce^{4+}$.

Когда индикатором служит сам реактив, поправка на глухой опыт довольно велика, и поэтому, где только это возможно, лучше пользоваться специальным индикатором.

### Приготовление 0,1*N* раствора двойной соли сульфата церия (IV) и аммония

Растворы сульфата церия (IV) лучше всего приготовлять из двойной соли — сульфата церия (IV) и аммония, которую производят в достаточно чистом виде. Эта соль имеет состав $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Приблизительно 0,1*N* раствор ее приготовляют следующим образом. К 500 *мл* воды медленно и при непрерывном перемешивании приливают 30 *мл* концентрированной $H_2SO_4$, затем прибавляют 63 *г* дигидрата двойной соли сульфата церия (IV) и аммония и перемешивают до полного растворения.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, фильтруют его, если он мутный, и разбавляют до 1 л.

Продажная соль часто содержит следы фосфата, вследствие чего при стоянии из раствора медленно выпадает небольшой осадок фосфата аммония. Скорость осаждения фосфата церия (IV) из сильнокислого раствора очень мала; поэтому, если титрованный раствор применяют вскоре после установки титра, то ошибки при этом не возникает. Но если раствор должен сохраняться долго, его следует после приготовления оставить на две недели или больше, профильтровать и только тогда устанавливать его титр. Приготовленный таким образом раствор не изменяется долгое время.

Титр растворов сульфата церия (IV) можно установить по оксалату натрия в горячей солянокислой или сернокислой среде, но конечную точку надо тогда определять без помощи специального индикатора, по цвету титрующего реактива или потенциометрически, так как все имеющиеся в настоящее время окислительно-восстановительные индикаторы в этих условиях окисляются раньше достижения конца титрования. Установку титра по оксалату нельзя, следовательно, рекомендовать при очень точной работе, так как в тех случаях, когда реактив сам служит индикатором, поправка на глухой опыт велика. Лучше поэтому устанавливать титр раствора по мышьяковистой кислоте, чистому электролитному железу или гексацианоферрату (II) калия $K_4Fe(CN)_6$.

Если для установки титра пользуются мышьяковистой кислотой, то необходимо добавление катализатора, потому что реакция между мышьяковистой

кислотой и $Ce(SO_4)_2$ протекает чрезвычайно медленно. Лучшим катализатором является четырехокись осмия, которую прибавляют в очень малых количествах; при отсутствии ее можно пользоваться монохлоридом иода. В присутствии четырехокиси осмия реакция идет быстро при комнатной температуре и в точке эквивалентности с комплексом фенантролина и двухвалентного железа в качестве индикатора происходит превосходное изменение окраски. В присутствии монохлорида иода реакция идет несколько медленнее, чем с четырехокисью осмия, но результаты получаются правильными, если титрование заканчивают при температуре 50° в присутствии достаточного количества соляной кислоты [1].

При применении четырехокиси осмия в качестве катализатора надо титровать в разбавленном сернокислом растворе, так как соляная кислота очень мешает этой реакции.

## Установка титра по мышьяковистой кислоте [2]

Точную навеску чистого сухого $As_2O_3$ (в пределах от 0,15 до 0,22 *г*) помещают в коническую колбу емкостью 250 *мл*, приливают 15 *мл* 2*N* раствора NaOH и слегка нагревают для ускорения растворения. Когда $As_2O_3$ полностью растворится, раствор охлаждают до комнатной температуры и приливают 25 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$. Затем разбавляют до 100 *мл* водой, прибавляют 3 капли 0,01*M* раствора четырехокиси осмия (0,25 *г* $OsO_4$ в 100 *мл* 0,1*N* $H_2SO_4$) в качестве катализатора и 1 каплю раствора индикатора — комплекса фенантролина с двухвалентным железом.

Титруют 0,1*N* раствором $Ce(SO_4)_2$ и аммония, пока красновато-оранжевый цвет раствора сразу не обесцветится или не перейдет в очень бледноголубой цвет.

Примечание. Если в качестве катализатора пользуются монохлоридом иода, то поступают следующим образом. Раствор монохлорида иода приготовляют, отвесив 0,1395 *г* $KJO_3$ и 0,0890 *г* KJ, растворив обе соли в 125 *мл* воды и прибавив сразу 125 *мл* концентрированной HCl. Так как в полученном растворе может оказаться избыток иодата или иодида, его охлаждают, прибавляют к нему 5—10 *мл* хлороформа и титруют разбавленным раствором иодата или иодида (в зависимости от того, какой соли нехватает), пока слой хлороформа после сильного взбалтывания смеси не будет окрашен только в очень бледный цвет иода.

Растворив навеску $As_2O_3$, как описано выше, приливают к раствору 20 *мл* концентрированной HCl. Затем раствор разбавляют до 100 *мл* водой, прибавляют 2,5 *мл* раствора монохлорида иода (см. выше), 1 каплю индикатора (фенантролин — двухвалентное железо) и титруют раствором $Ce(SO_4)_2$, пока красновато-оранжевая окраска не начнет ослабевать и не будет возвращаться после каждого добавления окислителя не сразу, а только через некоторое время. Тогда нагревают раствор до 50° (пользуются термометром) и продолжают добавлять (по каплям) $Ce(SO_4)_2$ до полного исчезновения окраски, не возвращающейся в течение одной минуты.

## Определение содержания $K_4Fe(CN)_6$ в продажной желтой кровяной соли

Навеску от 1,0 до 1,2 *г* продажной кровяной соли растворяют в 80 *мл* воды. К полученному раствору приливают 20 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$, 1 каплю индикатора (фенантролин — двух-

[1] H. Willard, Ph. Young, J. Am. Ch. Soc. **55**, 3260 (1933).
[2] K. Gleu, Z. anal. Ch. **95**, 305 (1933).

валентное железо) и титруют 0,1*N* раствором сульфата церия (IV) и аммония, пока цвет раствора резко не перейдет из оранжевого в чисто желтый. По числу миллилитров израсходованного раствора реактива рассчитывают содержание $K_4Fe(CN)_6$ в пробе.

Примечания. 1. Вместо комплекса фенантролина и двухвалентного железа в качестве индикатора можно прибавить 2—3 капли 2%-ного раствора $FeCl_3$ [1]. Зеленоватый цвет гексацианоферрата (II) железа (III) (берлинской лазури) в точке эквивалентности сразу исчезает вследствие окисления гексацианоферрата (II) до гексацианоферрата (III). Цвет раствора становится чисто желтым.

2. Описанный метод нельзя применять, если нечистый $K_4Fe(CN)_6$ содержит органические вещества, роданиды и другие соединения, окисляемые сульфатом церия (IV).

---

[1] N. Furman, O. Evans, J. Am. Ch. Soc. **51**, 1128 (1929).

ГЛАВА XXXIX

# МЕТОДЫ ИОДОМЕТРИИ

## Общие замечания

Реакция

$$J_2 + 2e \rightleftarrows 2J^-$$

обратима. Вещества, окислительный потенциал которых меньше окислительного потенциала системы $J_2/2J^-$, окисляются иодом и, следовательно, могут титроваться титрованным раствором последнего.

*Примеры*:

$$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2J^- + 2H,^+$$

$$S^{2-} + J_2 \rightarrow S + 2J^-,$$

$$S_2O_3^{2-} + J_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-,$$

$$Sn^{2+} + J_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2J^-.$$

С другой стороны, ионы $J^-$ восстанавливают системы с большим окислительным потенциалом, выделяя эквивалентные последним количества свободного иода. Выделившийся иод можно оттитровать раствором $Na_2S_2O_3$.

*Примеры*:

$$2Ce^{4+} + 2J^- \rightarrow 2Ce^{3+} + J_2,$$

$$BrO_3^- + 6J^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3J_2 + 3H_2O,$$

$$2MnO_4^- + 10J^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5J_2 + 8H_2O.$$

Окислительный потенциал системы $J_2/2J^-$ не зависит от pH раствора, если последний меньше 8; в более щелочных растворах иод вступает в реакцию с гидроксил-ионами с образованием ионов $JO^-$ и $J^-$. Ионы гипоиодита чрезвычайно неустойчивы и очень быстро превращаются в иодат-ионы:

$$J_2 + 2OH^- \rightarrow JO^- + J^- + H_2O,$$

$$3JO^- \rightarrow 2J^- + JO_3^-.$$

Вещества, не обладающие окислительными или восстановительными свойствами, не влияют на окислительный потенциал си-

стемы $J_2/2J^-$. Этого нельзя сказать о многих других окислительно-восстановительных системах. На стр. 504 мы отмечали, что окислительный потенциал веществ, отдающих при восстановлении кислород с образованием воды, очень сильно увеличивается с увеличением концентрации водородных ионов в растворе. Это относится, например, к перманганату, бихромату, ванадату, бромату и т. д. Нейтральный раствор хромата не вступает в реакцию с ионами $J^-$, но в кислой среде хромат количественно восстанавливается последними до трехвалентного хрома. Изменяя pH раствора, можно иногда сначала титровать восстановленную форму вещества иодом, а затем после добавления иодида титровать окисленную форму тиосульфатом. Примером этого может служить система «мышьяковистая кислота — арсенат»:

$$AsO_2^- + J_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_2AsO_4^- + 2J^- + 2H^+.$$

Эта реакция полностью обратима. При pH, лежащем между 9 и 4, мышьяковистую кислоту можно титровать раствором иода; с другой стороны, в сильно кислой среде арсенат количественно восстанавливается ионами $J^-$ до мышьяковистой кислоты; т. е. реакция идет справа налево. Титруя выделяющийся иод тиосульфатом, мы удаляем его из раствора и этим сдвигаем равновесие справа налево.

Окислительные потенциалы многих систем можно изменять добавлением веществ, образующих комплексные, мало диссоциированные или мало растворимые соединения с одной из двух форм, окисленной или восстановленной (или с обеими формами, но различной устойчивости или растворимости). Реакция между трехвалентным железом и ионами $J^-$:

$$2Fe^{3+} + 2J^- \rightarrow 2Fe^{2+} + J_2$$

может служить основой для иодометрического титрования железа. Но в присутствии фторидов или фосфорной кислоты ионы $Fe^{3+}$ превращаются в комплексные ионы, не реагирующие с ионами $J^-$. Пирофосфаты действуют подобным же образом. Этим часто пользуются для предупреждения восстановления трехвалентного железа иодидом при иодометрическом определении других веществ.

Окислительный потенциал системы $Cu^{2+}/Cu^+$ меньше окислительного потенциала системы $J_2/2J^-$. Несмотря на это, реакция

$$2Cu^{2+} + 4J^- \rightarrow 2CuJ + J_2$$

количественно идет слева направо. Образующиеся ионы $Cu^+$ сейчас же исчезают из раствора вследствие превращения их в чрезвычайно мало растворимый CuJ и потому окислительный потенциал $Cu^{2+}/Cu^+$ возрастает. С другой стороны, если ионы $Cu^{2+}$ связать в комплекс, например добавлением тартрата или

цитрата, то реакцию можно заставить итти в обратном направлении, т. е. справа налево.

Все вышесказанное показывает, что, изменяя состояние титруемой системы, можно оказать очень большое влияние на условия равновесия. Так, если при иодометрическом титровании равновесие достигается тогда, когда заметное количество титруемого вещества находится все еще в высшей степени окисления, то можно достичь полного восстановления: увеличивая концентрацию водородных ионов, увеличивая концентрацию иодида, медленно титруя тиосульфатом (удаляющим иод из раствора), добавляя подходящий катализатор и удаляя иод из раствора экстракцией его органическим растворителем (хлороформом, четыреххлористым углеродом) или отгонкой. Метод отгонки применяется с некоторым видоизменением для определения «активного кислорода» в высших окислах марганца и свинца. При анализе, например, пиролюзита навеску пробы кипятят с HCl или HBr и выделившийся хлор или бром поглощают раствором KJ:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + Cl_2,$$

$$Cl_2 + 2J^- \rightarrow 2Cl^- + J_2.$$

Непосредственно кипятить пробу с кислым раствором иодида нельзя, так как иодид будучи значительно более сильным восстановителем, чем хлорид, вступает в реакцию с трехвалентным железом, обычно всегда содержащимся в рудах пиролюзита:

$$2Fe^{3+} + 2J^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + J_2.$$

Одним из важнейших иодометрических методов является иодометрическое определение содержания кислоты в растворе. Реакция

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$$

идет количественно и очень быстро. Если к разбавленному раствору соляной или любой другой сильной кислоты прибавить в избытке нейтральный раствор $KJO_3$ и KJ, то ионы водорода выделят эквивалентное им количество свободного иода, который можно оттитровать тиосульфатом. Этот метод особенно удобен при титровании очень разбавленных растворов сильных кислот, так как изменение окраски в конце титрования здесь значительно более отчетливое, чем при применении ацидиметрических методов.

Иодометрическое титрование слабых кислот не так просто. При удалении ионов водорода в результате реакции между ними и смесью иодата и иодида образуется буферная система из слабой кислоты и ее соли. Вследствие этого при малой концентрации ионов водорода в растворе скорость реакции между ними, иодатом и иодидом становится очень малой. В этих случаях хорошие результаты можно получить, приливая в избытке

титрованный раствор $Na_2S_2O_3$ после добавления смеси $KJO_3$ + + KJ: образующийся иод сейчас же удаляется тиосульфатом и скорость реакции, таким образом, сильно увеличивается. Избыток $Na_2S_2O_3$ можно затем оттитровать обратно титрованным раствором иода.

### Источники ошибок в иодометрии

Двумя основными источниками ошибок в иодометрических титрованиях являются: окисление кислородом воздуха кислого раствора иодида и потеря иода вследствие улетучивания.

Иодид в кислой среде медленно окисляется кислородом:

$$4J^- + 4H^+ + O_2 \rightarrow 2J_2 + 2H_2O.$$

Эта реакция в нейтральной среде происходит чрезвычайно медленно, но скорость ее возрастает с увеличением концентрации водородных ионов. Кроме того, скорость этой реакции значительно увеличивается при действии прямых лучей солнца, под влиянием реакции между иодидом и веществом, которое им восстанавливается (индуцированная реакция, очень заметная, например, при иодометрическом определении ванадатов в кислой среде), и, наконец, в присутствии некоторых веществ, являющихся катализаторами. Например, большое влияние оказывают ионы $Cu^+$; они легко окисляются на воздухе, образующаяся двухвалентная медь вступает в реакцию с новой порцией иодида с образованием одновалентной меди и т. д. Заметно мешают нитриты и окись азота (NO), даже если эти вещества присутствуют в растворе в ничтожных следах. Нитриты в кислой среде реагируют с ионами $J^-$ по уравнению:

$$2NO_2^- + 2J^- + 4H^+ \rightarrow 2NO + J_2 + 2H_2O.$$

Получающаяся окись азота очень быстро окисляется кислородом воздуха с образованием двуокиси азота, которая в свою очередь реагирует с ионами $J^-$, выделяя иод и окись азота, и так этот круг повторяется все время. Если титруемый раствор содержит следы окиси азота, то при титровании тиосульфатом нельзя получить постоянной конечной точки: синий цвет соединения иода с крахмалом по окончании титрования очень скоро вновь возвращается.

При иодометрическом определении различных окислителей в кислой среде анализируемый раствор после добавления к нему иодида и перед титрованием иода тиосульфатом не должен стоять слишком долго. Если реакция между иодидом и окислителем требует для завершения продолжительного времени, то воздух в сосуде надо заменить $CO_2$. Это часто может быть выполнено следующим простым способом: анализируемый раствор переносят в колбу с притертой пробкой, прибавляют кислоту, затем вытесняют воздух, всыпая в колбу одну за другой

три или четыре небольшие (в несколько десятых грамма) порции бикарбоната натрия, прибавляют в твердом виде KJ и сейчас же закрывают колбу стеклянной пробкой.

Другой источник ошибок заключается в относительно большой легкости, с какой иод улетучивается из его растворов. Летучесть иода заметно понижается в присутствии большого избытка иодида, с которым иод образует триодид-ионы [1]:

$$J^- + J_2 \rightleftarrows J_3^-.$$

Прибавляя большой избыток иодида, мы сдвигаем равновесие слева направо. Растворы иода никогда не следует оставлять на воздухе. Во время титрования, если оно производится при комнатной температуре ($< 25°$) и содержание KJ в растворе не меньше 4%, потеря иода от улетучивания ничтожно мала.

### Определение конечной точки титрования
### Крахмал в качестве индикатора

Иод в водных растворах иодида имеет интенсивную окраску (от желтой до коричневой) и присутствие его поэтому может быть легко обнаружено даже при больших разбавлениях. Одна капля 0,1*N* раствора иода придает бледножелтый цвет 100 *мл* воды. Следовательно, при титровании бесцветных растворов иод сам может служить индикатором. Однако, более отчетливый переход окраски раствора в конце титрования получается при пользовании крахмалом в качестве индикатора. Крахмал реагирует с иодом в присутствии иодида, образуя интенсивно окрашенный синего цвета продукт присоединения, видимый даже при очень низкой концентрации иода. 100 *мл* воды, содержащих 50—100 *мг KJ* и несколько миллилитров 0,2%-ного раствора крахмала, заметно окрашиваются в синий (не фиолетовый) цвет при добавлении одной капли 0,1*N* раствора иода. Чувствительность иодокрахмальной реакции при комнатной температуре равна от $10^{-5}N$ до $2 \cdot 10^{-5}N$ концентрации иода, если раствор содержит хотя бы немного (0,001*N* или больше) иодида. В отсутствии иодида реакция менее чувствительна.

С увеличением температуры чувствительность иодокрахмальной реакции понижается. При 50° она примерно в 10 раз менее чувствительна, чем при 25°. Также понижается чувствительность этой реакции и в присутствии этилового или метилового спирта. В растворах, содержащих 50% или более спирта, синее окрашивание совсем не появляется. Малые количества спирта (менее 5%) не оказывают заметного влияния.

Раствор крахмала должен быть или свежеприготовленным или специальным образом законсервированным. Очень часто

[1] Титрованные растворы иода всегда приготовляются растворением иода в растворе KJ. В чистой воде растворяется очень незначительное количество иода.

старый раствор крахмала придает разбавленному раствору иода (в присутствии иодида) не синий цвет, а фиолетовый или красноватый. Такой раствор крахмала не годится, так как красно-фиолетовое адсорбционное соединение обесцвечивается тиосульфатом очень медленно и конечная точка титрования получается не отчетливой.

Устойчивый раствор крахмала можно получить следующим способом.

**Приготовление раствора крахмала.** 2 *г* растворимого крахмала и 10 *мг* иодида ртути (II) (консервирующее вещество) растирают с небольшим количеством воды и полученную суспензию медленно вливают в 1 *л* кипящей воды. Кипячение продолжают, пока раствор не станет прозрачным, затем охлаждают и переливают раствор в склянку с притертой пробкой.

На каждые 100 *мл* титруемого раствора прибавляют по 5 *мл* этого раствора крахмала. При титровании иода тиосульфатом раствор крахмала надо приливать только перед самым достижением конечной точки; ослабление желтой окраски иода ясно показывает, что конечная точка приближается.

Поправка на индикатор в иодометрических титрованиях 0,1*N* растворами иода или тиосульфата ничтожно мала. При титровании более разбавленными растворами поправку надо определять, титруя раствором иода жидкость, состав которой совпадает с составом анализируемого раствора в конце титрования.

#### Применение органических растворителей для определения конца титрования

Красновато-фиолетовый цвет раствора иода в четыреххлористом углероде или хлороформе заметен при таких малых количествах иода, какие нельзя уже обнаружить иодокрахмальной реакцией. При взбалтывании 50 *мл* $4 \cdot 10^{-5}N$ раствора иода с 10 *мл* хлороформа или четыреххлористого углерода тяжелый нижний слой органического растворителя становится отчетливо фиолетовым. Применение этих органических жидкостей для определения конца титрования дает возможность производить титрование: 1) чрезвычайно разбавленных растворов, 2) веществ, реагирующих с иодом относительно медленно, и 3) сильно кислых растворов( например, при титровании иодатом по Андрьюсу, см. стр. 604). В этих случаях титрование проводят в склянках или колбах с притертыми стеклянными пробками, после каждого добавления реактива сильно взбалтывают содержимое сосуда и выжидают некоторое время, пока жидкость не разделится на два слоя.

### Реакции между тиосульфатом и иодом и между мышьяковистой кислотой и иодом

Важнейшими реакциями в иодометрии являются реакции между тиосульфатом и иодом и между мышьяковистой кислотой и иодом.

Тиосульфат окисляется иодом до тетратионата:

$$2S_2O_3^{2-} + J_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-. \qquad (1)$$

Такие сильные окислители, как бром и гипохлориты, количественно окисляют $Na_2S_2O_3$ до сульфата. $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и $Ce(SO_4)_2$ также окисляют $Na_2S_2O_3$ до сульфата, но не полностью; поэтому при определении этих окислителей всегда сначала прибавляют в избытке KJ, и только потом титруют тиосульфатом. Гипоиодит окисляет $Na_2S_2O_3$ до сульфата; вступая в реакцию с щелочными растворами иода, например с раствором иода в растворе карбоната натрия, тиосульфат частью окисляется до тетратионата, частью до сульфата:

$$S_2O_3^{2-} + 4J_2 + 10OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 8J^- + 5H_2O. \qquad (2)$$

По нормальной реакции (окисление до тетратионата) 1 моль $Na_2S_2O_3$ соответствует 1 грамм-эквиваленту иода ($\frac{1}{2}J_2$), при окислении же до сульфата 1 моль $Na_2S_2O_3$ требует 8 грамм-эквивалентов иода. Поэтому при титровании иода в слабощелочной среде расходуется меньше $Na_2S_2O_3$, чем при титровании в нейтральной или кислой среде [по уравнению (1)]. Чем больше концентрация ионов $OH^-$ в растворе (т. е. чем щелочнее среда), тем большее количество тиосульфата будет окислено до сульфата [по уравнению (2)].

На степень, в какой реакция (2) идет одновременно с реакцией (1), также отражаются температура раствора, концентрации в нем иода и иодида и присутствие посторонних веществ.

В некоторых случаях кислый раствор иода перед титрованием его тиосульфатом надо нейтрализовать. При такой нейтрализации не следует добавлять избытка бикарбоната, так как это может привести к ошибке [вследствие реакции (2)]. Так, на титрование 25 *мл* 0,1*N* раствора иода в присутствии 0,5 *г* избытка $NaHCO_3$ пошло только 24,00 *мл* 0,1*N* раствора $Na_2S_2O_3$, а при избытке бикарбоната в 2 *г* потребовалось всего 22,5 *мл* 0,1*N* раствора тиосульфата. Нейтрализация карбонатом аммония, двузамещенным фосфатом натрия или бурой может также привести к ошибкам, если добавляется избыток реактива. При титровании 0,1*N* раствором иода pH титруемого раствора должен быть не больше 7,6, при титровании 0,01*N* раствором иода — не больше 6,5 и при титровании 0,001*N* раствором — не больше 5. В этих условиях реакция между иодом и тиосульфатом идет количественно по уравнению (1).

Если кислый раствор иода надо нейтрализовать перед титрованием тиосульфатом, это лучше всего делать добавлением буферной смеси (стр. 49), имеющей требуемый pH. По окончании титрования надо приблизительно определить pH раствора, чтобы быть уверенным, что во время титрования раствор не был слишком щелочным. В кислой (даже довольно сильнокислой) среде обычные растворы иода можно вполне титровать тиосульфатом, если только при этом хорошо их перемешивать или взбалтывать. Если почему-либо надо производить титрование иода в слабо-

щелочной среде, то вместо раствора $Na_2S_2O_3$ следует брать для титрования раствор мышьяковистой кислоты. При пользовании этим титрующим реактивом нейтрализацию анализируемого раствора можно производить, добавляя бикарбонат натрия или калия в избытке. Но так как пары иода могут быть увлечены выделяющейся при нейтрализации $CO_2$, то все же лучше в этих случаях нейтрализовать раствор бурой или же двухвалентным фосфатом натрия.

При pH, равном 8, реакция между мышьяковистой кислотой и иодом представляется следующим уравнением:

$$AsO_2^- + J_2 + 2H_2O \rightleftarrows HAsO_4^{2-} + 2J^- + 3H^+$$

Эта реакция обратима, и, очевидно, концентрация водородных ионов в растворе должна играть большую роль в определении состояния равновесия. Изменение pH раствора должно влиять на следующие два равновесия:

$$HAsO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2AsO_4^-,$$

$$H_2AsO_4^- + H^+ \rightleftarrows H_3AsO_4$$

и оба эти равновесия надо принять в расчет.

Найдено[1], что общая константа равновесия реакции между иодом и мышьяковистой кислотой при комнатной температуре равна:

$$K = \frac{[H_3AsO_4]\,[H^+]^2\,[J^-]^2}{[HAsO_2]\,[I_2]} = 5{,}5 \cdot 10^{-2}.$$

При титровании мышьяковистой кислоты иодом pH раствора должен быть в пределах между 4 и 9. Когда pH имеет значение от 5 до 9, получаются результаты точные до 0,1%. Если pH меньше 5, то реакция идет довольно медленно и конечная точка достигается очень постепенно.

При обратном титровании иода мышьяковистой кислотой pH раствора не должен превышать 9. Если pH имеет большее значение, то часть иода вступает в реакцию с гидроксил-ионами с образованием иодата и, таким образом, не титруется мышьяковистой кислотой. $Sb^{III}$ можно титровать иодом так же, как и $As^{III}$. Для предупреждения осаждения основных солей сурьмы последнюю связывают в комплекс, добавляя тартрат-ионы в виде двойного тартрата калия и натрия.

## Приготовление титрованных растворов

**0,1*N* раствор тиосульфата натрия.** 25 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 1 *л* свежепрокипяченной и охлажденной воды и к полученному раствору прибавляют 0,1 *г* $Na_2CO_3$. Перед установкой титра раствор должен постоять в течение дня.

Приготовить раствор $Na_2S_2O_3$, отвешивая точное количество продажной соли, невозможно, так как пентагидрат тиосульфата натрия легко выветривается и образующийся продукт содержит меньше воды, чем это следовало бы

[1] E. Washburn, J. Am. Ch. Soc. **30**, 31 (1908); **35**, 681 (1943); J. Roebuck, J. Phys. Ch. **6**, 365 (1902); **9**, 727 (1905).

по формуле. При желании можно перекристаллизовать продажную соль и затем высушить ее в гидростате (стр. 142) над насыщенным раствором $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Отвешивая полученный чистый пентагидрат и растворяя навеску в воде, можно получить раствор точно определенного состава. Но так как растворы $Na_2S_2O_3$, даже приготовленные с величайшей тщательностью, все же с течением времени медленно изменяют свой титр (стр. 609), лучше устанавливать титр раствора каждый раз перед употреблением. Если в растворе $Na_2S_2O_3$ появился осадок выделенной серы, то такой раствор надо выбросить.

**0,1*N* раствор иода.** Навеску в 12,7 *г* чистого для анализа иода (отвешенную на технических весах) переносят в стакан емкостью 250 *мл* и прибавляют 40 *г* KJ (не содержащего иодата [1]) и 25 *мл* воды. Смесь время от времени перемешивают для ускорения растворения иода и, когда все растворится, переливают раствор в склянку и разбавляют его приблизительно до литра. Склянка с раствором иода должна закупориваться притертой стеклянной пробкой и сохраняться в холодном месте. Раствор надо по возможности всегда защищать от действия света. Титр раствора должен быть установлен.

Титрованный раствор иода можно также приготовить, точно отвешивая определенное количество специальным образом очищенного (возгонкой) сухого иода, растворяя его в растворе KJ и разбавляя до определенного объема.

*Очистка иода.* Продажный иод обычно бывает загрязнен хлором, бромом и водой. Для очистки отвешивают 10—12 *г* продажного иода, переносят в ступку и растирают с 1 *г* KJ и 2 *г* прокаленной извести. Таким образом, связывается содержащаяся в иоде вода. Смесь переносят в сухой стакан и накрывают стакан круглодонной колбой, содержащей холодную воду. Стакан затем осторожно нагревают очень маленьким пламенем. Иод возгоняется, пары его охлаждаются на поверхности колбы и оседают на ней, превращаясь в кристаллы. Более крупные кристаллы собирают, измельчают в агатовой ступке и высушивают в эксикаторе, содержащем $CaCl_2$. Крышку и края эксикатора не следует в этом случае смазывать жиром.

*Приготовление 0,1N раствора иода из точно взятой навески очищенного иода.* Около 20 *г* иодида калия помещают в большой бюкс и растворяют в 5 *мл* воды; затем дают постоять, пока температура раствора в бюксе не сравняется с комнатной температурой, закрывают бюкс крышкой и взвешивают с точностью до 0,1 *мг*. После этого вводят в бюкс 6—6,5 *г* сухого перекристаллизованного иода, предварительно отвесив это количество на простых весах. Всыпать иод в бюкс надо очень осторожно, чтобы не вызвать разбрызгивания раствора. Закрыв бюкс крышкой, его снова взвешивают с той же точностью (до 0,1 *мг*). Полученный раствор иода сейчас же количественно переводят в мерную колбу емкостью 500 *мл* и разбавляют водой до метки. Тщательно перемешав, раствор переливают в склянку (желательно оранжевого стекла), снабженную притертой стеклянной пробкой, и сохраняют в темном и холодном месте.

Когда отливают часть раствора из склянки в бюретку, надо это делать возможно быстрее, чтобы избежать улетучивания

[1] Проверку на содержание иодата производят следующим образом. Растворяют 1 *г kj* в 25 *мл* воды, прибавляют 2 *мл* раствора крахмала и 1 *мл* 6 *N* серной кислоты, — не должно немедленно появляться синее окрашивание.

иода. Растворы иода следует титровать не в стаканах, а в конических колбах.

**Титрованный 0,1*N* раствор мышьяковистой кислоты.** В продаже имеется достаточно чистый $As_2O_3$. Его можно еще очистить перекристаллизацией из горячего раствора в 20%-ной соляной кислоте. Полученный кристаллический порошок надо высушить в эксикаторе над $H_2SO_4$. Для особенно точной работы его еще очищают возгонкой.

*Приготовление 0,1N раствора.* Навеску в 2,4725 *г* сухого чистого $As_2O_3$ растворяют в 20 *мл* 1*N* раствора NaOH. К полученному раствору приливают 1*N* серную или соляную кислоту до нейтральной или слабокислой по лакмусу реакции, переносят его в мерную колбу емкостью 500 *мл* и разбавляют водой до метки.

## Установка титра 0,1*N* раствора тиосульфата

Для установки титра растворов $Na_2S_2O_3$ могут служить различные вещества. Чаще всего применяют $KJO_3$, $KBrO_3$ и $K_2Cr_2O_7$. Можно также устанавливать титр [1] по электролитной меди, иоду, дигидрату щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и гексацианоферрату (III) калия $K_3Fe(CN)_6$.

**Установка титра по иодату калия.** $KJO_3$ можно получить в чистом виде перекристаллизацией из водного раствора и высушиванием при 180°. Реакция между иодатом и иодидом быстро идет до конца даже при самом малом избытке ионов водорода:

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O.$$

*Ход установки титра.* Точную навеску чистого $KJO_3$ (0,14—0,15 *г*) растворяют в 25 *мл* воды, прибавляют 2 *г* KJ (свободного от иодата), 10 *мл* 1*N* раствора $H_2SO_4$ или HCl и титруют раствором тиосульфата при непрерывном перемешивании. Когда цвет титруемого раствора станет бледножелтым, прибавляют несколько миллилитров раствора крахмала и продолжают титрование, пока синяя окраска раствора не исчезнет.

Примечания. 1. Единственным недостатком иодата калия, как исходного вещества для установки титра, является его небольшой эквивалентный вес. Если навеска 0,150 *г* иодата взята с ошибкой в 0,2 *мг*, то это приводит к ошибке в 0,13% в найденном титре раствора $Na_2S_2O_3$. Поэтому точнее приготовить раствор $KJO_3$ определенной нормальности (около 0,09*N*), отобрать пипеткой 50 *мл* этого раствора и затем титровать их $Na_2S_2O_3$ как описано выше.

2. Можно также устанавливать титр $Na_2S_2O_3$ по $KBrO_3$. Эту соль получают в чистом виде перекристаллизацией из водного раствора и высушиванием при 180°. С иодидом и кислотой бромат реагирует количественно по уравнению

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + Br^- + 3H_2O.$$

---

[1] Более подробно об этом см. в книге И. Кольтгофа, Объемный анализ, т. II, стр. 365 и сл., Л. 1932.

Эта реакция проходит, однако, не так быстро, как реакция с иодатом; она требует большей кислотности раствора. Если титрование броматно-иодидной смеси надо производить сейчас же после добавления кислоты, то последнюю следует прибавить в количестве 5 *мл* 4*N* HCl или 10 *мл* 4*N* $H_2SO_4$ на 25 *мл* броматно-иодидной смеси.

Молибдаты очень сильно каталитически ускоряют эту реакцию, поэтому при иодометрическом титровании броматов рекомендуется добавление к анализируемому раствору нескольких капель 3%-ного раствора молибдата аммония.

**Установка титра по бихромату калия.** В кислой среде бихромат реагирует с иодидом по уравнению

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6J^- \rightarrow 3J_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Реакция происходит не мгновенно, но скорость ее значительно возрастает с увеличением концентрации ионов водорода в растворе. Поэтому установку титра надо проводить в сильно кислом растворе. С другой стороны, чрезмерно высокая кислотность может привести к ошибке, связанной с окислением иодистоводородной кислоты кислородом воздуха. Если установка титра проводится согласно следующим далее указаниям, то ошибка от окисления кислородом воздуха не превысит 0,05% и ею можно, следовательно, в большинстве случаев пренебречь.

При особенно точных работах лучше иметь меньшую кислотность в растворе [1], но оставлять смесь в закрытой стеклянной пробкой колбе, в которой воздух предварительно замещают $CO_2$ до полного окончания реакции.

*Ход установки титра.* Точную навеску (около 0,2 *г*) чистого $K_2Cr_2O_7$ (стр. 628) растворяют в 50 *мл* воды. К полученному раствору прибавляют 2 *г* KJ и 8 *мл* концентрированной HCl, тщательно перемешивают и титруют тиосульфатом, все время перемешивая жидкость, пока коричневый цвет раствора не перейдет в желтовато-зеленый. (Что произойдет, если в отдельных местах кислого титруемого раствора вследствие недостаточного его перемешивания окажется избыток $Na_2S_2O_3$ и как это отразится на результатах титрования?) Затем прибавляют несколько миллилитров раствора крахмала и продолжают титрование, пока цвет раствора резко не перейдет из синего в светлозеленый.

Примечание. Иодометрическое титрование хроматов применяют в объемных методах определения бария и свинца. Оба эти иона с хроматом калия, взятым в избытке, в нейтральной или буферной уксусно-ацетатной среде образуют очень мало растворимые хроматы:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4,$$

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4.$$

[1] C. McCroskey, Dissertation, Columbus, Ohio 1918; W. Vosburgh, J. Am. Ch. Soc. **44**, 2120 (1922); W. Bray, H. Miller, ibid. **46**, 2204 (1924); S. Popoff, J. Whitman, ibid. **47**, 2259 (1925); F. Hahn, ibid. **57**, 614 (1935).

Осадок промывают водой, растворяют в разбавленной HCl и титруют, как описано выше. Можно также осаждать барий или свинец титрованным раствором хромата (титр которого устанавливают по $Na_2S_2O_3$), взятым в избытке, а затем оттитровывать обратно этот избыток тиосульфатом в аликвотной части фильтрата.

**Установка титра по гексацианоферрату (III) калия $K_3Fe(CN)_6$.** Гексацианоферрат (III) калия $K_3Fe(CN)_6$ можно получить в чистом виде перекристаллизацией из водного раствора и высушиванием при 100°. Он имеет большой эквивалентный вес, что является преимуществом его перед другими исходными веществами.

$K_3Fe(CN)_6$ реагирует с иодидами в кислой среде довольно медленно, но реакция эта ускоряется при добавлении $ZnSO_4$:

$$2Fe(CN)_6^{3-} + 2J^- \longrightarrow 2Fe(CN)_6^{4-} + J_2.$$

Ионы $Zn^{2+}$ осаждают как ионы $Fe(CN)_6^{4-}$, так и ионы $Fe(CN)_6^{3-}$, но так как осадок, получающийся с первыми ионами, значительно менее растворим, чем второй осадок, то добавление сульфата цинка к $K_3Fe(CN)_6$ увеличивает его окислительный потенциал (стр. 597). Осадок $Zn_3[Fe(CN_6]_2$ очень быстро реагирует с иодидом, образуя $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ и выделяя эквивалентное количество $J_2$.

*Ход установки титра.* Навеску около 1,3 *г* чистого $K_3Fe(CN)_6$ (точно отвешенную) переносят в колбу со стеклянной притертой пробкой и растворяют в 40 *мл* воды. Затем прибавляют 2 *г* KJ, 2 *мл* 4*N* HCl и закрывают колбу стеклянной пробкой. Через одну минуту приливают 10 *мл* 30%-ного раствора $ZnSO_4$ и титруют смесь, содержащую в себе студенистый осадок, раствором $Na_2S_2O_3$. Когда цвет титруемого раствора станет бледножелтым, приливают 5 *мл* раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания.

## Установка титра 0,1*N* раствора иода по мышьяковистой кислоте

*Ход установки титра.* Если в лаборатории имеется 0,1*N* раствор мышьяковистой кислоты точно известного титра (стр. 644), то отбирают пипеткой 25 *мл* этого раствора, переносят их в коническую колбу емкостью 250 *мл*, прибавляют 25—50 *мл* воды, 1 *г* $NaHCO_3$, несколько миллилитров раствора крахмала и титруют раствором иода, до появления синего окрашивания.

При отсутствии раствора мышьяковистой кислоты отвешивают около 0,2 *г* чистого сухого $As_2O_3$ (с точностью до 0,1 *мг*), растворяют в 10 *мл* 1*N* раствора NaOH и добавляют 15 *мл* 1*N* раствора $H_2SO_4$ (чтобы получился избыток свободной $H_2SO_4$ в растворе). После этого осторожно вливают раствор 2 *г* $NaHCO_3$ в 50 *мл* воды, добавляют несколько миллилитров раствора крахмала и титруют раствором иода до появления синего окрашивания.

## Проверка титра раствора тиосульфата по титрованному раствору перманганата

При обсуждении основных положений объемного анализа мы подчеркивали, что установку титра каждого раствора надо всегда производить непосредственно по исходному (основному) веществу, и что не следует определять титр одного раствора по другому титрованному раствору, так как при этом ошибки могут

складываться. Однако, когда титры растворов уже найдены, проверить их титрованием одного раствора другим бывает очень полезным. Так, титр раствора тиосульфата можно проверить по титру раствора перманганата:

$$2MnO_4^- + 10J^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5J_2 + 8H_2O.$$

*Ход работы.* В коническую колбу вливают из бюретки, точно отмеривая, около 40 *мл* 0,1*N* титрованного раствора $KMnO_4$. Затем прибавляют 10 *мл* 2*N* HCl или $H_2SO_4$ и раствор 3 *г* KJ в 10 *мл* воды. Смесь хорошо перемешивают и титруют $Na_2S_2O_3$, добавляя крахмал к концу титрования. По титру перманганата рассчитывают титр тиосульфата и сравнивают полученный результат с найденным при установке титра непосредственно по исходному веществу. Титр раствора $Na_2S_2O_3$ можно также проверить по титрованному раствору иода и обратно.

## Упражнения

### I

1. Оттитруйте 25,00 *мл* 0,1*N* раствора иода 0,1*N* раствором тиосульфата.
2. Повторите опыт 1, но с добавлением 0,5 *г* $NaHCO_3$ к раствору иода.
3. Повторите еще раз опыт 1 с добавлением 0,5 *г* $Na_2CO_3$ к раствору иода.
4. Опять повторите опыт 1, но на этот раз с добавлением 5 *мл* 4*N* HCl к раствору иода.

Запишите полученные результаты и объясните причину расхождения между ними.

### II

5. Оттитруйте 25 *мл* 0,1*N* раствора тиосульфата натрия 0,1 *N* раствором иода.
6. Повторите опыт 5, но с добавлением 5 *мл* 4*N* HCl к раствору тиосульфата.

Сравните найденные результаты с полученными вычислениями и объясните причину расхождения.

### III

7. Оттитруйте 25 *мл* 0,1*N* раствора иода 0,1*N* раствором мышьяковистой кислоты.
8. Повторите опыт 7, но с добавлением 2 *г* $NaHCO_3$ к раствору иода.
9. Повторите опыт «7», прибавив к раствору иода 3 *г* буры.

Запишите результаты и объясните причину расхождения между ними.

### Определение «активного хлора» в белильной извести

**1. Иодометрический метод.** Главной составной частью белильной извести является гипохлорит кальция. Кроме того, белильная известь содержит $CaCl_2$, $Ca(ClO_3)_2$ и CaO. Есть некоторые основания считать, что гипохлорит кальция соединен с хлоридом кальция в виде двойной соли состава $CaCl(OCl)$. При обработке этой соли кислотой выделяется хлор:

$$CaCl(OCl) + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + Cl_2 + H_2O.$$

При оценке качества белильной извести результат анализа обычно выражают в процентах содержащегося в ней «активного хлора», т. е. того хлора, который выделяется при подкислении раствора.

Содержание «активного хлора» можно определить иодометрически, прибавляя к суспензии белильной извести KJ и кислоту:

$$OCl^- + 2J^- + 2H^+ \rightarrow Cl^- + J_2 + H_2O.$$

Количество выделяющегося при этом иода эквивалентно содержанию «активного хлора» в пробе. В большинстве руководств рекомендуется подкисление раствора пробы производить уксусной кислотой. Реакция между гипохлоритом и иодидом даже при такой низкой кислотности быстро доходит до конца. Однако часто случается, что влажные пробы гипохлорита при хранении частично разлагаются с образованием хлорита и хлората. Хлорит в кислой среде восстанавливается иодидом:

$$ClO_2^- + 4J^- + 4H^+ \rightarrow 2J_2 + Cl^- + 2H_2O.$$

В уксусной среде эта реакция происходит очень медленно. Поэтому при пользовании уксусной кислотой для подкисления смеси иодида и гипохлорита, содержащего в себе хлорит, нельзя получить отчетливой точки изменения окраски в конце реакции: синий цвет исчезает, но через некоторое время( в результате реакции между $ClO_2^-$ и $J^-$) появляется вновь. По этой причине лучше подкислять серной кислотой, в присутствии которой хлорит реагирует с иодидом быстро, а хлорат в реакцию не вступает.

*Ход анализа.* Навеску около 5 *г* белильной извести растирают в ступке, добавляя время от времени небольшие порции воды, пока все комки не исчезнут. Затем переносят смесь в мерную колбу емкостью 500 *мл* разбавляют до метки водой и взбалтывают до получения однородной суспензии. Набирают пипеткой 50 *мл* этой суспензии, переносят в коническую колбу емкостью 250 *мл*, добавляют 2 *г* KJ, 15 *мл* 4*N* $H_2SO_4$ и титруют раствором $Na_2S_2O_3$.. По результату титрования рассчитывают процентное содержание «активного хлора» в пробе.

**2. Арсенитный метод.** Гипохлориты очень быстро реагируют с мышьяковистой кислотой по уравнению

$$OCl^- + AsO_2^- + OH^- \rightarrow HAsO_4^{2-} + Cl^-.$$

Для определения конца титрования нельзя применять индикатор, так как гипохлорит — очень сильный окислитель, разрушающий все органические красители. Конечную точку можно найти при помощи иодокрахмальной бумаги. Пока титруемый раствор содержит еще гипохлорит, капля его, помещенная на иодокрахмальную бумагу, окрасит ее в синий цвет. Титрование заканчивают, когда иодокрахмальная бумага при действии на нее капли титруемого раствора останется бесцветной.

Такой метод титрования с применением внешнего индикатора требует от аналитика известного опыта. Поэтому при желании избежать внешнего индикатора можно прилить к анализируемому раствору титрованный раствор мышьяковистой кислоты с некоторым избытком, а затем обратно оттитровать этот избыток титрованным раствором иода с крахмалом в качестве внутреннего индикатора. Если в лаборатории имеется титрованный раствор гипохлорита, то можно обратно титровать этим реактивом, применяя краситель бордо (стр. 661) в качестве внутреннего индикатора.

*Индикаторная бумага.* Полоски фильтровальной бумаги погружают в 50 *мл* раствора крахмала, содержащего 1 *г* KJ. Затем эти полоски вынимают, дают раствору с них стечь и расстилают их на часовом стекле для высушивания. Индикаторную бумагу сохраняют в банке оранжевого стекла.

*Ход анализа*: 50 *мл* суспензии белильной извести (см. иодометрический метод) переносят в стакан емкостью в 250 *мл* и титруют раствором мышьяковистой кислоты, перемешивая жидкость палочкой, пока капля титруемой жидкости не перестанет окрашивать иодокрахмальную бумагу в синий цвет. Результат титрования пересчитывают на процентное содержание «активного хлора» в пробе.

## Иодиды

Для определения иодидов существует несколько иодометрических методов; мы приводим два из них, имеющие большое практическое значение.

**1. Окисление иодида до иодата и иодометрическое титрование последнего.** В нейтральной или слабокислой среде иодиды количественно окисляются до иодатов при добавлении к ним (в избытке) хлора или брома.

Если содержание иодида в растворе очень велико, то вначале может выделиться осадок свободного иода, но при дальнейшем добавлении реактива он растворяется.

$$J^- + 3Cl_2 + 3H_2O \rightarrow JO_3^- + 6H^+ + 6Cl^-$$

Избыток хлора или брома можно удалить кипячением, а также прибавлением раствора фенола или анилина. Фенол очень часто применяют для удаления из раствора свободного хлора или брома. В зависимости от концентраций фенола и галогена при этом получается моно-, ди- или тригалогенопроизводное этого фенола и соответствующее количество галогеноводородной кислоты:

$$C_6H_5OH + Br_2 \longrightarrow C_6H_4BrOH + H^+ + Br^-,$$
$$C_6H_5OH + 2Br_2 \longrightarrow C_6H_3Br_2OH + 2H^+ + 2Br^-,$$
$$C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OH + 3H^+ + 3Br^-.$$

После удаления избытка хлора или брома раствор, содержащий иодат, можно оттитровать иодом:

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \longrightarrow 3J_2 + 3H_2O.$$

В этом определении 1 моль иодида превращается в 1 моль иодата, а последний выделяет 6 грамм-эквивалентов иода. Следовательно, в данном случае эквивалент иодида равен только $^1/_6$ его молекулярного веса.

То, что малые количества иодида дают большие количества иода, является большим преимуществом данного метода.

*Определение иодида в иодированной столовой соли.* Иодированная столовая соль обычно содержит около 0,02% KJ. Так как величина эта очень мала, то приходится брать большие навески столовой соли и титрование производить 0,005*N* раствором $Na_2S_2O_3$.

*Ход анализа*[1]. Навеску около 5 *г* столовой иодированной соли переносят в коническую колбу емкостью 250 *мл*, растворяют в 100 *мл* воды, добавляют 1 каплю индикатора метилоранжевого и приливают 2*N* $H_2SO_4$, сначала до кислой реакции, а затем избыток в 2 *мл*. Затем пропускают пары брома над поверхностью раствора, осторожно взбалтывая при этом раствор, пока он не окрасится в неисчезающий желтый цвет (или прибавляют свежеприготовленную бромную воду). Опустив в раствор несколько стеклянных бус (для предупреждения выбрасывания раствора во время кипячения), кипятят его до исчезновения желтой окраски брома и сверх того еще 2 мин. Затем охлаждают, обмывают внутренние стенки колбы водой из промывалки, прибавляют 0,2 *г* KJ 2—3 *мл* раствора крахмала, хорошо перемешивают и немедленно титруют выделившийся иод 0,005*N* раствором тиосульфата. По числу миллилитров израсходованного на титрование раствора рассчитывают процентное содержание KJ в столовой соли.

Примечания. 1. Для введения паров брома в колбу с анализируемым раствором наливают немного чистого брома[2] в маленькую промывалку для газов, соединяют последнюю с колбой, содержащей анализируемый раствор, так, чтобы соединительная трубка (вытянутая в узкий кончик) была над самой поверхностью раствора, и медленно пропускают через всю систему ток сухого воздуха.

2. Небольшие количества бромидов (меньше, чем в 20 раз превышающие содержание иодида) не мешают определению. При большем количе-

[1] J. Sadusk, Jr. E. Ball, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **5**, 386 (1933).
[2] G. Karns, H. Donaldson, J. Am. Ch. Soc. **54**, 442 (1932).

стве бромидов результаты получаются пониженными. Трехвалентное железо в количестве, большем 0,1 *мг*, мешает определению, но влияние его может быть устранено добавлением фосфорной кислоты. Нитриты мешают даже в малых количествах (1 *мг*). В их присутствии можно применять азидный метод [1].

**2. Окисление иодида до иода раствором нитрита натрия.** Нитриты окисляют иодиды до иода количественно в кислой среде:

$$2NO_2^- + 2J^- + 4H^+ \rightarrow 2NO + J_2 + 2H_2O.$$

В этом случае эквивалентный вес иодида равен его молекулярному весу. Выделенный иод можно оттитровать раствором $Na_2S_2O_3$ после удаления избытка азотистой кислоты и окиси азота, которые иначе помешали бы титрованию (стр. 638). Азотную кислоту и окись азота можно разрушить, прибавляя к раствору в избытке мочевину. Последняя при этом окисляется до азота, двуокиси углерода и воды, а азотистая кислота восстанавливается до азота и воды. Реакция между нитритом и иодидом в кислой среде происходит очень быстро, реакция между азотистой кислотой (а также окисью азота и мочевиной идет довольно медленно. Поэтому мочевину можно прибавлять к подкисленному раствору иодида перед добавлением нитрита; нитрит будет реагировать с иодидом раньше, чем с мочевиной. Избыток азотистой кислоты и образующаяся окись азота восстанавливаются мочевиной при последующем взбалтывании раствора. Хлориды не мешают этому определению. Если анализируемое вещество содержит бромиды в количестве, превышающем содержание иодидов, то результаты получаются повышенными.

*Ход анализа.* Раствор анализируемого вещества разбавляют в мерной колбе до 250 *мл* (он должен стать 0,1—0,15*M* по содержанию иодида). Отобрав аликвотную порцию в 25 *мл*, переносят ее в склянку или колбу с притертой стеклянной пробкой, прибавляют 1 *г* мочевины, 8 *мл* 0,5*M* раствора $NaNO_2$ и 5 *мл* 4*N* $H_2SO_4$, закрывают пробкой и дают постоять, изредка взбалтывая, около 10 мин. Затем всыпают 2 *г* KJ для растворения выделившегося иода и титруют раствором $Na_2S_2O_3$. Содержимое склянки или колбы надо хорошо взбалтывать для растворения иода, находящегося в газообразном состоянии.

## Перекись водорода

Перекись водорода реагирует с иодидом в кислой среде по уравнению

$$H_2O_2 + 2J^- + 2H^+ \rightarrow J_2 + 2H_2O.$$

Реакция идет довольно медленно, но ускоряется в присутствии молибдата.

---

[1] J. Reith, Rec. trav. ch. 48, 386 (1929).

*Ход анализа.* Пробу продажной перекиси водорода разбавляют, как указано при перманганатометрическом определении (стр. 624). Отбирают пипеткой 25 *мл* раствора, переносят в коническую колбу емкостью 250 *мл*, прибавляют 10 *мл* 4*N* $H_2SO_4$, 1 *г* KJ, 3 капли нейтрального 30%-ного раствора молибдата аммония и титруют раствором $Na_2S_2O_3$, пользуясь крахмалом в качестве индикатора.

Примечания. 1. Другие перекиси, растворимые в кислотах, например перекиси натрия, щелочноземельных металлов и цинка, можно определять подобным же образом. Применим этот метод анализа и к перкарбонатам и перборатам.

2. Высшие окислы марганца (пиролюзит) и свинца, не растворимые в кислотах, реагируют с иодидом очень медленно. Поэтому при желании определять их аналогичным методом смеси надо дать долго стоять, пока эти окислы полностью не перейдут в раствор. Это может привести к существенной ошибке вследствие окисления HJ кислородом воздуха, если не приняты особые меры предосторожности (см. стр. 637) для защиты раствора от окисления. Лучше поэтому воспользоваться тем, что высшие окислы марганца и свинца окисляют HCl до хлора и HBr до брома. Пробу нагревают в дестилляционной колбе с соляной кислотой и поглощают выделяющийся хлор раствором KJ. Образующийся свободный иод титруют раствором $Na_2S_2O_3$. Поскольку метод, описанный нами на стр. 625, проще и точнее этого метода, мы подробностей последнего здесь не приводим.

### Иодометрическое определение меди

В нейтральных и слабокислых растворах двухвалентная медь реагирует с иодом, образуя нерастворимый иодид одновалентной меди и выделяя свободный иод:

$$2Cu^{2+} + 4J^- \rightleftarrows 2CuJ + J_2.$$

В подходящих условиях реакция количественно идет слева направо и медь можно, таким образом, определить, титруя выделившийся иод тиосульфатом. Иодометрическое определение меди равно по точности электролитическому, но быстрее последнего и менее зависит от присутствия в растворе других элементов.

Реакция между ионами $Cu^{2+}$ и иодидом обратима. Условия, приводящие к увеличению растворимости CuJ или к понижению концентрации ионов $Cu^{2+}$ (образование комплексов или мало диссоциированных солей $Cu^{II}$) могут помешать количественному восстановлению двухвалентной меди. Для полного восстановления меди необходим также всегда значительный избыток иодида. Кислотность раствора должна быть в определенных границах. Если pH раствора слишком высок, реакция идет медленно и не доходит до конца (см. уравнение). В этих условиях конечная точка титрования становится неясной: оттитрованный тиосульфатом бесцветный раствор через некоторое время снова становится синим, поскольку равновесие продолжает сдвигаться слева направо. Однако по причинам, которые мы сейчас укажем, pH раствора надо иметь возможно более высоким, насколько это допустимо для количественного восстановле-

ния меди. Чтобы поддерживать кислотность раствора в требуемых пределах, применяют буферные смеси. Верхняя граница pH в этих случаях определяется выбором буферной смеси. Восстановление меди, например, происходит полностью при большем pH в случае применения фталатного буферного раствора, чем при пользовании фосфатной смесью. Это объясняется различными значениями активности ионов меди в разных растворах. В растворе, содержащем фталатный буфер, реакция между медью и иодидом идет количественно при pH ниже 5,5 (условия описаны ниже). Кислотность раствора не должна быть слишком высокой, иначе результаты получатся несколько повышенными вследствие окисления иодида кислородом воздуха; медь каталитически ускоряет последнюю реакцию. Кроме того, в сильнокислых растворах мышьяк и сурьма мешают определению меди.

Из элементов, обычно встречающихся в природе вместе с медью, иодометрическому определению ее мешают железо, мышьяк и сурьма. Трехвалентное железо восстанавливается иодидом по уравнению

$$2Fe^{3+} + 2J^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + J_2.$$

Мешающее действие железа можно предупредить, превращая его в комплексе, не вступающий в реакцию с иодидами в слабокислом растворе. Обычно для этой цели пользуются пирофосфатами щелочных металлов и фторидами. Последние следует предпочесть; с железом они образуют комплексные ионы $FeF_6^{3-}$. Мышьяк и сурьма не должны быть в растворе в трехвалентной форме, так как в этом виде они титруются иодом. Обычно, однако, эти элементы находятся в пятивалентной форме, так как при разложении пробы всегда применяют окисляющие кислоты. В пятивалентной форме мышьяк и сурьма не окисляют иодидов до иода, если pH среды больше 3,5. Применяя в качестве буфера фталатный раствор, как описано ниже, можно предупредить мешающее действие этих элементов и в то же время поддерживать pH раствора при том значении, при котором восстановление $Cu^{II}$ происходит полностью ($< 5{,}5$). Окисляющие вещества, вроде окислов азота или брома, иногда остающиеся в растворе после разложения пробы, должны быть предварительно удалены.

Серебро, свинец, висмут и цинк не мешают определению меди, по крайней мере, в тех малых количествах, в каких они обычно встречаются в медных рудах.

В нейтральном растворе $Cu^{II}$ не реагирует с иодидами, если она связана в тартратный комплекс добавлением к раствору ее соли, тартрата натрия и калия. Этим пользуются для титрования трехвалентного мышьяка иодом в присутствии меди (например, при анализе парижской зелени). Яркосиний раствор, содержащий в избытке тартрат, титруют раствором иода. В конце титрования цвет раствора резко переходит в зеленовато-голубой (добавление крахмала в качестве индикатора не требуется). После титрования мышьяка в том же растворе можно определить медь обычным иодометрическим методом, прибавив к раствору серную кислоту до требуемой кислотности.

Иодометрическое титрование меди широко применяется при определении различных сахаров (декстрозы, левулезы), обладающих восстановительными

свойствами. Эти сахара окисляют при температуре кипения щелочным раствором двухвалентной меди, содержащим тартраты или цитраты, связывающие медь в комплексе и удерживающие таким образом ее в растворе. Медь восстаналивается при этом до $Cu_2O$, выпадающей в осадок. Осадок можно отфильтровать и взвесить или (что значительно удобнее) закончить определение объемным путем: 1) растворить осадок, окислить в растворе медь и затем определить ее иодометрически или 2) определить иодометрически избыток меди, оставшейся в растворе после осаждения $Cu_2O$, предварительно подкислив этот раствор. Реакция между сахаром и двухвалентной медью не проходит стехиометрически и количество $Cu_2O$, осаждаемой каждым сахаром, зависит от таких факторов, как концентрация сахара в растворе, состав осаждаемого реактива и продолжительность кипячения. Поэтому количество сахара, соответствующее найденному весу $Cu_2O$, находят по особым таблицам, составленным эмпирически. При выполнении определения надо строго соблюдать условия, в каких производили опыты, когда составляли таблицу.

**Определение меди в рудах.** Приводим хороший и быстрый метод определения меди в рудах, штейнах, шлаках и т. п.[1]. Присутствие железа, мышьяка и сурьмы этим методом предусматривается. Навеску пробы разлагают обработкой горячей $HNO_3$, которая окисляет все эти элементы, а также и одновалентную медь (если таковая была в пробе) до их высших степеней валентности. Мешающее действие железа предупреждают, превращая его в комплексный фторид $FeF_6^{3-}$. Требуемую кислотность раствора (pH от 3,3 до 4,0[2]) устанавливают добавлением соответствующего количества бифторида аммония.

При такой кислотности пятивалентные мышьяк и сурьма не мешают.

*Ход анализа.* Навеску около 1 *г* тонко измельченной пробы[3] переносят в стакан емкостью 150 *мл*, прибавляют 20 *мл* концентрированной $HNO_3$ и нагревают, пока вся медь не перейдет в раствор. Затем выпаривают раствор до объема в 5 *мл*, добавляют 25 *мл* воды и кипятят для растворения всех солей и удаления окислов азота. Нерастворимый остаток отфильтровывают через маленький фильтр и собирают фильтрат в коническую колбу емкостью 250 *мл* (если остаток мал и светло окрашен, то фильтрование можно опустить). Остаток на фильтре тщательно промывают горячей 1%-ной $HNO_3$. Фильтрат концентрируют до объема в 25 *мл*, охлаждают и приливают к нему по каплям разбавленный раствор аммиака для осаждения всего железа, стараясь, однако, избежать избытка этого реактива: жидкость должна только слабо пахнуть аммиаком. Затем прибавляют 2,0 *г* бифторида аммония, взбалтывают для растворения гидроокиси железа и добавляют 3 *г* KJ. Выделившийся иод сейчас же титруют 0,1*N* раствором $Na_2S_2O_3$ (см. примечание 2), прибавляя

---

[1] B. Park, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **3**, 77 (1931).

[2] Для установки требуемого pH Парк добавляет также бифталат калия. Но согласно Кроувеллу, Гиллису, Риттенбергу и Свенсону [W. Crowell, T. Hillis, S. Rittenberg, R. Svenson, Ind. Eng., Ch., Anal. Ed **8**, 9 (1936)] добавление бифталата излишне, так как один бифторид создает в растворе требуемую буферную систему.

[3] Этот размер навески подходит для материалов, содержащих от 10 до 30% меди, при меньшем содержании меди берут бо́льшую навеску.

к концу титрования 3 *мл* 0,2%-ного раствора крахмала. Цвет раствора в конечной точке переходит из синего в желтовато-белый. Синее окрашивание не должно возвращаться в течение 10 или 15 мин. Быстрое возвращение окраски может произойти вследствие добавления слишком большого количества аммиака или слишком малого количества фторида, а также из-за присутствия в растворе окислов азота.

Примечания. 1. Большинство медных руд можно разложить нагреванием их с концентрированной $HNO_3$. Если при такой обработке все же не вся медь перейдет в раствор, то его обрабатывают смесью HCl и $HNO_3$, выпаривают с $H_2SO_4$ до появления густых паров последней, разбавляют и кипятят с бромной водой для окисления As и Sb, которые могли восстановиться во время этой обработки под действием свободной серы. Теперь вся медь должна быть в растворе. Избыток брома надо, конечно, полностью удалить кипячением и только тогда добавлять иодид калия. Имеются некоторые силикатные руды меди и шлаки, которые нельзя полностью разложить обработкой кислотами. При анализе таких материалов нерастворимый остаток отфильтровывают, выщелачивают ацетатом аммония и раствором аммиака для удаления сульфата свинца и хлорида серебра, которые могли образоваться при кислотной обработке и сплавляют остаток с $Na_2CO_3$. Если бы соли свинца и серебра были оставлены в нерастворимом остатке, они вызвали бы разрушение платинового тигля во время сплавления.

2. Титр раствора $Na_2S_2O_3$ лучше всего устанавливать по чистой металлической меди (хотя это и не абсолютно необходимо). Титр устанавливают следующим образом.

Навеску от 0,20 до 0,25 *г* чистой электролитной меди растворяют в 10 *мл* 6*N* $HNO_3$ и выпаривают полученный раствор до тех пор, пока он при охлаждении не начнет застывать в густую полутвердую массу. (При дальнейшем выпаривании могли бы образоваться основные соли меди, растворяющиеся с трудом). Остаток растворяют в 25 *мл* воды, прибавляют по каплям 1*N* раствор NaOH до появления неисчезающего осадка, растворяют последний, прилив 7 *мл* 6*N* уксусной кислоты, и разбавляют холодной водой до 50 *мл*. К полученному холодному раствору прибавляют 3 *г* KJ, перемешивают или взбалтывают до растворения этой соли и титруют 0,1*N* раствором $Na_2S_2O_3$, прибавляя крахмал к концу титрования.

3. На каждую 0,1 *г* железа в пробе прибавляют 1 *г* бифторида аммония. Если в растворе находится алюминий, то количество прибавляемого бифторида аммония надо соответственно увеличить, так как Al также связывается этой солью в мало растворимый комплексный фторид. Марганец в отсутствии железа не мешает определению; в присутствии железа он приводит к получению повышенных результатов. Если марганца только несколько миллиграммов, то при наличии даже 0,1—0,2 *г* железа серьезной ошибки не получается, при большем содержании марганца (что встречается редко) железо надо удалять перед титрованием.

## Прочие иодометрические методы

Рассмотрение всех иодометрических методов вывело бы нас за пределы, допустимые для учебника[1]. Поэтому мы здесь кратко опишем лишь важнейшие реакции, на которых основаны очень многие иодометрические методы.

**Сероводород.** Сероводород в кислой среде окисляется иодом до серы:

$$H_2S + J_2 \rightarrow S + 2H^+ + 2J^-.$$

[1] См. И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, Л. 1932

Раствор не должен быть щелочным (сульфиды щелочных металлов), так как часть сульфидов окислится при этом до сульфатов:

$$S^{2-} + 4J_2 + 8OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + 8J^- + 4H_2O.$$

Иодометрическое титрование $H_2S$ часто применяется при определении этого газа, растворенного в минеральных водах и при определении серы в чугунах и сталях (гл. XLI).

### Сернистая кислота и ее соли

$$HSO_3^- + J_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2J^- + 3H^+,$$

$$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2J^- + 2H^+.$$

Этот метод не точен. Получаются пониженные результаты вследствие окисления сернистой кислоты или ее солей кислородом воздуха во время титрования.

**Олово.** Олово восстанавливается металлами: Fe, Pb или Zn до двухвалентного:

$$Sn^{4+} + Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + Sn^{2+}.$$

Двухвалентное олово можно титровать иодом в кислой среде. Так как ионы $Sn^{2+}$ легко окисляются кислородом воздуха, особенно во время титрования, то последнее надо проводить в атмосфере $CO_2$.

### Трехвалентное железо

$$2Fe^{3+} + 2J^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + J_2.$$

Это равновесие в кислой среде сдвигают слева направо добавлением очень большого избытка иодида калия. Иодометрическое определение железа не имеет большого практического значения, так как титрование $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ или $Ce(SO_4)_2$ после восстановления $Fe^{3+}$ до $Fe^{2+}$ приводит к значительно более точным результатам.

### *ЗАДАЧИ*

1. Проба гипохлорита кальция содержит 50% «активного хлора». Сколько граммов 3%-ного раствора $H_2O_2$ требуется для восстановления всего гипохлорита в 10 г этой пробы, если реакция между гипохлоритом и $H_2O_2$ проходит по уравнению:

$$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow Cl + H_2O + O_2?$$

Какой объем кислорода выделится при этом, если температура равна 25°, а давление 760 *мм* рт. ст.?

*Отв.:* 79,8 *г*; 1,725 *л*.

2. Как можно определить иодометрическим методом трехвалентный мышьяк в растворе, содержащем $K_2CrO_4$?

3. В 25 *мл* раствора соли свинца неизвестной концентрации свинец был осажден хроматом калия, осадок хромата свинца был отфильтрован, промыт, растворен в кислоте и оттитрован иодом (напишите уравнения). На титрование выделившегося иода было израсходовано 31,5 *мл* 0,1010*N* раствора $Na_2S_2O_3$. Чему равна молярная концентрация свинца в первоначальном растворе?
*Отв.:* 0,0424*M*.

4. На полное окисление 0,2000 *г* оксалата натрия в кислой среде потребовалось 31,00 *мл* $KMnO_4$. Сколько миллилитров 0,1000*N* раствора $Na_2S_2O_3$ будет израсходовано при иодометрическом титровании 25 *мл* указанного выше раствора перманганата? Составьте уравнения реакций.
*Отв.:* 24,07 *мл*.

5. Надо произвести иодометрическое определение хромовой кислоты в растворе ее, содержащем железо. Что следует сделать, чтобы железо не мешало титрованию?

6. 25,00 *мл* раствора KJ неизвестной концентрации были обработаны разбавленной HCl, к раствору прилили 10,00 *мл* 0,0500*M* раствора $KJO_3$ (в избытке). Выделившийся иод был отогнан кипячением раствора. По охлаждении к раствору был прибавлен в избытке KJ, который вступил в реакцию с оставшимся иодатом. На титрование выделившегося иода было израсходовано 21,14 *мл* 0,1008*N* раствора $Na_2S_2O_3$. Вычислите молярную концентрацию первоначального раствора KJ.
*Отв.:* 0,0302.

7. К 25,00 *мл* раствора KJ неизвестной концентрации прибавили в избытке $KJO_3$ и кислоту. На титрование выделившегося иода пошло 30,00 *мл* 0,1048*N* раствора $Na_2S_2O_3$. Вычислите молярную концентрацию первоначального раствора иодида.
*Отв.:* 0,1048*M*.

8. Раствор содержит $Cu^{II}$, $As^{III}$ и $Fe^{III}$. Каким способом можно иодометрически определить в этом растворе мышьяк и медь? (Оксалатный комплекс двухвалентной меди не реагирует с иодидами в нейтральной среде).

ГЛАВА XL

# МЕТОДЫ ТИТРОВАНИЯ БРОМАТОМ КАЛИЯ И ГИПОХЛОРИТОМ КАЛЬЦИЯ

## Бромат калия как окислитель

Общий обзор см. стр. 605.

Титрованный раствор $KBrO_3$ является прекрасным реактивом для определения в кислой среде трехвалентных мышьяка и сурьмы, одновалентного таллия и гидразина. При отсутствии доступа воздуха этим реактивом можно также титровать одновалентную медь и двухвалентное олово:

$$BrO_3^- + 3As^{3+} + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3As^{5+} + 3H_2O,$$

$$BrO_3^- + 3Tl^+ + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3Tl^{3+} + 3H_2O,$$

$$BrO_3^- + 6Cu^+ + 6H^+ \rightarrow Br^- + 6Cu^{2+} + 3H_2O,$$

$$2BrO_3^- + 3N_2H_4 \rightarrow 2Br^- + 3N_2 + 6H_2O.$$

Эквивалентный вес $KBrO_3$ во всех этих реакциях равен $^1/_6$ его молекулярного веса.

Мы отмечали, что применяющиеся в этих титрованиях индикаторы: метилоранжевый, метилкрасный (раствор натриевой соли в воде), бордо[1] и индигосульфоновые кислоты, необратимо окисляются избытком бромата. Поэтому в случае нечаянного добавления избытка бромата при титровании (перетитрование) этот избыток не может быть обратно оттитрован с применением тех же индикаторов.

В таких случаях поступают следующим образом: приливают к перетитрованному раствору избыток титрованного раствора мышьяковистой кислоты, а затем титруют избыток последней тем же раствором бромата.

При титровании мышьяка и сурьмы раствор должен содержать соляную кислоту в таком количестве, чтобы концентрация ее в конце титрования была не меньше 1,5*N*.

**Приготовление 0,1*N* раствора бромата калия.** Точную навеску в 2,783 *г* чистого $KBrO_3$, предварительно высушенного при 150°, растворяют в воде и разбавляют раствор до 1 *л*.

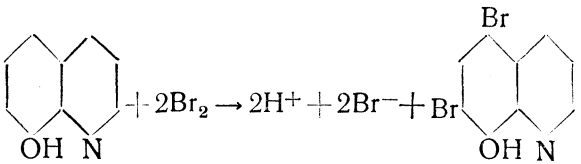
[1] British Colour Index № 88.

**Проверка титра раствора бромата по титрованному раствору мышьяковистой кислоты.** *Ход работы.* Отбирают пипеткой 25 *мл* 0,1*N* раствора мышьяковистой кислоты (стр. 644), переносят в коническую колбу, добавляют 25 *мл*, воды, 15 *мл* концентрированной HCl, 0,5 *г* $KBrO_3$, 1—2 капли 0,1%-ного раствора метилоранжевого и медленно титруют титрованным раствором бромата калия при непрерывном перемешивании. Вблизи конечной точки бромат приливают по каплям, выжидая несколько секунд после добавления каждой капли. Заканчивают титрование, когда цвет раствора сразу переходит из розового в очень бледножелтый. При прибавлении к раствору еще одной капли индикатора розовый цвет не должен восстанавливаться. Иногда цвет раствора ослабевает раньше достижения конечной точки вследствие слишком быстрого титрования и недостаточного перемешивания раствора. В этих случаях прибавляют еще несколько капель метилоранжевого, пока раствор не станет заметно розовым, и продолжают титрование. Число миллилитров раствора бромата, израсходованного на титрование, сравнивают с вычисленным по титру раствора мышьяковистой кислоты.

**Применение бромата калия в реакциях получения бромозамещенных органических соединений** (см. стр. 606).

**Определение металлов, образующих мало растворимые соединения с 8-оксихинолином.** Многие металлы, например алюминий, железо, цинк, никель, кобальт, марганец и магний, в соответствующих условиях кислотности или щелочности раствора, образуют с 8-оксихинолином кристаллические осадки (стр. 75 и 606). Эти осадки могут служить для окончания анализа весовыми методами (стр. 340 и 389), но можно также определять в них оксихинолин бромометрическим титрованием.

Объемный метод особенно следует предпочесть весовому при определении малых количеств указанных металлов. Осадки, получаемые при взаимодействии разных металлов с 8-оксихинолином, имеют общую формулу $(C_9H_6ON)$ Me, в которой $n$ — валентность металла. При бромометрическом определении 8-оксихинолина в кислой среде 1 моль последнего требует 4 эквивалента брома.




Следовательно, 1 миллимоль двухвалентного металла в осадке оксихинолина требует 8 милли-эквивалентов брома, 1 миллимоль трехвалентного металла — 12 милли-эквивалентов брома и т. д.

**Определение магния.** *Ход анализа.* К анализируемому раствору, содержащему 8—12 *мг* магния, приливают в избытке раствор 8-оксихинолина, отфильтровывают и промывают осадок, как описано на стр. 390. Затем растворяют осадок на фильтре

в 2—2,5*N* соляной кислоты, собирая раствор в колбу с притертой стеклянной пробкой, и промывают фильтр той же кислотой, пока промывные воды не станут совершенно бесцветными. Раствор в колбе разбавляют HCl той же концентрации до объема в 50—75 *мл*, прибавляют 1 *г* KBr, 2—4 капли 0,1%-ного раствора натриевой соли метилкрасного в воде и медленно титруют титрованным раствором бромата при непрерывном взбалтывании, пока цвет раствора не перейдет из красного в желтый. В этот момент раствор будет всегда содержать небольшой избыток бромата. Закрыв колбу пробкой, дают постоять 2 мин., прибавляют 1 *г* KJ и титруют выделившийся иод 0,1*N* раствором $Na_2S_2O_3$ с применением крахмала в качестве индикатора (стр. 646).

Непосредственное титрование раствора оксихинолята броматом не приводит к точным результатам, так как очень трудно определить конечную точку титрования. Однако добавление индикатора все же рекомендуется в выше приведенном методе, так как индикатор дает возможность обнаружить небольшой избыток брома. Поправка на индикатор ничтожна мала.

После добавления к анализируемому раствору KJ выпадает шоколадно-коричневый осадок продукта присоединения иода к дибромоксихинолину, но этот осадок быстро исчезает при последующем титровании тиосульфатом.

Вместо обратного иодометрического титрования можно прилить в избытке титрованный раствор мышьяковистой кислоты, а затем избыток последней оттитровать непосредственно броматом (стр. 660).

### Гипохлорит кальция как окислитель

Общий обзор — см. стр. 606.

0,1*N* раствор гипохлорита кальция был предложен[1] в качестве титрованого раствора окислителя, так как было обнаружено, что раствор, приготовленный из продажной белильной извести, можно сохранять в склянке оранжевого стекла без заметных изменений его титра.

**Приготовление приблизительно 0,1*N* раствора.** От 6 до 10 *г* продажной белильной извести (в зависимости от содержания в ней «активного хлора») прибавляют к 250 *мг* дестиллированной воды, смесь хорошо взбалтывают и фильтруют для удаления окиси железа, избытка $Ca(OH)_2$ и всех нерастворимых веществ, какие могли быть в продажном продукте. Фильтрат разбавляют до 1 *л*. Образование мути в растворе при его стоянии вследствие осаждения $CaCO_3$ не имеет значения.

Титрованный раствор следует хранить в склянке с притертой стеклянной пробкой и защищать от света (лучше всего покрыть снаружи склянку черной краской).

**Состав титрованного раствора.** Анализ приблизительно 0,1*N* раствора гипохлорита (приготовленного из белильной извести од-

[1] I. Kolthoff, V. Stenger, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **7**, 79 (1935).

ной из американских фирм) дал следующие результаты: гипохлорита — 0,1068*N*; кальция — 0,0743*N*; натрия — 0,0306*N*, свободной гидроокиси — 0,0037*N*; хлоридов — 0,0478*N*. Это соответствует: $Ca(OCl)_2$—0,0267*M*, $Ca(OH)_2$—0,0019*M*, $CaCl_2$—0,0086 *M* и NaCl — 0,0306 *M*.

**Устойчивость титрованного раствора.** При хранении различных растворов в темных склянках и в темном помещении нормальности их изменились на 0,0—0,3% через 3 мес., 0,3—0,5% — через 6 мес. и на 0,3—1% — через год. Более разбавленные растворы (0,01*N*) менее устойчивы.

**Установка титра раствора гипохлорита по мышьяковистой кислоте.** *Раствор индикатора:* 0,2% красителя бордо (№ 88 по английскому справочнику Colour Index). Цвет индикатора изменялся от розового до очень слабого желто-зеленого. Поправка на индикатор (которую надо вычесть) равна 0,03 *мл* 0,1*N* раствора гипохлорита на каждую 0,1 *мл* прибавленного раствора индикатора при объеме анализируемого раствора к концу титрования, равном 50—75 *мл*.

*Ход установки титра.* Отбирают пипеткой 25 *мл* титрованного 0,1*N* раствора мышьяковистой кислоты, переносят их в коническую колбу, прибавляют 1 *г* бромида калия, 0,5 *г* $KHCO_3$ или $NaHCO_3$ и титруют 0,1*N* раствором гипохлорита. Вначале приливают довольно быстро, пока до предполагаемого конца титрования не останется прибавить только несколько миллилитров. Тогда добавляют 1 каплю индикатора и титруют по каплям при непрерывном перемешивании, пока цвет индикатора не исчезнет. Приливают еще 1 каплю индикатора; если вызванная им окраска раствора не исчезнет, продолжают титрование, пока одна капля раствора гипохлорита не вызовет отчетливого перехода окраски раствора от розовой до светлой желто-зеленой или полного обесцвечивания раствора. Из числа миллилитров титрованного раствора гипохлорита, израсходованного на титрование, вычитают поправку на индикатор и вычисляют нормальность раствора.

Примечания. 1. Так как реакция между гипохлоритом и индикатором необратима, надо быть уверенным, что при ослаблении окраски раствора действительно достигнута конечная точка титрования. Это может быть проверено добавлением еще некоторого количества индикатора. Следует, однако, пользоваться возможно меньшим количеством индикатора. Если конечная точка титрования приблизительно известна, заранее можно определить ее, пользуясь только одной каплей раствора бордо.

2. Титр раствора можно установить также и иодометрически. К 25 *мл* раствора гипохлорита прибавляют 1—1,5 *г* KJ, 5 *мл* 6*N* $H_2SO_4$ и титруют раствором тиосульфата.

**Определение аммиака (иона аммония) в сульфате аммония.** В присутствии $NaHCO_3$ и бромида (стр. 607) аммиак количественно окисляется гипохлоритом кальция до азота и воды:

$$2NH_3 + 3OBr^- \rightleftarrows N_2 + 3Br^- + 3H_2O.$$

Так как реакция эта идет довольно медленно, то приходится добавлять избыток гипохлорита. Затем приливают в избытке

раствор мышьяковистой кислоты и оттитровывают обратно избыток последней, как описано выше.

*Ход анализа.* Навеску около 1 *г* $(NH_4)_2SO_4$ растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу емкостью в 250 *мл* и разбавляют до метки. Отобрав пипеткой 25 *мл* полученного разбавленного раствора, переносят их в колбу, прибавляют 1 *г* KBr, 0,5 *г* бикарбоната натрия или калия и титруют 0,1*N* раствором гипохлорита до неисчезающего светложелтого окрашивания, указывающего на присутствие в растворе небольшого избытка гипобромита.

Раствору дают постоять 5 мин., приливают из пипетки 10 *мл* 0,01*N* раствора мышьяковистой кислоты (полученного соответствующим разбавлением 0,1*N* раствора) и прибавляют 1 каплю индикатора бордо. Цвет раствора должен стать розовым. (Если цвет его после добавления индикатора исчезает, это указывает на отсутствие в растворе избытка мышьяковистой кислоты). Затем снова титруют гипохлоритом, как при установке титра по мышьяковистой кислоте.

Вычисленное количество раствора гипохлорита, соответствующее 10 *мл* 0,01*N* раствора мышьяковистой кислоты, вычитают из общего объема раствора гипохлорита, израсходованного в обоих титрованиях (в начале анализа и в конце). Разность соответствует содержанию аммиака в растворе. Ее перечисляют на $NH_4^+$, $NH_3$ или N.

Примечание. Избыток гипохлорита (или точнее гипобромита, так как гипохлорит вступает в реакцию с имеющимся в растворе бромидом) можно определить и иодометрически[1]. Для этого к раствору прибавляют сначала 0,5 *г* KJ, затем 10 *мл* 6 *N* $H_2SO_4$ (осторожно, чтобы избежать разбрызгивания) и титруют раствором $Na_2S_2O_3$. Преимущество применения мышьяковистой кислоты в бикарбонатной среде заключается в том, что в этих условиях устраняется мешающее действие посторонних окислителей, вроде трехвалентного железа, хромата или арсената. С другой стороны, присутствие иодида приводит к ошибке при мышьяковисто-гипохлоритном окончании метода, а при иодометрическом окончании иодиды не мешают.

---

[1]* Следовательно, отсутствие красителя бордо не является препятствием для применения этого метода. Как указано выше, титр гипохлорита можно также устанавливать иодометрически.*

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

## ГЛАВА XLI

## КОЛОРИМЕТРИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

### Введение

*Фотометрический* химический анализ включает в себя колориметрию, спектрофотометрию и нефелометрию (стр. 712). Этот вид химического анализа может быть определен, как анализ, основанный на измерении количества света, поглощенного цветным раствором (колориметрия, спектрофотометрия) или белой суспензией (турбидиметрия, см. стр. 712), или количества света, рассеиваемого частицами суспензии (нефелометрия, см. стр. 713). Если вещество окрашено, его концентрацию в растворе можно определить колориметрическим или спектрофотометрическим методом непосредственно; если определяемое вещество бесцветно, его часто можно превратить в окрашенное соединение, добавляя соответствующий реактив. В нефелометрических и турбидиметрических методах определяемое вещество превращают в нерастворимое соединение, остающееся в виде суспензии.

В колориметрии источником света служит белый солнечный или искусственный свет (непрерывный спектр которого занимает все поле от красного до ультрафиолетового). Измерения производят в простом приборе, называемом колориметром. В спектрофотометрии анализируемый раствор освещается монохроматическим светом с определенной длиной волны и измерения производятся в приборе значительно более сложном, чем колориметр; этот прибор называется спектрофотометром. Некоторые спектрофотометры дают возможность производить измерения и в ультрафиолетовой части спектра, недоступной для обыкновенных колориметрических измерений.

Пропуская белый свет через подходящие светофильтры, можно таким простым способом получить луч определенного цвета в узких пределах длины световых волн.

Светофильтры применяются в некоторых колориметрах и упрощенных спектрофотометрах (abridged spectrophotometrs).

Основное преимущество колориметрических методов по сравнению с другими методами анализа состоит в том, что этими

методами можно легко определять очень малые количества различных веществ. Весовые и объемные методы при определении таких малых количеств привели бы к относительно большим ошибкам. Следовательно, колориметрические методы особенно пригодны для определения микро- и полумикроколичеств; для определения макроколичеств больше подходят весовые и объемные методы, так как они точнее. Обыкновенные колориметрические методы даже в самых благоприятных случаях не дают точности, превышающей 2%. Принимая, однако, во внимание быстрое развитие оптических методов анализа (применение фотоэлементов), нельзя считать слишком оптимистичным предположение, что в будущем колориметры и спектрофотометры достигнут большого совершенства и что ошибка за счет приборов понизится до нескольких десятых процента. Если это так, мы можем ожидать, что фотометрический анализ будет конкурировать с весовым и объемным анализами и в отношении точности. Кроме того, большим преимуществом фотометрического анализа является его простота и экономия времени. Если ошибку приборов можно будет свести к очень малой величине, то останется еще вопрос о методической ошибке, которая может быть и большой и малой. Это будет ясно при обсуждении теории колориметрии и спектрофотометрии, к изложению которой мы переходим.

### Теория колориметрии и спектрофотометрии

Когда луч монохроматического света падает на однородный слой какого-либо вещества, часть этого света отражается, часть поглощается и часть проходит сквозь слой. Если интенсивность первоначального света будет равна $I_0$, интенсивность отраженного света — $I_r$, интенсивность поглощенного света — $I_a$ и интенсивность прошедшего сквозь слой света — $I_t$, то между этими величинами будет следующее отношение:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t.$$

Во многих случаях величиной $I_r$ можно пренебречь [1], тогда

$$I_0 = I_a + I_t.$$

---

[1] Согласно Френелю, между $I_0$ и $I_r$ существует следующее отношение

$$I_0 - I_r = I_0(1 - R),$$

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2,$$

где $n$ — показатель преломления среды.

В колориметрии и спектрофотометрии мы обычно имеем дело с водными растворами, для которых величина $1 - R$, очевидно, будет мало отличаться от 1 (и, следовательно, $I_r$ будет близко к нулю). Иное дело в случае твердых веществ, особенно сильно отражающих свет (металлы, красители) и окрашенных суспензий.

Отношение между интенсивностями падающего и проходящего света было впервые исследовано Ламбертом (1760). Впоследствии Бер (1852) произвел аналогичные исследования для растворов. Колориметрия и спектрофотометрия основаны на законах Ламберта и Бера.

**Законы Ламберта** [1]. 1. Количество монохроматического света, поглощенного телом, пропорционально интенсивности падающего света или, другими словами, отношение интенсивности проходящего света ($I_t$) к интенсивности падающего света ($I_0$) — величина постоянная:

$$I_t = I_0 a \text{ или } \frac{I_t}{I_0} = a \qquad (1)$$

Коэфициент $a$ показывает, какая часть падающего света проходит через слой толщиной в 1 *см*; называется он коэфициентом прозрачности или коэфициентом пропускания (transmission factor, transmission coefficient).

2. Интенсивность проходящего света понижается в геометрической прогрессии, если толщина слоя, через который проходит свет, будет увеличиваться в арифметической прогрессии. Это означает, что слои одинаковой толщины одного и того же вещества поглощают одинаковую часть падающего света. Согласно этому закону между величинами $I_t$ и $I_0$ существует следующее отношение:

$$I_t = I_0 \cdot a^{-l}, \qquad (2)$$

где $l$ означает толщину слоя. Если свет, интенсивность которого равна $I_0$, падает на бесконечно тонкий слой $dl$ поглощающей среды, то понижение интенсивности падающего света $dI$ будет пропорционально $I_e$ и $dl$:

$$dI = + kI_0 dl, \qquad (3)$$

где $k$ — коэфициент пропорциональности.

Интегрируя уравнение (3), находим:

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -k \int_0^I dl,$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -kl,$$

$$I_t = I_0 e^{-kl}. \qquad (4)$$

Константу $k$ называют константой или коэфициентом поглощения (absorption index, absorption coefficient).

---

[1] Lambert, Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, 1760.

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным [1], получаем:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-0{,}4343kl} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l}. \qquad (5)$$

Бунзен и Роско [2] назвали константу $\varepsilon$ коэфициентом погашения (extinction coefficient). Легко видеть, что $\varepsilon$ является обратной величиной толщины того слоя, при котором $I_t$ равно $\frac{1}{10} I_0$, выраженной в сантиметрах.

Если $\frac{I_t}{I_0} = 0{,}1 = 10^{-\varepsilon l}$, то $\varepsilon l = 1$ и $\varepsilon = \frac{1}{l}$.

**Законы Бера.** До сих пор мы рассматривали поглощение света как функцию одной лишь толщины слоя. В аналитической химии мы имеем дело, главным образом, с растворами. Бер [3], почти одновременно с Бернардом [4] изучал влияние концентрации окрашенного вещества в растворе на прохождение света через раствор и его поглощение раствором. Оба исследователя нашли то же отношение между прохождением света и концентрацией раствора, какое Ламберт нашел для прохождения света и толщины слоя.

Математически закон Бера выражается формулой

$$I_t = I_0 \cdot a^{-c}, \qquad (6)$$

где $c$ означает концентрацию [Когда $c = 1$, уравнение (6) совпадает с уравнением (1)]. Подобно уравнению (3) будет справедливо и следующее выражение:

$$dI = -k_1 I dc, \qquad (7)$$

в котором $dc$ означает бесконечно малое изменение концентрации. Интегрируя уравнение (7) в пределах от $I_t$ до $I_0$ получаем:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k_1 c}, \qquad (8)$$

и

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-0{,}4343k_1 c} \qquad (9)$$

Соединяя уравнения (5) и (9), получаем основное уравнение колориметрии и спектрофотометрии:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c}$$

Величина $\varepsilon$, очевидно, зависит от метода выражения концентрации раствора. Если $c$ молярная концентрация, $\varepsilon$ означает молярный коэфициент погашения, равный обратной величине толщины (в *см*) одномолярного раствора ($c = 1$), кото-

---

[1] $\lg e = 0{,}4343$.
[2] Bunsen, Roscoe, Ann. Physick, **101**, 235 (1857).
[3] Beer, Ann. Physik **86**, 78 (1852).
[4] E. Bernard, Ann. chim. phys. [3], **35**, 385 (1852).

рый уменьшает интенсивность проходящего сквозь него света в 10 раз ($I_t = 0{,}1\, I_0$):

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon} \qquad (l = 1); \quad (c = 1). \tag{10}$$

Выражение (8) будет справедливо для различных концентраций окрашенного вещества в растворе, поскольку этот раствор подчиняется закону Бера.

Предположим теперь, что мы имеем два раствора какого-либо окрашенного вещества, концентрации которых равны $c_1$ и $c_2$. Оба эти раствора помещены в прибор, в котором толщину слоя каждого из двух растворов можно легко изменить и измерить и который дает возможность сравнить интенсивности проходящего света (колориметр, см. стр. 677). Когда оба слоя будут окрашены одинаково интенсивно или, другими словами, система будет оптически уравновешена, тогда, очевидно

$$I_{t_1} = I_{t_2} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l_1 c_1} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l_2 c_2}. \tag{11}$$

Здесь $l_1$ — высота (или толщина) слоя раствора, имеющего концентрацию $c_1$, $l_2$ — высота слоя раствора, имеющего концентрацию $c_2$, когда система оптически уравновешена. В этих условиях при отсутствии отклонений от закона Бера (см. ниже):

$$l_1 c_1 = l_2 c_2. \tag{12}$$

Колориметр поэтому может служить для двух целей:

1. Он дает возможность проверить справедливость закона Бера для данной системы. С этой целью изменяют концентрации $c_1$ и $c_2$ и наблюдают, будет ли справедливо выражение (12).

2. При помощи колориметра можно определить $c_x$ — концентрацию неизвестного раствора, сравнивая его с раствором известной концентрации $c$. Когда система приведена к оптическому равновесию:

$$C_x = \frac{l}{l_x} \cdot c, \tag{13}$$

где $l_x$ — высота слоя неизвестного раствора, $l$ — высота слоя раствора, концентрация которого равна $c$. Мы напоминаем, однако, что основное уравнение (12) будет справедливым только в тех случаях, когда растворы подчиняются закону Бера (см. дальше отклонения от закона Бера) и когда прибор не имеет оптических дефектов.

*Отклонения от закона Бера.* Если строение окрашенных ионов или неэлектролитов в растворенном состоянии не меняется с изменением концентрации, то закон Бера остается справедливым в широких границах концентраций. Это мы наблюдаем, например, в растворах перманганатов, хроматов, пикратов и многих органических красителей. Все эти соли являются сильными электролитами и поглощение ими света определяется концентрациями ионов, а не их активностями. Присутствие малых количеств элек-

тролитов, химически не реагирующих с окрашенными соединениями, как правило, не оказывает влияния на поглощение света последними. Однако присутствие больших количеств таких электролитов может отразиться на спектре поглощения как качественно (сдвиг максимума поглощения к другой длине волны), так и количественно (изменение величины коэфициента погашения). Влияние этих электролитов объясняется взаимодействием между ионами электролита и молекулами или ионами окрашенного соединения, в результате которого происходит деформация последних и, следовательно, изменение поглощения ими света. Может также произойти взаимодействие между прибавленным электролитом, растворителем (обычно водою) и окрашенным соединением, вследствие которого изменяется сольватация (гидратация) этих соединений, что также приводит к изменению в спектре поглощения. Если степень диссоциации окрашенного соединения изменяется с изменением концентрации, то такое соединение обычно не подчиняется закону Бера. Электролиты, химически реагирующие с окрашенным соединением, конечно, также изменяют его спектр поглощения.

Рассмотрим важнейшие факторы, приводящие к отклонениям от закона Бера.

*Явление диссоциации.* Если окрашенное соединение A частично переходит в форму B, имеющую другой цвет, и система эта обратима, закон Бера будет все же справедлив для такой системы; при равновесии:

$$A \rightleftarrows B,$$

$$\frac{[B]}{[A]} = K.$$

Отношение [B] : [A] — величина постоянная, не зависящая от концентрации. Но если окрашенное соединение находится в подвижном равновесии с двумя или несколькими компонентами B, C и т. д., то такая система не будет подчиняться закону Бера

$$A \rightleftarrows B + C,$$

$$\frac{[B]\,[C]}{[A]} = K,$$

Примером таких соединений может служить пикриновая кислота. Ее недиссоциированная форма в растворе бесцветна, пикрат-ионы имеют интенсивный желтый цвет, ионы водорода бесцветны. Если $\alpha$ — степень диссоциации пикриновой кислоты, то концентрация пикрат-ионов будет $\alpha C$, где $C$ — аналитическая концентрация этой кислоты. С понижением концентрации величина $\alpha$ будет возрастать (гл. IV) и относительная интенсивность окраски раствора $\left(\frac{\alpha C}{C}\right)$ будет повышаться.

Кроме того, цвет растворов пикриновой кислоты должен, конечно, изменяться с изменением концентрации ионов водорода

в растворе (гл. IV). Это справедливо для всех слабых кислот, анионы которых окрашены, и всех слабых оснований, имеющих окрашенные катионы (гл. XXIX).

Цвет хроматов, например, не зависит от pH, если последний больше 6, но при меньшем pH надо учитывать следующее равновесие:

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCrO_4^-,$$

$$2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

Ионы $CrO_4^{2-}$ имеют желтый цвет, ионы $Cr_2O_7^{2-}$ окрашены в оранжевый цвет. С увеличением концентрации водородных ионов цвет раствора переходит из желтого в оранжевый.

В связи с вышеизложенным скажем о влиянии гидролиза. Рассмотрим раствор $FeCl_3$ или $Fe(NO_3)_3$ в воде. Желтые ионы трехвалентного железа сильно гидролизуются с образованием коричневой водной окиси железа, остающейся в коллоидном растворе:

$$\underset{\text{желтый}}{Fe^{3+}} + 3H_2O \rightleftarrows \underset{\text{коричневый}}{Fe(OH)_3} + 3H^+.$$

При растворении соли трехвалентного железа в воде это равновесие достигается чрезвычайно медленно. Свежеприготовленный раствор имеет желтый цвет, но при стоянии цвет его в большей или меньшей степени принимает коричневый оттенок. Окончательное равновесие не достигается даже через полгода. Поскольку гидролиз сильно возрастает с повышением температуры, от температуры будет также зависеть и цвет растворов солей $Fe^{III}$. Увеличение концентрации водородных ионов, как это видно из уравнения гидролиза, приводит к уменьшению последнего [1] и, следовательно, к ослаблению окраски [2]. Выбирать кислоту, прибавляемую к растворам солей железа для предупреждения гидролиза, следует с осторожностью, так как ионы $Fe^{3+}$ с некоторыми анионами образуют бесцветные комплексы.

*Комплексообразование.* Некоторые соли могут образовать внутренние комплексы, цвет которых отличается от цвета первоначального простого соединения:

$$nA \rightleftarrows \underset{\text{комплекс}}{(A)_n},$$

$$\frac{[(A)_n]}{[(A)]^n} = K.$$

Комплексообразование понижается с разбавлением раствора и поэтому растворы таких веществ не подчиняются закону Бера.

---

[1] M. Mellon, C. Kasline, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 7, 187 (1935).

[2]* В присутствии большого количества соляной кислоты цвет раствора становится интенсивно желтым вследствие образования комплекса $FeCl_6^{3-}$ (см. ниже).*

Прекрасной иллюстрацией влияния комплексообразования на цвет раствора могут служить растворы хлорида кобальта [1]:

$$\underset{\text{розовый}}{2CoCl_2} \rightleftarrows \underset{\text{синий}}{Co\,[Co\,Cl_4]}.$$

Концентрированный раствор $CoCl_2$, имеющий синий цвет, при разбавлении становится розовым. Образование комплекса всегда отражается на цвете окрашенного соединения. Водно-медные ионы $Cu(H_2O)_4^{2+}$ имеют светлоголубой цвет; образующиеся из них медноаммиачные ионы $Cu(NH_3)_4^{2+}$ окрашены в темносиний цвет.

Кроме того, существует ряд промежуточных ионов, образование которых связано с концентрацией аммиака в растворе и температурой: $Cu[(NH_3)_3H_2O]^{2+}$, $Cu[(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ и т. д.; эти ионы имеют различные коэфициенты погашения. Конечное равновесие поэтому очень сложно, с чем приходится считаться при колориметрическом определении меди в аммиачной среде.

Образованием комплекса пользуются для колориметрического определения железа в 25%-ной HCl. В этой среде все железо находится в виде комплекса $FeCl_6^{3-}$, имеющего интенсивный желтый цвет.

Окрашенные ионы можно иногда превратить в бесцветные комплексы и таким образом предупредить их мешающее действие при колориметрическом определении других компонентов. Ионы $Fe^{3+}$, например, образуют бесцветные комплексы с фторидами, фосфатами и пирофосфатами; прибавляя одну из этих солей, можно устранить мешающее влияние солей железа (III) при колориметрических определениях других элементов (например марганца).

*Окрашенные суспензии.* До сих пор мы рассматривали только истинные или молекулярные растворы. Но определяемый компонент можно иногда легко превратить в интенсивно окрашенное нерастворимое соединение, остающееся в виде суспензии. Это часто используется в колориметрии (определение аммиака реактивом Несслера; определение тяжелых металлов в виде сульфидов и т. д.). Теория поглощения света окрашенными суспензиями чрезвычайно сложна (о белых суспензиях — см. на стр. 713). Цвет суспензии сильно зависит от размеров суспендированных частиц, которые, в свою очередь, зависят от:

1) концентрации реагирующих веществ,
2) температуры раствора при образовании суспензии,
3) времени стояния суспензии после добавления реактива,
4) присутствия других электролитов.

Последние коагулируют суспензию (стр. 100), вызывая агломерацию частиц. Если частицы суспензии оседают слишком быстро, колориметрическое определение становится невозмож-

[1] A. Hantzsch, Y. Shibata, Z. anorg. allgem. Ch. 73, 309 (1912).

ным. В таких случаях для стабилизации суспензии часто прибавляют к ней защитный коллоид.

Из сказанного ясно, что при колориметрии суспензий воспроизводимые результаты, можно получить только после тщательного изучения всех условий. Закон Бера или совсем не применим к таким суспензиям или действие его ограничено очень узкими пределами концентраций (рассеивание света, см. стр. 714).

### Реакции в колориметрии и спектрофотометрии

В колориметрии определяемый компонент надо сначала превратить в окрашенное соединение. Для этой цели лучше всего применять реакции, при которых образующееся окрашенное соединение остается в истинном растворе. Если реакция обратима, надо так подобрать условия, чтобы она шла по возможности до конца (хотя это и не обязательно).

Предположим, что реакция между определяемым веществом S, реактивом R и окрашенным соединением C (в истинном растворе) идет по уравнению:

$$S + nR \rightleftarrows C,$$

тогда при достижении равновесия:

$$\frac{[C]}{[S]\,[R]^n} = K.$$

Обычно избыток реактива настолько велик, что величину $[R]^n$ можно считать постоянной. Следовательно

$$\frac{[C]}{[S]} = K',$$

и закон Бера будет справедлив для этого раствора при отсутствии других осложнений. Если C не образует истинного раствора, а остается в виде суспензии, закон Бера неприменим.

Величины $K$ и $K'$ могут изменяться с изменением температуры. Когда цвет анализируемого раствора сравнивается с цветом типового раствора при одинаковых условиях, с влиянием температуры можно не считаться. Но если сравнение производится с постоянными цветовыми стандартами, или если концентрация вычисляется по интенсивности проходящего через раствор света (при применении спектрофотометра или градационного фотометра), в этих случаях действие температуры должно быть известным.

Для колориметрии следует выбирать только те реакции, которые проходят с большой скоростью и, следовательно, в очень короткое время приходят к равновесию. Кроме того, окрашенный продукт реакции должен быть устойчивым, нечувствительным к свету и должен обладать достаточно интенсивным цветом. При всех случаях надо учитывать влияние посторонних веществ, присутствующих в анализируемом растворе.

## Колориметрические методы и приборы

Различные типы колориметров и специальных приборов, применяемых в колориметрии, описаны подробно Иоу[1]. В колориметрии, цвет анализируемого раствора сравнивается с цветом одного или нескольких стандартных растворов известной концентрации. При пользовании спектрофотометром и градационным фотометром стандартные растворы не нужны, так как концентрация окрашенного соединения в анализируемом растворе вычисляется в этом случае по коэфициенту поглощения, который определяют экспериментально.

Важнейшие методы сравнения окрасок, применяющиеся в колориметрии, следующие.

*1. Метод цветовой шкалы* (одинаковая концентрация окрашенного вещества в анализируемом растворе и в стандартном растворе).

*2. Метод уравновешивания* (анализируемый и стандартный растворы имеют одинаковую окраску при рассматривании сверху столбиков обеих жидкостей, по высоте).

*3. Абсолютная колориметрия* с серым раствором.

**1. Метод цветовой шкалы.** В этом методе раствор пробы разбавляют до определенного объема и сравнивают его окраску с окрасками, которые имеет серия стандартных растворов, приготовленных тем же способом. Сравнение производится в подходящих стеклянных сосудах, наполненных анализируемым и стандартными растворами до одинаковой высоты. Рассматривают сосуды чаще всего сверху через весь столбик жидкости. Концентрация анализируемого раствора будет равна концентрации стандартного раствора, с цветом которого совпадает цвет анализируемого раствора. Обычно оказывается, что анализируемый раствор по интенсивности окраски лежит где-то между двумя соседними стандартными растворами. Это означает, что и концентрация анализируемого раствора будет средней между концентрациями этих стандартных растворов. Если разница между концентрациями соседних стандартных растворов невелика, то анализируемый раствор можно приравнять к одному из них. Лучше вначале производить приблизительное определение концентрации испытуемого раствора, приготовив шкалу стандартов с довольно широко отстоящими друг от друга по своей концентрации растворами.

Затем приготовляют вторую шкалу, крайние растворы которой лишь немногим светлее и темнее анализируемого раствора, и находят те два раствора шкалы, к которым ближе всего по цвету оказывается анализируемый раствор.

---

[1] Д. Иоу, Фотометрический химический анализ; т. I — Колориметрия, т. II — Нефелометрия, М. 1935—1936 г. Обзор электрофотометрических методов см.: R. Müller, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **11**, 1 (1939); обзор спектрофотометрических методов см.: S. Ashley, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **11**, 72 (1939).

Предположим, например, что мы определяем содержание аммиака в воде по методу Несслера. Приготовляем первую серию стандартных растворов, содержащую 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 *мг* аммиака в литре. Допустим, что цвет анализируемого раствора по своей интенсивности окажется между цветами стандартов, содержащих 0,2 и 0,4 *мг* аммиака, ближе к 0,2, чем 0,4 *мг*. Тогда приготовляем вторую шкалу стандартных растворов, содержащих 0,2; 0,25; 0,3 и 0,35 *мг* аммиака в литре. Если анализируемый раствор окажется между 0,25 и 0,30 *мг*, мы можем принять, что содержание аммиака в нем равно 0,275 или 0,28 *мг* в литре. Такое приближение вполне достаточно для обычных аналитических целей. Если требуется бо́льшая точность, приготовляют еще один стандартный раствор, содержащий 0,275 *мг* аммиака в литре, и сравнивают анализируемый раствор со стандартами 0,25; 0,275 и 0,30 *мг*.

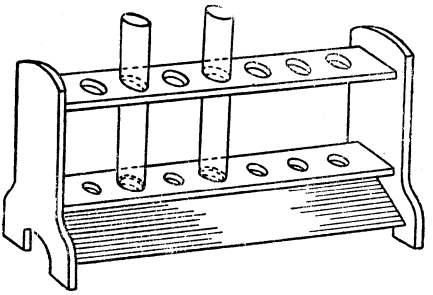


Рис. 119. Пробирки и штатив для колориметрического сравнения.

При не очень точной работе сравнение окрасок можно производить в склянках одинакового размера и формы, желательно с плоскими и параллельными гранями. Анализируемый и стандартный растворы разбавляют до одного и того же объема и рассматривают на фоне белой бумаги или белого матового или молочного стекла. Очень важно, чтобы все склянки были освещены ровным светом. Колориметрическое определение pH растворов часто производят в пробирках одинакового диаметра. Пробирки вставляют в деревянный штатив так, чтобы дно каждой пробирки входило в соответствующее отверстие штатива.

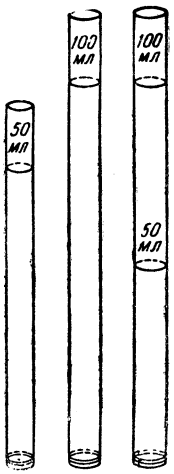



Рис. 120. Пробирки Несслера.

В нижней части штатива помещают под углом белое молочное стекло так, чтобы свет, отраженный этим стеклом, проходил через пробирки снизу вверх (рис. 119).

Более точные результаты получают при помощи пробирок Несслера (рис. 120). Эти пробирки сделаны из очень чистого белого стекла, диаметр каждой пробирки совершенно одинаков по всей длине, и дно пробирки плоское и полированное. Обычно применяют пробирки емкостью 50 и 100 *мл*. Черта, отмечающая 50 *мл* в пробирках этой емкости, должна быть на высоте около 210 *мм* от дна. В наборе таких пробирок все метки должны быть на оди-

наковой высоте с отклонением, не превышающим 6 *мм*. Пробирки емкостью 100 *мл* могут иметь также черту и на высоте, соответствующей 50 *мл*. При сравнении окрасок пробирки Несслера вставляют в деревянный штатив, устроенный так, чтобы отраженный свет проходил снизу через пробирки; в нижних отверстиях штатива должны быть узенькие бортики, поддерживающие пробирки. С внутренней стороны штатив покрывают черной матовой краской.

В некоторых случаях вместо серии стандартных растворов, приготовленных перед самым определением, можно применять п о с т о я н н у ю  ш к а л у  с т а н д а р т о в. Такую шкалу приготовляют, смешивая растворы различных солей, цвет которых при стоянии мало изменяется, например $FeCl_3$ в разбавленной HCl (желтый), $CoCl_2$ (розовый), $CuSO_4$ (голубой) и $K_2Cr_2O_7$ (оранжевый) [1]. Такую постоянную шкалу составляют по обычной цветовой шкале из растворов определяемого вещества различных концентраций. При пользовании постоянной шкалой обработку растворов перед колориметрическим сравнением окрасок надо всегда производить в совершенно одинаковых условиях. В последние годы стали широко распространяться цветовые шкалы, изготовленные из окрашенных стекол. При применении постоянных цветовых стандартов надо очень тщательно следить, чтобы цвета в стандартах точно совпадали с цветами анализируемых растворов по о т т е н к а м.

*Колориметрическое титрование*. Принцип колориметрического титрования и практическое его выполнение чрезвычайно просты, но область применения этого метода несколько ограничена. Отмеривают определенный объем анализируемого раствора, например 100 *мл*, и переносят в стакан или склянку емкостью 150 *мл*. К этому раствору добавляют отмеренный объем реактива (или реактивов). В другой стакан или склянку тех же размеров наливают 100 *мл* воды и прибавляют точно такой же объем реактива, какой был прибавлен к анализируемому раствору. Затем во второй сосуд приливают из микробюретки титрованный раствор того вещества, которое определяют в анализируемом растворе, пока окраска растворов в обоих сосудах не сравняется. Добавление титрованного раствора во второй сосуд несколько увеличит объем находящейся в нем жидкости, и этот объем не будет уже равен объему жидкости в первом сосуде. Но если из микробюретки прибавлено менее 2% от объема жидкости в сосуде, то такой разницей можно пренебречь. В противном случае надо сделать простой пересчет или повторить определение, налив во второй сосуд $(100 - x)$ *мл* воды, считая, что

[1] См. H. A r n y, C. R i n g, J. Franklin Inst. **180**, 199 (1915); J. Ind. Eng. Ch. **8**, 309 (1916); H. A r n y, A. T a u b, J. Am. Pharm. Assoc. **12**, 839 (1923); A. T a u b, J. Am. Pharm. Assoc. **16**, 116 (1917); о поглощении света смесями растворов неорганических солей см.: J. M e h l i g, M. M e l l o n, J. Phys. Ch. **35** 3397 (1931); см. также J. Phys. Ch. **33**, 963 (1929); M. M e l l o n, C. K a s l i n e, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **7**, 187 (1935).

при первом определении на титрование пошло $x$ миллилитров титрованного раствора.

* Можно, приливая титрованный раствор во второй сосуд, одновременно прибавлять в таком же количестве воду в первый сосуд с испытуемым раствором. Тогда объмы жидкостей в обоих сосудах будут одинаковыми *.

На рис. 121 изображен простой прибор для колориметрического титрования[1,2]. Цилиндры колориметра содержат одинаковые объемы жидкости, имеют одинаковые диаметры и плоское дно. Во время титрования эти стеклянные сосуды вставляют в цилиндры из черной бумаги, чтобы устранить боковое освещение, и ставят их на тонкую пластинку из бесцветного стекла, помещенную на деревянной подставке (рис. 121). Под стеклянной пластинкой находится белый картон *A*, надетый на металлический прут, вращая который, ставят картон под углом, дающим наилучшее снизу освещение сосудов с растворами. Очень важно, чтобы каждая капля титрованного раствора, попадая из бюретки в колориметрический цилиндр, возможно быстрее распределялась по всей массе жидкости. Это достигается перемешиванием раствора специальной стеклянной палочкой, нижний конец которой расплющен в лопаточку[3] шириной в 1 *см*.

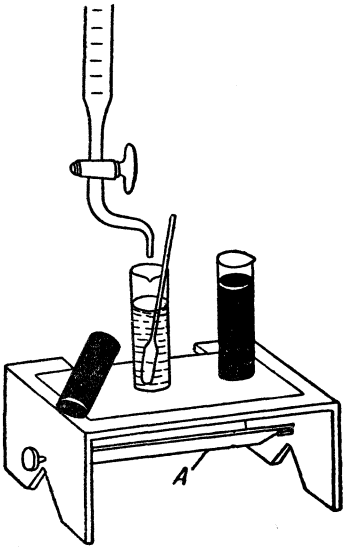



Рис. 121. Приспособление для колориметрического титрования.

Этот метод можно применять только тогда, когда образующаяся окраска не зависит от способа смешения раствора с реактивом (в одном сосуде к очень разбавленному раствору определяемого вещества приливают реактив; в другом сосуде, наоборот, к разбавленному раствору реактива приливают по каплям довольно концентрированный раствор определяемого вещества). Затем образование окраски должно происходить почти мгновенно и (как и в других колориметрических методах) посторонние вещества, присутствующие в анализируемом растворе, не должны мешать определению.

---

[1] N. Schoorl, Ch. Weekbl. 27, 52, (1930); Commentaar op de Nederl. Pharmacopee, I, Bl. 197.

[2] P. Karsten, Bydrage tot de Colorimetrie, Thesis, Groningen (Голландия) 1934.

[3] См.: G. Lockermann, W. Ulrich, T. Kunzmann, Ch.-Ztg. 57, 19 (1933).

Метод колориметрического титрования можно, например, применять для определения свинца в воде добавлением сульфида натрия или трехвалентного железа добавлением роданида.

Для определения кремнекислоты в воде предложен [1] комбинированный метод: колориметрическое титрование с постоянными цветовыми стандартами. Добавляя HCl и молибдат аммония, превращают кремнекислоту в сильно окрашенный желтый кремнемолибденовый комплекс. Цвет этого раствора точно совпадает по оттенку с цветом раствора $K_2CrO_4$. Поэтому после превращения кремнекислоты в желтый комплекс наливают в другой сосуд такой же объем воды и прибавляют из бюретки раствор хромата, пока окраска жидкостей в обоих сосудах не сравняется. Титр раствора хромата устанавливают по растворам, содержащим известные количества кремнекислоты.

**2. Метод уравновешивания. Колориметры.** Цвет стандартного раствора в методе уравновешивания может быть светлее и темнее цвета анализируемого раствора. Сравнение производится в цилиндрах, но высоту столба жидкости в каждом цилиндре можно увеличивать или уменьшать, пока интенсивность окрасок в обоих цилиндрах, при рассматривании жидкостей сверху, не сравняется.

Если прибор действует удовлетворительно и растворы подчиняются закону Бера, тогда при достижении одинаковой интенсивности окрасок (стр. 666):

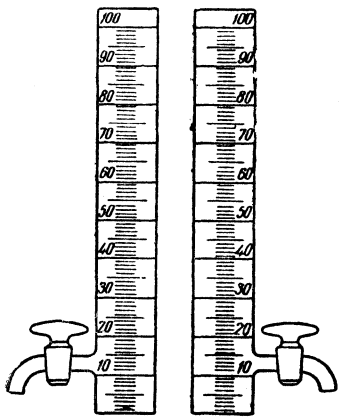


Рис. 122. Цилиндры Генера.

$$R_x C_x = R_s C_s$$

и

$$C_x = \frac{R_s}{R_x} C_s.$$

$R_s$ — высота столбика стандартного раствора, $R_x$ — высота столбика анализируемого раствора, $C_s$ — концентрация окрашенного вещества в стандартном растворе, $C_x$ — то же в анализируемом растворе.

Уравнение это основано на простом правиле: если растворы подчиняются закону Бера, то при равной интенсивности окрасок концентрации растворов обратно пропорциональны высотам слоев, через которые проходит свет. Если применяемый прибор несовершенен или растворы не подчиняются закону Бера, надо предварительно экспериментально прокалибровать прибор.

Вышеуказанное правило было очень просто использовано Генером [2], предложившим производить колориметрические опреде-

[1] L. Winkler, Z. angew. Ch. **27**, 511 (1914).
[2] O. Hehner, J. Ch. Soc. **30**, 326 (1876).

ления в цилиндрах с кранами внизу почти у самого дна (рис. 122). Цилиндры Генера очень часто применяются в колориметрии. Каждый цилиндр имеет стеклянный притертый кран на высоте около 2,5 *см* от дна. Через этот кран жидкость выливают, пока цвет жидкости в обоих цилиндрах при рассматривании сверху не сравняется. Цилиндры должны иметь плоские, тщательно отшлифованные и полированные донья и по своим размерам должны быть совершенно одинаковыми.

Цилиндры Генера градуируются через каждый 1 *мл*. Емкость цилиндра обычно равна 100 *мл*. Цилиндры обычно вставляют в деревянный ящичек, имеющий внизу рефлектор, направляющий свет снизу вверх через жидкости в цилиндрах. Внутренняя поверхность ящичка должна быть покрытой черной матовой краской. Оба цилиндра вместе с ящичком составляют колориметр Генера.

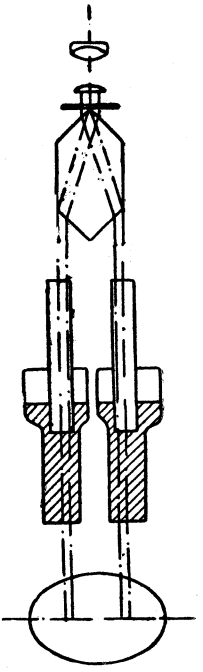


Рис. 123. Схема колориметра Дюбоска.

Большинство аналитических лабораторий в настоящее время оборудовано более современными колориметрами типа Дюбоска, схематическое изображение которых дано на рис. 123. Приводим описание колориметра Дюбоска из руководства Иоу [1] (стр. 672).

«Лучи от однородного источника света отражаются в два отверстия в столике прибора. Если освещение производят дневным светом, в качестве рефлектора берут плоское зеркало; если прибор освещается электрической лампочкой накаливания с матовым или молочным стеклом, то вместо зеркала ставят матовую отшлифованную стеклянную пластинку. Полученные таким образом два пучка лучей света проходят на расстоянии 25 *мм* друг от друга через два совершенно одинаковых сосуда и две призмы и затем сближаются, проходя через шестигранную призму Альбрехт — Гюфнера таким образом, что в поле зрения одна половина освещается одним пучком, а другая половина другим пучком. Когда наблюдатель устанавливает на фокус линзу Рамздена, расположенную над верхним концом призмы, он видит поле зрения разделенным на две равные полуокружности. Правая из них соответствует левому пучку света, а левая правому пучку. Таким образом можно легко и точно сравнивать интенсивности обоих пучков. Для получения точных отсчетов необходимо, чтобы освещение было вполне одинаковым на обеих сторонах. Нужно отметить, что грязные пятна на плоском зеркале или матовой стеклянной пластинке могут создать неровное освещение.

[1] Д. Иоу, Фотометрический химический анализ, т. I, стр. 44, М. 1935.

Сосуды для анализируемого и стандартного растворов укреплены на ползунках. Они находятся в правильном центральном положении, когда упираются в выступы на задней стенке прибора. Погружающиеся призмы, с помощью которых устанавливается одинаковая окраска столбов жидкости, перемещаются шестеренками. Для очистки призмы можно вынуть, освободив винты, прикрепляющие их к стойке. При свинчивании не нужно применять усилия».

Сосуды и погружающиеся призмы защищены от постороннего света черным футляром. Иногда боковые стенки сосудов для этой цели изготовляют из черного стекла. Высота столбов жидкости может быть отсчитана с точностью до 0,1 *мм* по шкале и верньеру. По окончании работы сосуды и погружающиеся призмы снимают, очищают, снова вставляют на их места и закрывают колориметр футляром.

*Применение колориметра.* Вследствие оптического и механического несовершенства большинства колориметров при выполнении ряда последовательных определений с тем же самым раствором получают не вполне совпадающие результаты. В связи с этим можно рекомендовать следующий метод колориметрического сравнения окрасок. В один из двух стаканчиков колориметра наливают раствор, имеющий тот же цвет, какой имеет анализируемый раствор, и примерно той же интенсивности. Состав этого раствора и его точная концентрация значения не имеют. В раствор опускают погружающуюся призму, устанавливают ее примерно на середине шкалы и затем не меняют положения стаканчика и призмы в течение всего определения.

Во второй стаканчик сначала опускают призму до самого дна, чтобы убедиться, что при этом положении призмы шкала показывает нуль, затем вынимают стаканчик, тщательно его обмывают, вытирая досуха и наполняют стандартным раствором, цвет которого близок к цвету анализируемого раствора.

Второй стаканчик, содержащий стандартный раствор [1], подымают или опускают, пока интенсивности окраски обоих полей не сравняются, т. е. пока система не будет оптически уравновешена. Не следует несколько раз подымать и опускать стаканчик возле точки равновесия; надо, медленно вращая винт в одном направлении, поднять (или опустить) стаканчик, пока окраска обоих полей не окажется одинаковой.

---

[1] Если определяемое вещество само окрашено, то в качестве стандарта берут раствор этого вещества известной концентрации. Если определяемое вещество само не окрашено, но превращается в окрашенное соединение, для приготовления стандарта берут известное количество этого вещества и прибавляют те же реагенты и в том же количестве, в каком их добавляют в анализируемый раствор. В некоторых случаях можно пользоваться постоянными цветовыми стандартами (стр. 674), например при определении кремнекислоты в качестве стандарта служит раствор хромата калия (стр. 676).

Показания шкалы записывают и уравновешивание повторяют 5 или лучше 10 раз так, чтобы 5 раз подойти к точке равновесия сверху и 5 раз снизу [1].

Из результатов всех наблюдений вычисляют среднее ($S$). Затем вынимают второй стаканчик (первый должен оставаться без изменений), выливают из него стандартный раствор, обмывают, вытирают досуха, наливают в него анализируемый раствор и сравнивают окраску последнего с окраской раствора в первом стаканчике совершенно так же, как это производилось со стандартным раствором. Вычисляют среднее из всех наблюдений ($U$).

*Вычисления.* Если растворы подчиняются закону Бера, то концентрацию ($x$) анализируемого раствора можно легко найти по уравнению:

$$x = \frac{S}{U} C,$$

где $C$ — концентрация окрашенного вещества в стандартном растворе.

*Пример.* Требуется определить концентрацию раствора красителя. Правый стаканчик наполняют раствором такого же красителя, цвет которого близок к цвету анализируемого раствора. Погружающаяся призма в этом правом стаканчике опущена до деления 25,0 (шкала колориметра имеет деления от 0 до 50) и положение призмы и стаканчика не изменяют в течение всего определения. Во второй (левый) стаканчик наливают стандартный раствор, концентрация которого равна 60 *мг* красителя в 1 *л*, и производят десятикратное сравнение окрасок, как описано выше. Затем стандартный раствор из левого стаканчика выливают, стаканчик обмывают, вытирают, вливают в него анализируемый раствор и производят десятикратное сравнение окраски анализируемого раствора с окраской того же раствора в первом стаканчике. Предположим, что были получены следующие результаты:

| Стандартный раствор (60 *мг/л*) | Анализируемый раствор ($x$ *мг/л*) |
|---|---|
| 20,0 | 22,3 |
| 19,6 | 22,6 |
| 19,8 | 22,3 |
| 20,0 | 22,0 |
| 19,7 | 22,2 |
| 20,2 | 22,9 |
| 19,8 | 22,2 |
| 20,2 | 22,6 |
| 20,0 | 22,0 |
| 20,0 | 22,4 |
| $S = 19{,}93$, или 19,9 | $U = 22{,}35$, или 22,4 |

$$x = \frac{19{,}9}{22{,}4} \cdot 60 = 53{,}5 \text{ мг/л}.$$

[1] Такой метод приводит к наиболее удовлетворительным результатам, так как усталость глаз таким образом уменьшается. Вообще усталость глаз является главной причиной получения несовпадающих результатов. Аналитик должен поэтому избегать яркого света и между каждыми двумя определениями он должен давать своим глазам отдохнуть. Если в глазах чувствуется напряжение, надо сейчас же прекратить работу и приступить к ней вторично только после полного отдыха.

Если растворы не полностью подчиняются закону Бера, следует так подбирать стандартный раствор, чтобы интенсивность его окраски отличалась от интенсивности окраски анализируемого раствора не более, чем на 10%. В массовой работе лучше всего в таких случаях вычертить кривые соотношения между концентрациями и интенсивностями окрасок. Для этого приготовляют «сравнительный» раствор, как описано выше, наливают его в один из стаканчиков колориметра и не меняют в течение всего процесса. В другой стаканчик помещают стандартные растворы различных концентраций. Соответствующие им показания шкалы колориметра наносят на одну из осей координат, на другой оси отмечают концентрации и вычерчивают плавную кривую. Определив показания шкалы при сравнении анализируемого раствора с тем же «сравнительным» раствором, по кривой находят концентрацию первого [1].

**3. Абсолютная колориметрия с растворами серого (нейтрального) цвета** [2]. Принцип этого метода состоит в следующем. Монохроматический свет проходит с одной стороны через стаканчик колориметра, содержащий анализируемый раствор, коэфициент погашения которого требуется определить (стр. 665), с другой стороны — через второй стаканчик, в котором находится особый раствор (серый), поглощающий всегда одинаковую часть проходящего через него света, какой бы длины волны этот свет ни был.

Если мы обозначим интенсивность падающего света через $I_0$, а интенсивность прошедшего через анализируемый раствор света через $I_t$, то

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-xd},$$

где $x$ — коэфициент погашения анализируемого раствора, а $d$ — толщина слоя. Отсюда

$$x = \frac{1}{d} \lg \frac{I_0}{I_t}.$$

Если интенсивность $I_t$ света, прошедшего через слой анализируемого раствора толщиной в $d_u$, будет равна интенсивности света, прошедшего через слой $d_c$ серого раствора, то

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-xd_u} = I_0 \cdot 10^{-kd_c}$$

или

$$x = k\frac{d_c}{d_u},$$

где $k$ — коэфициент погашения серого раствора. Тиль приготовил особый раствор, состоящий из нескольких красителей, коэфициент погашения которого

---

[1] Подробности см.: Д. Иоу, Фотометрический химический анализ, т. I, *Колориметрия, М. 1935*.

[2] A. Thiel, Z. anal. Ch. **94**, 170 (1933); Sitz. Ber. der Ges. zur Beförderung Naturw. Marburg **71**, 17 (1936); B. **68**, 1015 (1935); A. Thiel, A. Logemann, Bioch. Z. **284**, 347 (1936); A. Thiel, O. Peter, ibid. **271**, 1 (1934); A. Thiel, Absolutkolorimetrie, Berlin 1939; см., однако: E. Goldberg, Eders Jahrbuch d. Photographie, 149, 1911; Z. Wissenschaftl. Photographie **10**, 244 (1912).

равен 0,5 при различных длинах волн проходящего через него монохроматического света. Следовательно, при работе с таким раствором

$$x = 0{,}5\frac{d_c}{d_u},$$

и если $d_u$ будет равно 0,5 *см*, то $x = d_c$.

Между коэфициентом погашения данного раствора $x$, молярным коэфициентом погашения $\varepsilon$ и концентрацией $C$ имеется следующее отношение:

$$x = \varepsilon C,$$

Если молярный коэфициент погашения $\varepsilon$ анализируемого раствора при данной длине волны проходящего через него монохроматического света был заранее определен, то

$$C = 0{,}5\frac{d_c}{d_u} \cdot \frac{1}{\varepsilon}.$$

Мы видим, что принцип абсолютной колориметрии очень прост и с практической точки зрения этот метод обещает многое. Автор рекомендует специальный колориметр. Единственным пока недостатком метода является то, что «серый раствор» не вполне устойчив и коэфициент погашения его не равен точно 0,5 при всех длинах волн, но когда это затруднение будет преодолено, «абсолютная колориметрия» найдет очень большое практическое применение.

## Источники ошибок в колориметрии

В теоретической части этой главы мы уже обсуждали подробно отклонения от закона Бера. Остановимся теперь на других источниках ошибок, постоянно встречающихся в колориметрии.

1. В колориметрическом анализе все измерения обычно производятся невооруженным глазом. Наблюдатель должен при этом избегать усталости и напряжения глаз. После нескольких наблюдений глаза устают и перестают быть чувствительными к небольшим изменениям в интенсивности окрасок. Все измерения надо поэтому производить в относительно темной комнате, чтобы по возможности предупредить усталость глаз. Через известные промежутки времени глазам надо давать отдых. Кроме того, наблюдения можно производить поочередно то одним глазом, то другим. С увеличением опыта аналитика возрастает и чувствительность его глаз к цветовым оттенкам. Однако некоторые лица никогда не научаются правильно различать цвета. Надо поэтому проверить себя в отношении каждого цвета на стандартных растворах различной интенсивности. Субъективные ошибки, связанные с ограниченной чувствительностью или недостатками глаз, устраняются при применении колориметров, в которых глаз заменен фотоэлементом.

2. Интенсивность измеряемой окраски не должна быть ни слишком большой, ни слишком малой. Имеются определенные границы — максимум и минимум густоты окраски. За пределами этих границ глаз теряет чувствительность к небольшим изменениям в интенсивности окраски; в этих же границах остается область, в которой чувствительность глаза к определенному

относительному изменению интенсивности окраски остается постоянной. Другими словами, глаз не обнаруживает различия между интенсивностями $I$ и $I + \Delta I$, если $\Delta I$ меньше определенной части $I$. Колориметрические определения надо производить в пределах интенсивностей, для которых $\frac{I}{\Delta I}$ не изменяется. Величина этого отношения будет различной для разных наблюдателей; кроме того, она зависит от приобретенного опыта. Не одинаково это отношение также и для различных цветов; обычно глаз чувствительнее к небольшим изменениям красного цвета, чем к таким же изменениям синего цвета. При работе с фотоэлементами приходится подобным же образом считаться с границами чувствительности этих приборов.

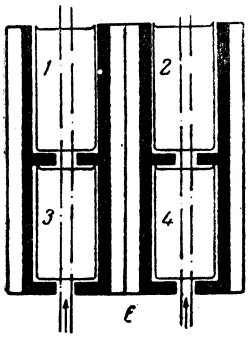


Рис. 124. Схема Компаратора.

3. Ошибки, причиной которых являются оптические недостатки приборов [1]. Если аналитик будет применять ход работы, который приведен нами на стр. 678, ошибки, связанные с оптическим несовершенством прибора, будут устранены.

4. В некоторых случаях анализа интенсивность и оттенок получаемой окраски в большей или меньшей степени зависят от времени стояния раствора после добавления к нему всех реактивов (например при определении аммиака по Несслеру), от кислотности раствора (определение трехвалентного железа добавлением к нему роданида), от концентрации прибавляемых реактивов и от присутствия посторонних веществ в анализируемом растворе. Поэтому каждый ход анализа надо проверять, насколько он применим в различных условиях.

5. Если анализируемый раствор мутный, т. е. содержит в себе суспендированные вещества, то при сравнении его с прозрачным стандартным раствором нельзя получить точных результатов.

Когда анализируемый раствор окрашен посторонними веществами, обычный метод работы приводит к неверным результатам. Если эта окраска не очень сильна, можно все же колориметрировать, устранив мешающее влияние постороннего окрашенного вещества. Последнее проще всего может быть сделано при помощи приспособления [2], которое может быть пристроено и к обыкновенному колориметру. Это приспособление изображено на рис. 124.

*1*, *2*, *3* и *4* — стеклянные цилиндры с плоскими донышками, вставленные в ящик, окрашенный изнутри матовой черной краской.

[1] W. Dehn, J. Am. Ch. Soc. **39**, 1392 (1917).
[2] H. Walpole, Bioch. J. **5**, 207 (1911); **7**, 260 (1913); **8**, 628 (1914).

Зеркало *5* создает ярко освещенный фон. *1* содержит анализируемый раствор, к которому были прибавлены все реактивы, вызывающие появление окраски; в *3* находится чистая вода в таком же объеме. В *4* наливают анализируемый раствор, но без реактивов, вызывающих образование окраски; этот раствор окрашен, следовательно, только посторонними веществами, присутствующими в пробе. Наконец, в *2* наливают стандартный раствор известной концентрации для сравнения окрасок.

### Спектрофотометрия

Спектрофотометр является комбинацией: 1) фотометра — прибора для измерения (визуального, фотографического или с помощью фотоэлемента) абсолютной или относительной интенсивности света и 2) монохроматора — прибора для выделения света одной длины волны. В некоторых случаях (фотографическая спектрофотометрия) монохроматором является спектрограф.

Слова «свет одной длины волны» являются идеалом, которого нельзя достичь полностью. В зависимости от источника света, но, главным образом, от прибора, разделяющего его, к этому идеалу можно подойти более или менее близко. Распространенные в настоящее время приборы дают спектральные полосы шириной от 5 до 30 $m\mu$ [1]. Существуют некоторые сложные фотоэлектрические спектрофотометры, в которых достигнуто получение еще более узких спектральных полос света, но они вряд ли будут применяться для обычных аналитических целей. Комбинация фотометра с светофильтрами, пропускающими свет узкой области спектра, называется упрощенным спектрофотометром или фильтр-фотометром (или градационным фотометром).

При употреблении спектрофотометра или упрощенного спектрофотометра не требуется сравнение с растворами известной концентрации. Эти приборы дают возможность непосредственного определения интенсивности проходящего света или, вернее, отношения $\frac{I_t}{I_0}$ при известной толщине слоя $l$. Изменяя $l$ и $c$, можно проверить применимость закона Ламберта-Бера [уравнение (10) при постоянном $\varepsilon$] и найти значение коэфициента погашения $\varepsilon$. Когда коэфициент $\varepsilon$ определен, можно легко вычислить $c_x$ — концентрацию неизвестного раствора — по уравнению (10):

$$c_x = \frac{\lg J_0/J_t}{\varepsilon l}.$$

Коэфициент погашения $\varepsilon$ зависит от примененного растворителя, температуры раствора и длины волны падающего света.

[1] Весь видимый спектр лежит в границах приблизительно от 400 до 700 $m\mu$.

Имея специальный спектрофотометр, можно измерять в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, где колориметрические методы уже неприменимы. Кроме того, спектрофотометр имеет следующие преимущества:

1. При помощи спектрофотометра можно анализировать смесь двух окрашенных веществ, имеющих максимум поглощения при далеко отстоящих друг от друга длинах волн. Если окраски подчиняются закону Бера и погашение света является аддитивной функцией концентрации обоих компонентов, то показатель погашения $k_\lambda$ этой смеси при длине волны $\lambda$ оказывается равным $(k_1)_\lambda + (k_2)_\lambda$, т. е. сумме показателей погашения индивидуальных растворов (каждого из окрашенных веществ), концентрации которых равны $c_1$ и $c_2$:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-[(k_1)_\lambda + (k_2)_\lambda]} = 10^{-k_\lambda} = 10^{-(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2)}$$

[$I$ — постоянная; уравнение (10)], так как

$$\varepsilon_1 = \frac{(k_1)_\lambda}{c_1} \quad \text{и} \quad \varepsilon_2 = \frac{(k_2)_\lambda}{c_2}.$$

Следовательно

$$k_\lambda = (k_1)_\lambda + (k_2)_\lambda = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2. \qquad (14)$$

Величины $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$ известны; $k_\lambda$ определяется экспериментально. Измерения производят при двух различных длинах волн $\lambda_1$ и $\lambda_2$:

$$k_{\lambda_1} = (\varepsilon_1)_{\lambda_1} c_1 + (\varepsilon_2)_{\lambda_1} c_2 \qquad (15)$$

$$k_{\lambda_2} = (\varepsilon_1)_{\lambda_2} c_2 + (\varepsilon_2)_{\lambda_2} c_2 \qquad (16)$$

Мы имеем теперь два уравнения с двумя неизвестными $c_1$ и $c_2$, которые можно легко решить.

2. В большинстве колориметрических определений растворенное вещество предварительно превращают в окрашенное соединение. Если первоначальный раствор был окрашен, то его цвет будет мешать колориметрическому определению. В таких случаях определение может быть сделано при помощи спектрофотометра. Измеряя показатель погашения $k$ первоначального раствора

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-k_\lambda}$$

и показатель погашения раствора, который получается после превращения определяемого компонента в окрашенное соединение

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-(k_\lambda + \varepsilon_\lambda c_x l)},$$

можно найти концентрацию $c_x$, если $\varepsilon_\lambda$ был определен предварительно.

Для определения следует пропускать через прибор свет такой длины волны, чтобы максимум поглощения первоначального окрашенного вещества в растворе далеко отстоял от максимума поглощения того окрашенного соединения, концентрацию которого определяют.

Окрашенное вещество имеет спектр поглощения, в котором коэфициент погашения изменяется с изменением длины волны (и обычно в достаточно большой степени). В области спектра, в которой вещество относительно прозрачно, значение $\varepsilon$ близко к нулю. Если измерение проходящего света проводится при освещении белым светом (как в обычной колориметрии), то пользуются средним значением $\varepsilon$, которое обычно значительно меньше максимального значения $\varepsilon$ в пике полосы поглощения. Поэтому колориметрические методы не могут достичь той чувствительности концентрации, какой обладают спектрофотометрические методы.

## Спектрофотометрические методы и приборы [1]

Первым исследователем спектров поглощения был Бревстер (1833). Повидимому Фирорт (1873) [2] был первым, кто указал, что спектрофотометрия может дать новый и точный метод химического анализа. Однако сколько-нибудь значительное использование спектрофотометрии в аналитической химии осуществилось лишь в последние годы.

Измерения в спектрофотометрии могут производиться визуально, фотографически или при помощи фотоэлемента. Фотографический метод измерения очень широко применяется при определении спектров поглощения, особенно в инфракрасной и ультрафиолетовой областях, но его вряд ли приходится принимать в расчет в обычном количественном неорганическом анализе. Поэтому мы здесь рассмотрим лишь визуальные и электрофотометрические методы.

## Визуальная спектрофотометрия

Получившие наибольшее распространение визуальные спектрофотометры сконструированы по следующей общей схеме. Свет, исходящий от непрерывного источника (вольфрамовая лампа накаливания), проходит через монохроматор [3]. Луч желае-

[1] Полный обзор различных типов спектрофогометров и методов, применяемых в спектрофотометрии, дан в следующих руководствах: W. Brode, Chemical Spectroscopy, 2d ed. N. Y. 1941; F. Twyman, C. Allsopp. The Practice of Absorption Spectrophotometry. 2d ed., London 1934; F. Weigert, Optische Methoden in der Chemie, Leipzig 1927.

[2] K. Vierordt, Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse, Tübingen 1873.

[3] Это обычно маленький прибор с одной призмой, похожий на обыкновенный спектрометр. Если надо получать результаты с очень большой точностью, применяют двойной монохроматор. Разделение света вторым

мой длины волны и с желаемой широтой полосы соседних с нею длин волн исходит из выходной щели и затем разделяется на два параллельных луча одинаковой интенсивности (см. например, приспособление, показанное на рис. 123). На пути одного из этих лучей помещают анализируемый раствор в соответствующем сосуде. Другой точно такой же сосуд, содержащий растворитель со всеми примененными при анализе реактивами, ставят на пути второго луча. Так как анализируемый раствор пропускает меньше света, чем чистый растворитель с реактивами, интенсивность обоих лучей становится разной. Эти неравные теперь по интенсивности лучи вновь соединяются так, чтобы каждый из них освещал половину наблюдаемого поля зрения (стр. 677). Затем производят соответствующее фотометрирование, чтобы привести оба луча к одинаковой интенсивности. Для этого обычно применяют поляризующие призмы. Количество света, проходящего через две такие призмы, зависит от их взаимного расположения. Можно так повернуть призмы друг к другу, чтобы совсем выключить проходящий через них луч света. Поскольку количество света, проходящего через две такие призмы, изменяется при повороте по известному закону, можно непосредственно определить относительные интенсивности обоих лучей.

Другой метод измерения интенсивности состоит в применении «нейтрального клина». В простейшем виде — это клинообразное черное стекло, толщина которого подобрана так, что один его конец почти совсем прозрачен, а другой почти не пропускает света. Этот клин калибруют так, чтобы можно было определить относительное количество света (в процентах), пропускаемое различными его участками. Нейтральный клин ставят на пути более интенсивного луча света и затем передвигают, пока интенсивности обоих лучей не сравняются.

### Фотоэлектрическая спектрофотометрия

Основными преимуществами электрофотометрических методов являются: 1) исключение личного фактора в оценке фотометрических определений и 2) расширение аналитической практики на красный и синий концы спектров, на которых чувствительность глаза чрезвычайно мала.

Вследствие этих преимуществ фотоэлектрические спектрофотометры, редко встречавшиеся еще 20 лет тому назад, теперь широко применяются. Воспроизводимость результатов анализа, получаемая при выполнении рядовых электрофотометрических определений, примерно равна той воспроизводимости, которой при визуальном методе достигают лишь в очень тщательно выполняемой работе (несколько относительных процентов). Но в не-

---

монохроматором служит для уменьшения количества побочного света, источником которого является отражение от линз, поверхностей призм и т. п. Побочный свет является очень важным фактором, ограничивающим возможность получения точных аналитических результатов.

которых благоприятных случаях, когда обращают внимание на все возможные источники ошибок, можно добиться воспроизводимости, равной лишь нескольким десятым долям процента.

В фотоэлектрической упрощенной спектрофотометрии (* т. е. в фотоколориметрии, как ее чаще называют *) количество света, остающегося после его поглощения анализируемым раствором, вполне достаточно для того, чтобы можно было пользоваться обыкновенным фотоэлементом и микроамперметром или гальванометром малой чувствительности в качестве измерительного инструмента. В спектрофотометрии (с применением монохроматора) пользуются лишь очень узкой полосой спектра, и количество света, остающегося для измерения, чрезвычайно мало. Поэтому для спектрофотометрических определений приходится применять фотоэлементы с однократным или многократным усилением получаемого тока. За последние годы фотоэлектрическую спектрофотометрию стали применять значительно больше, чем раньше, вследствие замечательного развития производства фотоэлементов и простых, хорошо работающих усилителей тока.

## Методы анализа

Простейшим методом является метод замещения. Анализируемый раствор помещают перед щелью монохроматора или позади нее и измеряют силу или напряжение получаемого тока. Измерение потенциала следует предпочесть, ибо таким образом устраняется необходимость в проверке линейной чувствительности измерительного прибора. Затем взамен анализируемого раствора в том же положении помещают чистый растворитель и снова измеряют силу тока или потенциал. Отношение между двумя полученными результатами (помноженное на 100) показывает прохождение света через раствор в процентах. Все обычно применяемые фотоэлементы дают ток прямо пропорциональный интенсивности падающего на них света (при тех интенсивностях, при которых производятся измерения). Применение описанного принципа определения осуществлено в фотоэлектрическом спектрофотометре (рис. 125).

Этот очень простой и быстрый метод имеет, однако, большой недостаток. Обычно точность метода определяется стабильностью интенсивности применяемого источника света, поэтому интенсивность света в течение обоих измерений должна оставаться постоянной.

Для устранения ошибок, связанных с непостоянством интенсивности источника света, имеются два способа. Один из них состоит в применении двух фотоэлементов. Свет, проходящий через анализируемый раствор, падает на один фотоэлемент, свет, проходящий через чистый растворитель, падает на другой фотоэлемент. Оба фотоэлемента соединены последовательно (плюс одного с минусом другого). Образующийся ток показывает, таким образом, сразу относительную интенсивность света. Так по-

строен, например, фотоколориметр Ланге. Этот способ имеет, однако, тот недостаток, что он требует двух фотоэлементов с совершенно одинаковыми чувствительностью и спектральной характеристикой. В действительности чрезвычайно трудно найти такие два фотоэлемента, которые в достаточной мере совпадали бы в этом отношении друг с другом.

Другой способ, в принципе наилучший, требует более сложной конструкции прибора. Луч монохроматичного света разде-

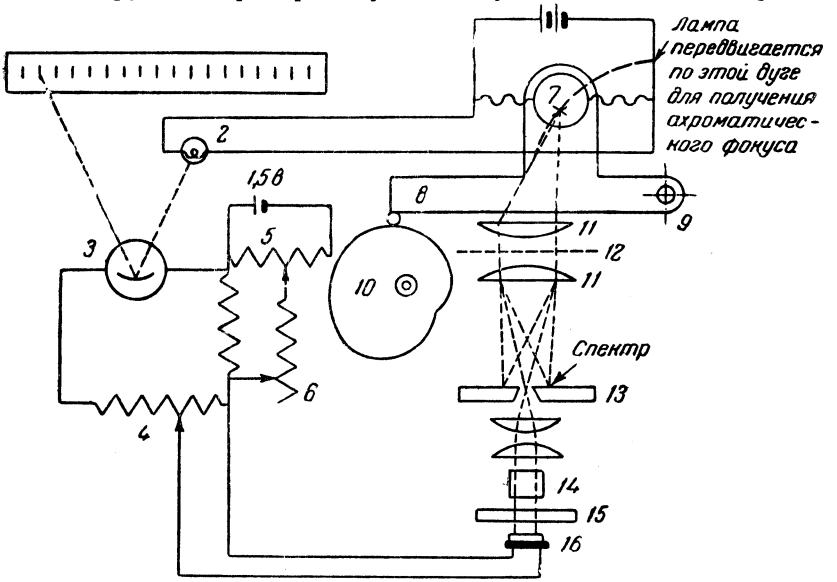



Рис. 125. Схема универсального спектрофотометра.

*1* — шкала для определения процента прохождения света; *2* — лампа гальванометра; *3* — гальванометр; *4* — регулировка гальванометра; *5* — регулировочный барабан; *6* — регулировка свечения; *7*-генераторная лампа; *8* — держатель для лампы; *9* — ось держателя; *10* — эксцентрик для изменения длины волны; *11* — линзы; *12* — решетка; *13* — щель; *14* — кювета; *15* — фильтр; *16* — фотоэлемент.

ляется на два равных луча. Один из них пропускают через анализируемый раствор, второй — через чистый растворитель. Затем оба луча вновь соединяют и направляют на фотоэлемент. При этом их сопоставляют не рядом, как в визуальных приборах, а действуют на одну и ту же часть чувствительной поверхности фотоэлемента. На пути лучей помещают диск, вращающийся с большой скоростью (например, 2500 оборотов в минуту) и прикрывающий попеременно то один, то другой из этих лучей. В результате, интенсивность освещения фотоэлемента периодически меняется со скоростью, равной скорости вращения диска. Возникает переменный ток, величина которого определяется относительными значениями величин пропускания света чистым растворителем и анализируемым раствором. Дальше можно итти двумя путями: 1) измерять величину переменного тока при помощи усилителя переменного тока и гальванометра — это может

быть сделано быстро, но имеет тот недостаток, что измерения, сделанные в разное время, будут сравнимы друг с другом, только если чувствительность фотоэлемента остается постоянной; 2) не измерять переменный ток, но довести его до нуля, уравновешивая оба пучка света при помощи подходящего фотометра. Тогда показания этого фотометра будут выражать относительную интенсивность проходящего света. В этом случае уже не имеет значения, будут ли оставаться постоянными источник света и чувствительность фотоэлемента [1].

**Выбор подходящей длины волны.** Не следует производить измерения в той области длин волн, где коэфициент погашения $\varepsilon$ быстро изменяется с изменением длины волны, ибо небольшая ошибка в установке длины волны проходящего света приведет к большому изменению наблюдаемого коэфициента погашения. Поэтому *всегда следует пользоваться светом той длины волны, при которой* $\varepsilon$ *имеет максимальное значение.* Если анализируемый раствор пропускает значительную часть диапазона волн, покрываемого фильтром, то не будет наблюдаться подчинение закону Бера. Это ограничение не существует в визуальной колориметрии.

### Выбор концентрации

Правильный выбор концентрации имеет значение и в фотоэлектрической спектрофотометрии и в колориметрии.

Предположим, что определение будет сводиться к измерению образующегося фототока. Тогда точность измерения будет ограничиваться точностью в наблюдении показания гальванометра $dG$. Это относится только к значению величины $G$ для анализируемого раствора, а не для чистого растворителя, ибо ошибка в наблюдении показания гальванометра для чистого растворителя (что отвечает $J_0$) не может зависеть от концентрации анализируемого раствора. Мы принимаем, что источник света стабилен и что между интенсивностью света и отклонением стрелки гальванометра имеется прямолинейная зависимость. Тогда

$$G = kI_t \text{ и } dG = k \cdot dI_t.$$

Если закон Бера соблюдается (величину $I$ мы будем сохранять постоянной), то

$$I_t = I_0 e^{-klc}.$$

Пусть

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = E \quad (\text{„экстинция“})$$

[1] Этот принцип был использован в автоматически записывающем приборе, в котором переменный ток, создаваемый неодинаковой интенсивностью падающего на фотоэлемент света, приводит в движение мотор, вращающий поляризационную призму, помещенную на пути более сильного из двух лучей, в направлении, ослабляющем силу этого луча. Когда в результате оба луча становятся одинаковыми по своей интенсивности, мотор останавливается, и показание повернувшейся поляризационной призмы автоматически записывается.

Тогда

$I_t = I_0 \cdot e^{-E}$; * находим производную[1] $\frac{dI}{d\varepsilon} = -I_0 e^{-E}$ (1)*

Точность определения выразится формулой: $\frac{dc}{c} = \frac{dE}{E}$

* Подставляя вместо $dE$ его значение из уравнения (1), получаем:

$$\frac{dc}{c} = -\frac{dI}{I_0 \cdot E \cdot e^{-E}} \qquad (2)^*$$

Она имеет минимальное значение, когда величина $Ee^{-E}$ имеет максимальное значение. Это происходит, когда $E = 1$ или когда $\lg \frac{I_t}{I_0} = 0{,}4343$, что соответствует 36,8% прохождения света.

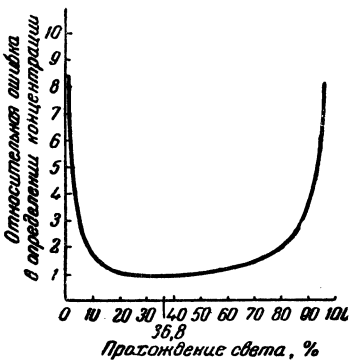



Рис. 126. Относительная ошибка в фотоэлектрической фотометрии при различном проценте прохождения света.

Отсюда следует, что для получения наиболее точных результатов в фотоэлектрической колориметрии и спектрофотометрии надо применять концентрации $c$, отвечающие 36,8% прохождения света. В действительности, если мы найдем все значения $Ee^{-E}$ как функции от $E$, то увидим, что допустимы отклонения от этой величины по ту и другую сторону. Если мы имеем гальванометр, показания которого могут быть отсчитаны с точностью $\pm 0{,}5\%$, то максимальная точность в определении концентрации будет равна 1,4%. Если раствор пропускает от 20 до 50% света, то ошибка в определении $c$ будет равна 1,6% (рис. 126). Если мы будем иметь гальванометр с указанной точностью отсчета, то для выполнения определений с точностью в 2,0% прохождение света через раствор должно быть в границах 13—70%. За этими границами ошибка очень быстро возрастает.

## Упражнения в колориметрии

**Определение аммиака реактивом Несслера.** Щелочной раствор иодида двухвалентной ртути в KJ был предложен Несслером[2] для колориметрического определения аммиака в 1856 г. С этого времени были сделаны некоторые видоизменения в со-

[1]* Находим производную этой функции и приравниваем ее к нулю

$-E \cdot e^{-E} + e^{E}$; $e^{-E}(1 - E) = 0$; откуда $E = 1$.*

[2] J. Nessler, Ch. Zentralbl. **27**, N. F. J. 529 (1856).

ставе реактива. При добавлении щелочного раствора $K_2HgJ_4$ к раствору аммонийной соли выделяется аммиак, который вступает в реакцию с реактивом, образуя оранжево-коричневое соединение, остающееся в коллоидном растворе, но коагулирующее при стоянии. Колориметрическое сравнение окрасок надо производить раньше, чем осадок начнет коагулироваться. В то же время нельзя приступать к колориметрическому определению и сейчас же после добавления реактива потому, что реакция идет не мгновенно и окраска продукта реакции полностью получается только через некоторое время.

Продукт реакции имеет состав $NH_2Hg_2J_3$ и реакция происходит в две стадии [1]:

$$2K_2HgJ_4 + 2NH_3 \rightarrow 2NH_3HgJ_2 + 4KJ$$

$$2NH_3HgJ_2 \rightarrow NH_2Hg_2J_3 + NH_4J$$

$$2K_2HgJ_4 + 2NH_3 \rightarrow \underset{\text{красновато-коричневый}}{NH_2Hg_2J_3} + 4KJ + NH_4J$$

Получающийся $NH_4J$ вступает в реакцию с новой порцией реактива с образованием $NH_2Hg_2J_3$ [2]. Определение аммиака по Несслеру производится очень часто. Этот метод применяется для непосредственного определения $NH_4Cl$ в его очень разбавленных растворах и в воде. В присутствии мешающих веществ надо сначала определить аммиак отгонкой его в соответствующих условиях. Метод Несслера применяют также для определения азота в органических веществах, если содержание его невелико. Органические вещества надо тогда разрушить и аммиак отогнать (микро-Кьельдаль — см. стр. 583). Нитраты и нитриты восстанавливают в щелочной среде сплавом Деварда или каким-либо другим подобным же сплавом, отгоняют образующийся аммиак и определяют его в дестиллате по Несслеру. Преимуществом этого метода является то, что он может применяться при очень малом содержании аммиака, например 0,1 *мг* на 1 *л* раствора. Точность колориметрического метода значительно ниже точности объемного метода, и поэтому колориметрический метод применяют только для определения микроколичеств, так как при определении последних допустима значительно бо́льшая относительная ошибка.

**Определение иона аммония в разбавленном растворе хлорида аммония** [3]. *Прибор*: пробирки Несслера (см. стр. 673).

*Реактивы*. 1. Вода, не содержащая аммиака и аммонийных солей (см. стр. 183).

---

[1] M. Nichols, C. Willits, J. Am. Ch. Soc. **56**, 769 (1934).

[2*] Тогда правильнее писать уравнение в виде:

$$2K_2HgJ_4 + NH_3 + KOH \rightarrow NH_2Hg_2J_3 + 5KJ + H_2O.*$$

[3] Обыкновенная дестиллированная вода часто содержит столько аммиака, что она может быть использована в качестве пробы для анализа.

2. Реактив Несслера[1]. 50 *г* KJ растворяют в минимальном количестве (около 35 *мл*) холодной воды, не содержащей аммиака и ионов $NH_4^+$. Затем приливают насыщенный раствор хлорида ртути (II) до появления слабого неисчезающего осадка и добавляют 400 *мл* 9*N* раствора NaOH или KOH, предварительно отделенного от нерастворимых веществ отстаиванием. Этот реактив должен окрашиваться в характерный цвет в течение 5 мин. после добавления к нему аммиака. Если количество прибавленного аммиака невелико, осадок не должен выделяться в течение 2 час.

3. Стандартный раствор хлорида аммония. 3,82 *г* $NH_4Cl$ растворяют в чистой воде (реактив 1) и разбавляют этой же водой до 1 *л*. Из полученного раствора приготовляют стандартный раствор, отобрав 10 *мл* первого и разбавив той же водой (реактив 1) до 1 *л*. 1 *мл* приготовленного таким образом стандартного раствора содержит 0,01 *мг* азота или 0,0129 *мг* $NH_4^+$.

*Ход определения.* Анализируемый раствор разбавляют так, чтобы содержание $NH_4^+$ в нем было равно около 1 *мг* в литре, и наливают его в пробирку Несслера до верхней черты (50 *мл*). Затем приготовляют шкалу из 16 пробирок Несслера, налив в них следующие количества стандартного раствора: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,4; 1,7; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 и 6,0 *мл* и воды (реактив 1) до метки (50 *мл*). После этого в пробирку с анализируемым раствором и в 16 пробирок со стандартными растворами вливают по 1 *мл* реактива Несслера. Перемешивания жидкостей в пробирках не требуется, так как реактив Несслера, имеющий большой удельный вес, быстро опускается вниз и распределяется в массе жидкости. Через 10 мин. сравнивают окраску анализируемого раствора с цветовой шкалой, рассматривая растворы в пробирках сверху вниз на белом фоне. Пробирки ставят против окна и так поворачивают отражатель света под ними, чтобы лучи света проходили снизу через растворы (стр. 673). Цвет анализируемого раствора должен быть более интенсивным, чем цвет самого разбавленного стандартного раствора и менее интенсивным, чем цвет наиболее концентрированного стандартного раствора.

Результат анализа выражают в миллиграммах азота, $NH_3$ или $NH_4^+$ на литр пробы.

Примечания. 1. Можно приготовить шкалу постоянных стандартов, смешивая в подходящих отношениях 0,2%-ный раствор хлороплатината калия $K_2PtCl_6$ в 1,2*N* HCl и 1,2%-ный раствор $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 1,2*N* HCl.

2. Для определения азота аммонийных солей в питьевой воде пробу подщелачивают, перегоняют и в дестиллате колориметрируют аммиак по Несслеру. При отгонке концентрируют аммиак и, кроме того, удаляют кальций и магний, элементы, мешающие определению, так как они образуют осадки с реактивом Несслера. Мешающее влияние кальция и магния можно

[1]) Взято из Standard Methods for the Examination of Water and Sewage 7 th ed., p. 14, N. Y. 1933.

устранить и другим способом, прибавив к воде, не перегоняя ее, немного тартрата щелочного металла. Тартрат образует с магнием и кальцием комплексные соединения, из которых эти элементы не осаждаются щелочами. Непосредственное колориметрирование с добавлением тартрата можно производить при анализе прозрачных и бесцветных вод, содержащих не слишком мало аммонийных солей.

**Определение трехвалентного железа.** Очень малые количества железа определяют колориметрически. Реактивом служит KCNS или $NH_4CNS$. Трехвалентное железо образует с роданидом интенсивно окрашенное красное соединение, остающееся в истинном (не коллоидном) растворе. Двухвалентное железо не реагирует с этим реактивом. Механизм реакции между трехвалентным железом и роданидом, бывшей объектом многочисленных исследований, все еще не вполне известен. В дальнейшем мы увидим, что интенсивность получаемой окраски, а также и тот или иной ее оттенок, зависят от большого числа факторов. Поэтому этот метод далеко нельзя назвать идеальным с аналитической точки зрения. Все же, строго следуя указаниям хода анализа и учитывая возможное присутствие мешающих веществ, можно получить удовлетворительные результаты.

Часто утверждают[1], что красный цвет раствора, получающийся при добавлении роданида к трехвалентному железу, вызывается образованием роданида трехвалентного железа, частично диссоциирующего на ионы $Fe^{3+}$ и $CNS^-$:

$$Fe^{3+} + 3CNS^- \rightleftarrows Fe(CNS)_3.$$

Доказано[2], что в красном растворе имеются комплексные ионы $Fe(CNS)_6^{3-}$. Они объясняют красный цвет раствора образованием соединения $Fe[Fe(CNS)_6]$. Это подтверждается тем, что молекулярный вес этого красного вещества, растворенного в эфире или бензоле, действительно соответствует формуле $Fe[Fe(CNS)_6]$. Кроме того, при электролизе водного раствора к аноду направляются комплексные ионы $Fe(CNS)_6^{3-}$. Общее равновесие очень сложно:

$$\underset{\text{красный}}{Fe[Fe(CNS)_6]} \rightleftarrows Fe^{3+} + Fe(CNS)_6^{3-}, \qquad (1)$$

$$Fe(CNS)_6^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CNS^-. \qquad (2)$$

С другой стороны, недавние исследования[3] показали, что красный цвет раствора вызывается образованием ионов $FeCNS^{2+}$:

$$Fe^{3+} + CNS^- \rightleftarrows FeCNS^{2+}.$$

При колориметрическом определении железа прибавляют большой избыток роданида, поэтому железо в растворе, безусловно, присутствует в нескольких формах.

---

[1] G. Magnanini, Z. physik. Ch. **8**, 1 (1891).

[2] H. Schlesinger, H. van Valkenburgh, J. Am. Ch. Soc. **53**, 1212 (1931).

[3] H. Bent, C. French, J. Am. Ch. Soc. **63**, 568 (1941).

**Влияние концентрации роданида на цвет получаемого раствора.** Уравнения (1) и (2) показывают, что интенсивность красной окраски должна возрастать с увеличением концентрации роданида. Поэтому при колориметрическом определении железа надо всегда добавлять большой избыток роданида. В этих условиях раствор подчиняется закону Бера [1] в довольно широких границах концентрации железа. Кроме того, образующаяся окраска значительно устойчивее окраски, получаемой с малыми количествами роданида.

**Влияние кислоты на цвет получаемого раствора.** Вследствие сильного гидролиза солей трехвалентного железа растворы их содержат относительно мало ионов $Fe^{3+}$:

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3H^+.$$

Добавление сильной кислоты подавляет гидролиз и, следовательно, усиливает окраску, получаемую с роданидом. Действие кислоты зависит от того, какая именно кислота добавляется и какой концентрации. Найдено, что при большом избытке роданида получаемый цвет практически не зависит от концентрации азотной или соляной кислот, если общая кислотность раствора находится в пределах от 0,05 до 0,5*N*. Азотная кислота лучше соляной, потому что в присутствии первой получается более устойчивая окраска [2]. Серную кислоту не следует применять, так как ионы $SO_4^{2-}$ образуют комплексы с ионами $Fe^{3+}$ и потому выше определенной кислотности окраска начинает ослабевать с увеличением концентрации $H_2SO_4$ в растворе.

**Мешающие вещества.** *Катионы.* Двухвалентная медь в количествах, [2] превышающих 2 *мг* на 1 *л*, мешает определению вследствие светлозеленой окраски, которую она дает с ионами $CNS^-$. Двухвалентная ртуть с избытком роданида образует мало диссоциированный роданид ртути (II) $Hg(CNS)_2$ и комплексные ионы $Hg(CNS)_4^{2-}$; ртуть удаляет, таким образом, часть ионов $CNS^-$ из раствора и ослабляет окраску. При большом избытке роданида и относительно малом количестве ртути (менее 1 *г* на литр) влияние последней не заметно. Висмут в количествах, превышающих 100 *мг* на литр, образует комплексные родановисмутные ионы, имеющие желтую окраску. Цинк и кадмий в больших количествах также мешают определению. Ионы никеля и кобальта мешают своей окраской. Кроме того, эти ионы, а также марганец в больших количествах образуют окрашенные комплексы с роданидом.

*Анионы.* Фосфаты, фториды и оксалаты мешают даже в малых количествах, так как эти анионы образуют устойчивые комплексы с ионами $Fe^{3+}$. Мешающее влияние сульфатов не так

---

[1] Спектрофотометрическое исследование этого вопроса см.: J. Woods, M. Mellon, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **13**, 551 (1941).

[2] P. Karsten, Bydrage tot de Colorimetrie, Thesis, Groningen (Holland), 1934.

сильно, но все же очень заметно. Нитраты и хлориды также оказывают слабое влияние, если присутствуют в больших количествах, причем нитраты влияют меньше, чем хлориды.

Из сказанного следует, что надо очень осторожно применять колориметрический метод для определения железа в растворах, содержащих неизвестные количества солей. Ход анализа, который мы приводим далее, может применяться без изменений для определения железа в питьевой воде, обычно бедной солями. В других случаях, когда содержание солей в растворе неизвестно, надо взять часть анализируемого раствора, осадить в ней Fe аммиаком и или использовать фильтрат в качестве растворителя при приготовлении стандартного раствора или растворить промытый осадок водной окиси железа в разбавленной кислоте и определить Fe в полученном растворе.

**Стандартный раствор железа.** Приготовляют раствор $FeCl_3$ или железно-аммонийных квасцов, содержащий около 1 *г* Fe и 10 *мл* концентрированной HCl в 1 *л*. Затем определяют содержание железа в этом растворе (стр. 335) и разбавляют его водою таким образом, чтобы полученный раствор был приблизительно 0,5*N* по содержанию HCl и содержал 100 *мг* Fe в литре.

*Ход анализа.* 50 *мл* анализируемого раствора переносят в колориметрический цилиндр (стр. 675) и прибавляют 5 *мл* 3*N* раствора KCNS и 1—5 *мл* 4*N* соляной или азотной кислоты. В другой такой же цилиндр наливают 50 *мл* воды, приливают те же количества реактивов и добавляют из бюретки стандартный раствор железа, пока окраска растворов в обоих цилиндрах не сравняется. Лучшие результаты получаются при концентрации железа от 0,04 до 0,1 *мг* Fe на 50 *мл* раствора. Точность метода около 2%.

Примечания. 1. Анализируемый раствор надо сравнивать со стандартным раствором сейчас же после его приготовления, так как окраска растворов при их стоянии ослабевает вследствие восстановления трехвалентного железа роданистоводородной кислотой.

2. Определение можно также проводить в колориметре и в пробирках Несслера.

3. Если надо определить железо, находящееся в растворе в двухвалентном состоянии, его легко можно сначала окислить добавлением небольшого количества бромной воды. Удаление избытка брома не требуется, так как бром моментально восстанавливается роданидом при добавлении последнего.

**Кремнекислота.** Находящаяся в растворе кремнекислота реагирует с молибдатом в минеральнокислой среде с образованием интенсивно окрашенной в желтый цвет гетерополикислоты $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$. Цвет этого комплекса совпадает с цветом $K_2CrO_4$, поэтому растворы последнего могут служить постоянными стандартами при колориметрическом определении кремнекислоты. Фосфаты и арсенаты также реагируют с молибдатом в кислой среде, образуя желтые гетерополикислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ и $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$.

Реакция между силикатом, молибдатом и кислотой проходит не мгновенно и потому для получения окраски максимальной интенсивности требуется некоторое время, зависящее от концентрации молибдата, концентрации кислоты и от того, какая из минеральных кислот находится в растворе. После достижения максимума интенсивности окраска начинает медленно ослабевать.

Колориметрическое определение кремнекислоты с молибденовой кислотой было впервые предложено [1] еще в 1898 г. В 1914 г. разработан [2] очень простой ход анализа, которым обычно пользуются и в настоящее время [3]; мы приводим его ниже.

Образование комплекса силиката, фосфата или арсената с молибденовой кислотой приводит к значительному увеличению окислительного потенциала последней в растворе. Так, например, было найдено [4], что кислые растворы молибдата не восстанавливаются слабым органическим основанием бензидином $H_2NC_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2$, а желтые гетерополикислоты мгновенно восстанавливаются этим соединением с образованием молибденовой сини. При этом бензидин окисляется до бензидиновой сини, имеющей интенсивную окраску. Реакция чрезвычайно чувствительна. Она применяется для открытия следов кремнекислоты, фосфатов или арсенатов в растворе и для колориметрического их определения. Для открытия малых количеств кремнекислоты в присутствии фосфатов (вплоть до 250-кратного количества последних) пользуются тем, что фосфоромолибдатный комплекс разлагается щавелевой кислотой, а на кремнемолибдатный комплекс щавелевая кислота не действует. Перед добавлением бензидина в анализируемый раствор вводят немного 1%-ной щавелевой кислоты и таким образом определяют кремнекислоту в присутствии фосфатов. Вместо бензидина часто применяют хлорид олова (II) [5], дающий более устойчивые синие растворы.

**Определение кремнекислоты в природных водах** [6]. *Реактивы.* 1) Молибдат аммония: 30 *г* молибдата аммония растворяют в 200 *мл* разбавленной (1 : 1) HCl и добавляют 400 *мл* воды.

2) Стандартный раствор: 0,530 *г* хромата калия $K_7CrO_4$ растворяют в 100 *мл* воды [7], 1 *мл* этого раствора соответствует 1 *мг* $SiO_2$.

*Ход анализа.* 50 *мл* пробы переносят в высокую пробирку Несслера и приливают 5 *мл* раствора молибдата аммония. Затем сильно взбалтывают и оставляют на 15 мин. (но не более чем на 20 мин.). Полученную желтую окраску сравнивают с окра-

---

[1] A. Jolles, F. Neurath, Z. angew. Ch. **11**, 315 (1898).

[2] L. Winkler, Z. angew. Ch. **27**, 511 (1914).

[3] Более полную библиографию см.: M. Schwartz, Ind. Eng. Ch., Anal Ed. **6**, 364 (1934).

[4] F. Feigl, Z. anal. Ch. **61**, 454 (1922); **74**, 386 (1928); **77**, 299 (1929).

[5] См., например: R. Robinson, H. Wirth, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **7**, 147 (1935).

[6] Standard Methods of Water Analysis 7th ed., p. 66.

[7] Швэнк и Меллон [H. Swank, M. Mellon, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **6**, 348 (1934)] рекомендуют применение буферного раствора хромата. Эти авторы прибавляют стандартный раствор не к 50 *мл* воды, а к 50 *мл* 0,5%-ного раствора буры.

ской стандарта; в другую пробирку Несслера наливают 50—55 *мл* воды и прибавляют стандартный раствор хромата, пока окраска обоих растворов не сравняется. 1 *мл* стандартного раствора соответствует 20 *мг* кремнекислоты *на литр* пробы.

Примечания. 1. Вместо пробирок Несслера можно взять подходящие стаканы и сравнение окрасок произвести, как описано в разделе «колориметрическое титрование» (стр. 674), 100 *мл* пробы переносят в стакан, приливают 10 *мл* реактива (молибдата аммония) и продолжают, как описано выше. В этом случае 1 *мл* стандартного раствора будет соответствовать 10 *мг* кремнекислоты на литр пробы

2. Суспендированная кремнекислота не определяется этим методом. Фосфаты ведут себя (качественно) подобно силикатам; 1 *мл* стандартного раствора эквивалентен приблизительно 2 *мг* $P_2O_5$ (Кольтгоф, 1917). Восстановители (например, сероводород, двухвалентное железо) мешают определению, так как они дают синее окрашивание; их надо предварительно удалить. Трехвалентное железо мешает, если присутствует в количествах, превышающих 2 *мг* на 1 *л*.

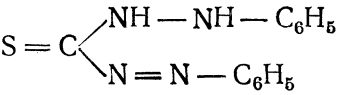
## Применение колориметра Дюбоска

**Определение марганца в стали.** См. стр. 742.

**Определение титана в горных породах.** См. стр. 775.

## Применение фотоэлектрического фотометра

*Определение меди при помощи дитизона.* Дифенилтиокарбазон или дитизон

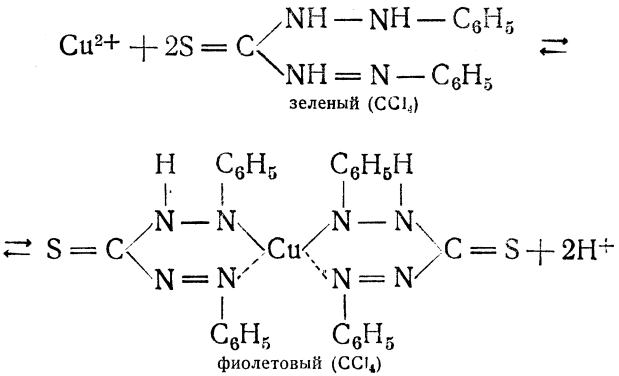


является реактивом, широко применяемым для колориметрического определения следов многих тяжелых металлов[1]. Когда раствор дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе (зеленого цвета) взбалтывается с имеющим требуемый pH водным раствором соли определяемого металла, то образуется сильно окрашенный дитизонат этого металла, который переходит в слой органического растворителя. Органический растворитель окрашивается в красный, фиолетовый или желтый цвет в зависимости от металла, который образует дитизонат. Как сам дитизон, так и дитизонаты тяжелых металлов нерастворимы в кислых водных растворах.

Дитизон растворяется в щелочных растворах, окрашивая их в желтый цвет. Серебро, палладий, золото, ртуть одновалентная и двухвалентная и медь реагируют с дитизоном в минерально-кислых растворах.

[1] Обзор этих методов см.: H. Fischer, Angew. Ch. **47**, 685 (1934); **50**, 919 (1937); H. Wichmann, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **11**, 66 (1939).

Реакция




проходит количественно слева направо, если кислотность не слишком велика (0,1*N* или меньше) и прибавлен небольшой избыток дитизона. Согласно закону действующих масс[1]:

$$\frac{[CuDz_2]_{CCl_4}}{[Cu^{2+}]_{H_2O}} = K\frac{[HDz)^2_{CCl_4}}{[H^+]^4_{H_2O}}$$

Pb, Zn, Ni и Co не вступают в реакцию с дитизоном в кислых растворах, но количественно с ним реагируют в слабоаммиачных растворах. Применяя комплексообразующие реагенты, можно реакцию с дитизоном для некоторых металов сделать более или менее специфичной. Так, в аммиачно-цианидном растворе с дитизоном реагируют только свинец, висмут, таллий и двухвалентное олово, но не четырехвалентное олово.

Трехвалентное железо не образует дитизоната, но в зависимости от pH раствора оно в большей или меньшей мере окисляет дитизон с образованием желтого соединения (дифенилтиокарбодиазона), растворимого в органических жидкостях, но не в щелочных водных растворах. Сильные окислители, как хлор, перманганат и т. п., разрушают дитизон, расщепляя его молекулы.

Колориметрические определения тяжелых металлов дитизоном производятся различно. Метод «смешанной окраски» имеет ряд преимуществ перед другими методами, поэтому он будет описан здесь для меди. Если кислый раствор соли меди взбалтывать с избытком раствора дитизона в четыреххлористом углероде, то последний окрашивается в цвет, изменяющийся от сине-зеленого, когда меди очень мало, до фиолетового, когда меди в растворе достаточно, чтобы с ней вступил в реакцию почти весь прибавленный реактив. Окраску слоя $CCl_4$ можно сравнить со шкалой окрашенных стандартов, каждый из которых приготовляется с одинаковым количеством дитизона. Определение

[1] I. Kolthoff, E. Sandell, J. Am. Ch. Soc. **63**, 1906 (1941).

можно упростить и сделать в то же время более точным, измеряя прохождение света через такой раствор, содержащий дитизон и дитизонат меди. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде показывает максимум поглощения при $\lambda = 620$ mμ. Максимум поглощения раствора дитизоната меди лежит примерно при $\lambda = 550$ mμ; при $\lambda = 620$—$640$ mμ он сравнительно мало поглощает свет, в то время как сам дитизон при этих значениях $\lambda$ поглощает свет очень сильно (рис. 127). Таким образом, при применении красного светофильтра или монохроматического света с $\lambda = 625$ mμ растворы эквивалентных концентраций дитизона и дитизоната меди будут очень различно пропускать свет. Взбалтывая постоянный объем раствора дитизона в $CCl_4$ с раз-

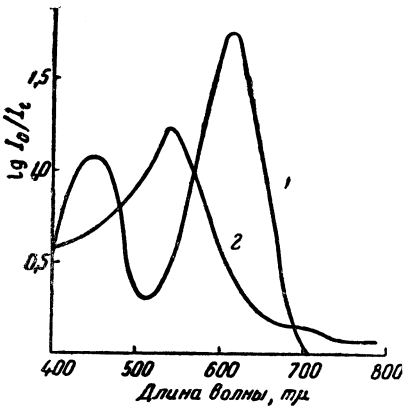



Рис 127. Кривые адсорбции дитизона (*1*) и кето-дитизона окиси меди (*2*) в четыреххлористом углероде по Г. Фишеру.

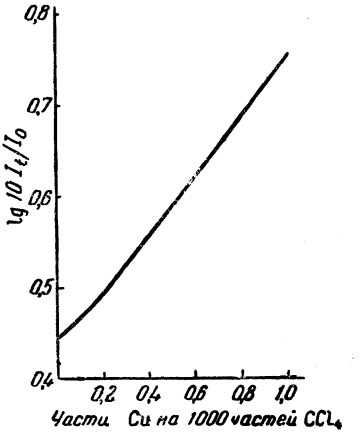



Рис. 128. Стандартная кривая для определения меди с помощью дитизона (красный фильтр).

личными количествами меди в водном растворе и измеряя в каждом случае прохождение света, получают стандартную кривую. Такая кривая показана на рис. 128. Если применяют монохроматический свет, получается совершенно прямая линия, при применении красного светофильтра линия обычно несколько изогнута.

## Специальные растворы

**Дитизон,** 0,001—0,0012%-ный (вес/объем) раствор в четыреххлористом углероде. Последний должен быть чистым для анализа, свободным от веществ, препятствующих реакции дитизона с медью в кислых растворах. Продажный дитизон обычно содержит 85—90% этого реактива. Для определения меди его можно не очищать.

**Стандартный раствор меди**, 0,100%-ный. Растворяют 0,1964 *г* прозрачных невыветрившихся кристаллов $CuSO_4 \cdot 5HO_2$ в воде, приливают 2—3 *мл* соляной кислоты и разбавляют до 500 *мл*. Из этого раствора приготовляют более слабый (удобен, например, 0,002%-ный) разбавлением 0,05*N* соляной кислотой.

*Ход анализа.* Раствор пробы, имеющий объем около 10 *мл* и содержащий не более 5γ (1γ = 0,001 *мг*) меди[1], помещают в маленькую делительную воронку. Раствор подкисляют HCl так, чтобы он стал 0,05—0,1*N* по содержанию HCl, вливают 5,0 *мл* раствора дитизона из покрытой бюретки и взбалтывают 2 мин. Если четыреххлористый углерод окрасится в красно-фиолетовый цвет, то в нем может не быть избытка дитизона. В таком случае прибавляют еще 5 *мл* раствора дитизона и снова взбалтывают.

Затем дают вытечь из воронки нескольким каплям $CCl_4$, чтобы вытеснить водный раствор из внутренней трубки крана, и высушивают трубку воронки фильтровальной бумагой, намотав ее для этого на стеклянную палочку. После этого выливают слой четыреххлористого углерода в подходящую кювету (толщиной в 1 *см*) и прикрывают, чтобы не было испарения. Раствор должен быть совершенно прозрачным. Интенсивность прохождения света через раствор измеряют при λ = 625 *mμ* (или применяют красный светофильтр). Одновременно определяют интенсивность прохождения света через чистую воду.

Для построения калибровочной кривой берут растворы соли меди, содержащие 0, 1, 2, 3, 4 и 5γ меди в том же объеме, какой занимает анализируемая проба, и имеющие примерно ту же кислотность. Каждый из этих растворов взбалтывают с 5,0 *мл* дитизона. На оси абсцисс наносят концентрации Cu, на оси ординат $\lg 10\ J_t/J_0$ (см. рис. 128).

Разбавленный раствор дитизона нестоек. Его концентрация постепенно ослабевает, особенно на свету и в теплую погоду. Но если калибровочная кривая построена, достаточно определения лишь одной-двух точек, чтобы проверить качество этого раствора.

### *ЗАДАЧИ*

1. По следующим данным определите, подчиняется ли закону Бера кислый раствор $Fe^{3+}$, содержащий $CNS^-$ в избытке:

| Fe, % | 0,0001 | 0,0002 | 0,0004 | 0,0008 |
|---|---|---|---|---|
| Прохождение света, % ($l = 1$ *см*) | 80,0 | 64,5 | 44,0 | 22,0 |

2. Луч длиной волны в 490 mμ проходит через слой 0,0100%-ного раствора вещества, молекулярный вес которого равен 194. Толщина слоя 1 *см*. Сквозь раствор проходит 9,0% падающего света. Чему равен молекулярный коэфициент погашения при этой длине волны?

[1] Это максимальное количество для 5 *мл* раствора дитизона. Если взять больше дитизона, то можно увеличить и количество меди.

3. Если молекулярный коэфициент погашения перманганата равен 2235 при $\lambda = 520$ mμ, то чему будет равно пропускание света 0,0010%-ным раствором $KMnO_4$ при этой же длине волны и толщине слоя 2 *см*?
4. Полоса поглощения света раствором окрашенного вещества лежит в границах 420—470 mμ с максимумом между 445 и 450 mμ. а) Какой цвет имеет раствор? б) Каким условиям должны подчиняться другие окрашенные вещества в растворе, чтобы они не мешали определению экстинции указанного вещества, если определение производится в спектрофотометре при $\lambda = 447$—450 mμ?
5. Какого цвета светофильтр следует применять при определении меди в аммиачном ее растворе?
6. Молярный коэфициент погашения раствора окрашенного вещества, имеющего молекулярный вес 100, в некотором растворителе равен 10 000. Вычислите $k$ в уравнении

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-klc'},$$

где $c'$ — концентрация этого вещества в граммах на 100 *мл*.

ГЛАВА XLII

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

## Определение объема, занимаемого осадком

Весовые, объемные и колориметрические методы являются основными методами анализа, ежедневно применяющимися в аналитических лабораториях. Но кроме этих основных методов существует еще большое число других весьма разнообразных методов, находящих себе более или менее широкое применение в различных случаях анализа. Некоторые из таких методов оказались весьма полезными в рядовой массовой аналитической работе.

При количественном отделении какого-либо вещества в виде мало растворимого соединения можно затем определить его не по весу осадка, а по занимаемому им объему. Осаждение в этом случае производят в центрифужной пробирке, нижняя часть которой оттянута в узкую трубку, на которой нанесены деления. При центрифугировании весь осадок собирается в этой узкой трубке и объем его легко измерить. Такие методы часто рекомендуют в литературе по аналитической химии [1], но их нельзя считать точными. Видимый объем, занимаемый осадком, зависит от многих факторов, например от метода и условий осаждения, времени между осаждением и центрифугированием, скорости и продолжительности центрифугирования и т. д. Возможно, что присутствие посторонних веществ также отражается на объеме осадка. Поэтому воспроизводимых результатов можно достичь только при постоянных и очень тщательно контролируемых условиях.

При определении таким способом сульфата бария найдено [2], что в самых благоприятных условиях точность не превышает 1—5%.

---

[1] H. Wedding, Stahl u. Eisen **7**, 118 (1887); M. Ukema, ibid. 7, 407 (1887); K. Bormann, Z. angew. Ch. **2**, 638 (1889); C. Reinhart, Ch.-Ztg. **15**, 410 (1891); H. Parker, J. Am. Ch. Soc. **31**, 549 (1909); H. Friedentahl, B. **44**, 904 (1911); O. Arrhenius, J. Am. Ch. Soc., **44**, 132 (1922); H. Hamburger, Ch. Weekbl. **13**, 871 (1916); Rec. trav. ch. **35**, 225 (1915); E. Caley, C. Brown, H. Price, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **6**, 202 (1934).

[2] H. Greene, J. Am. Ch. Soc. **53**, 3275 (1931).

С большой точностью можно определить в пикнометре вещество по объему, занимаемому осадком [1]. Этот метод применялся еще в 1877 г. Поппером [2], который переносил в пикнометр осадки $Al(OH)_3$, $BaSO_4$, $Fe(OH)_3$, $HgSO_4$, $Ni(OH)_2$ и $PbSO_4$ вместе с покрывающей эти осадки жидкостью. Подобный же метод применяли Окнин [3] и Шателе [4], но лишь Руссель усовершенствовал технику выполнения анализа и показал точность и преимущества этого метода. Пикнометрический метод освобождает от необходимости изолировать осадок перенесением его на фильтр. Даже промывание осадка чаще всего бывает излишним. Не нужно осадок ни сушить, ни прокаливать. Пикнометрический метод делает в принципе возможным использование в аналитических целях осадков, которые не могли применяться потому, что при их отделении меняется их состав.

### Определение площади, занимаемой осадком

Осадок можно собрать в центре дна колбы в виде плотной круглой (или квадратной) кучки, размеры которой воспроизводимы (одинаковы для того же количества осадка). Площадь пятен, занимаемых осадком, измеряют и сравнивают с площадями осадков, которые дают известные количества определяемого вещества. Этот метод авторы предлагают называть «ареаметрическим анализом».

Понятно, что метод этот не может дать точных результатов, но он может оказаться полезным, когда надо быстро получить результат анализа, хотя бы очень приближенный.

### Газовый анализ и газометрические методы

В этом учебнике мы рассматриваем только анализ твердых и жидких веществ. Для анализа газов обычно применяют другие методы.

В основном анализ газов производится следующим образом. Анализируемый газ переносят в газовую бюретку, где точно измеряют его объем и определяют температуру газа и его давление. Затем из бюретки весь газ переводят в поглотительную пипетку, где определяемый компонент газовой смеси растворяется в подходящем растворителе или превращается в нелетучее соединение (например, $CO_2$ поглощается щелочью).

---

[1] W. Russel, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **9**, 592 (1937). W. Russel, I. Harley, ibid. **11**, 140 (1939).

[2] R. Popper, Z. anal. Ch. **16**, 157 (1887); **18**, 14 (1879).

[3] *И. Окнин, Зав. Лаб. **4**, 420 (1935).*

[4] L. Chatelet, Chimie et Industrie. Специальный выпуск, апрель, № 199 (1934).

[5] V. Dammerell, M. Axelrod, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2724 (1935).

Оставшийся газ возвращают обратно в газовую бюретку, измеряют его объем и определяют таким образом объем поглощенного газа. При этом вычислении измеренные объемы приводят к нормальным условиям температуры (0°) и давления (760 *мм* рт. ст.). Когда для определяемого газа нет подходящего поглотителя, можно иногда этот газ смешать с другим газом, с которым он реагирует в присутствии подходящего катализатора, и определить в соответствующих условиях изменение объема, которое происходит при этой реакции. Предположим, например, что нам надо определить метан в газовой смеси. Отмеренный объем анализируемого газа смешивают с определенным объемом кислорода и сжигают метан в $CO_2$ и воду. Из уравнения

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

видно, что один объем метана реагирует с двумя объемами кислорода, образуя один объем $CO_2$. По уменьшению объема смеси после реакции можно вычислить содержание метана в первоначальной пробе.

При анализе твердых и жидких тел можно иногда воспользоваться газометрическими методами, если определяемый компонент можно превратить в газообразное вещество или обработать реактивом, количественно реагирующим с этим компонентом с образованием газа.

*Примеры:*

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O,$$

$$2HNO_3 + 3H_2SO_4 + 6FeSO_4 \rightarrow 2NO + 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O,$$

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O,$$

$$2KNO_2 + 2KJ + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NO + J_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O.$$

## ЛИТЕРАТУРА

По анализу газов имеются следующие руководства:

* Деннис Л., Николь с М., Газовый анализ, Л. 1934. *

Ф. Тредвелл, В. Голл, Курс аналитической химии, т. II. Количественный анализ, ч. 2 и 3. Объемный и газовый анализ, Изд. 7. М. 1935.

### Каталитические методы

Некоторые медленно идущие реакции можно ускорить добавлением подходящего катализатора. Во многих случаях каталитическое действие вещества специфично и иногда в известных пределах пропорционально концентрации катализатора. Следовательно, измеряя количественно каталитическое действие некоторых веществ, можно иногда определить их содержание, даже когда эти вещества находятся в чрезвычайно малых концентрациях.

Многие реакции (например, инверсия сахарозы, разложение диазоуксусного эфира) каталитически ускоряются ионами водорода. При этом было най-

дено, что скорость таких реакций в известных границах пропорциональна концентрации ионов водорода [1].

Реакция между $Ce(SO_4)_2$ и мышьяковистой кислотой в кислой среде происходит очень медленно, но в присутствии следов иодида или осмия эта реакция каталитически сильно ускоряется. Этим можно воспользоваться для определения ничтожных следов иодида и осмия [2].

Каталитические методы особенно ценны для определения веществ, присутствующих в чрезвычайно малых концентрациях, когда другие методы уже неприменимы. При этом, однако, надо быть очень осторожным в толковании получаемых результатов, так как на скорость реакции могут влиять многие другие факторы [3].

## Физико-химические методы анализа [4]

Вещества различаются по своим свойствам. Каждое свойство, которое может быть количественно измерено, можно использовать для количественного анализа.

Некоторыми свойствами обладают все вещества, хотя численное выражение этих свойств различно в разных веществах. К таким свойствам относятся, например, плотность или показатель преломления. Это неспецифические свойства и применение их в количественном анализе весьма ограничено, так как каждый компонент смеси в той или иной мере влияет на численное выражение измеряемого свойства.

Другие, относительно немногочисленные свойства специфичны для данного вещества или элемента. К таким специфическим свойствам можно отнести спектр поглощения и спектр испускания по отношению к видимому и невидимому свету. Эти свойства широко используются в количественном химическом анализе

Между этими крайними пределами, специфическими и совершенно неспецифическими свойствами, имеется большое число промежуточных свойств. Например, только электролиты обладают свойством электропроводности в водных растворах или только те органические соединения, в молекулах которых имеется асимметричный атом углерода, обладают свойством вращать плоскость поляризованного света.

Из сказанного ясно, что использование неспецифических свойств различных веществ в количественном анализе ограничено главным образом простыми бинарными смесями. Определяя,

---

[1] Обзор кислотно-основного катализа см.: J. Brönsted, Ch. Rev. **5**, 232 (1928).

[2] E. Sandell, I. Kolthoff, J. Am. Ch. Soc. **56**, 1426 (1934).

[3] I. Kolthoff, R. Livingston, Ind. Ehg. Ch., Anal. Ed. **7**, 209 (1935).

[4] О применении различных физико-химических методов в аналитической химии см.: W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Leipzig, Bd. I, 1935, Bd. II, 1937; Bd III, 1939; P. Wulff, Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie, München 1936.

Прекрасный обзор с фотографиями приборов, описанием применения в промышленном анализе и полной библиографией см.: R. Müller, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **13**, 667 (1941).

например, плотность или показатель преломления раствора какого-нибудь одного вещества, можно точно найти содержание этого вещества. Если в растворе имеется еще третье вещество (помимо первого растворенного вещества и растворителя), то определение одного только удельного веса раствора недостаточно для нахождения содержания каждого из двух растворенных веществ. В этих случаях можно иногда определить содержание обоих компонентов, измеряя еще какое-нибудь другое неспецифическое свойство, например показатель преломления раствора.

Определение концентрации растворенного вещества в растворе (бинарная смесь) не всегда возможно путем измерения одного неспецифического свойства. На рис. 129 точка *a* показывает численное значение неспецифического свойства чистого вещества А, а точка *b* то же в отношении вещества В. Изменение этого свойства при переходе от 100% А к 100% В не всегда идет по прямой линии (линия *1* на рис. 129). В тех случаях, когда измеряемое свойство изменяется прямолинейно, состав любой смеси А и В может быть легко вычислен по численному значению этого свойства для такой смеси. Для этого надо знать только значения измеряемого свойства для чистого вещества А и чистого вещества В. Предположим, например, что смесь содержит *x*% вещества В и, следовательно, (100—*x*)% вещества А. Тогда мы можем составить уравнение:

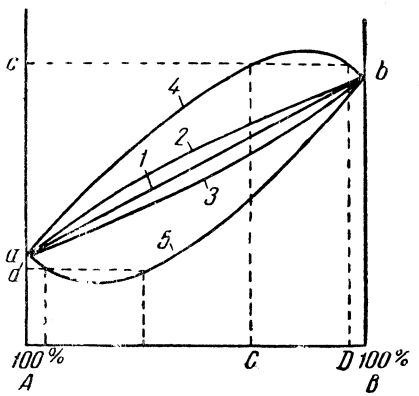


Рис. 129.

$$100 \cdot m = (100 - x)\,a + bx,$$

где $m$ — численное значение измеряемого свойства для данной смеси А и В. Не всегда, однако, изменение свойства происходит по прямой линии; кривые *2* и *3* на рис. 129 представляют более часто наблюдаемые отношения. В этих случаях можно все же определить состав бинарной смеси по измерению одного неспецифического свойства — или графически или при помощи таблиц.

Сложнее обстоит дело, когда кривая, выражающая численные значения измеряемого свойства для смесей А и В, имеет определенный максимум (кривая *4*) или минимум (кривая *5*). В случае кривой *4* легко видеть, что для каждого измеренного значения выше точки *b* имеются две смеси совершенно различ-

ного состава. Предположим, что измеренная величина равна $c$. Этой величине отвечают два состава: $C$ (отношение A : B равно $BC : AC$) и $D$ (отношение A : B равно $BD : AD$). Обычно, однако, существуют простые средства для решения, с какой из двух возможных смесей имеют дело.

При анализе тройных смесей измерения одного свойства недостаточно для определения состава смеси. Определения значений двух различных неспецифических свойств часто бывают достаточны для решения этой задачи графическим способом, как показано на рис. 130.

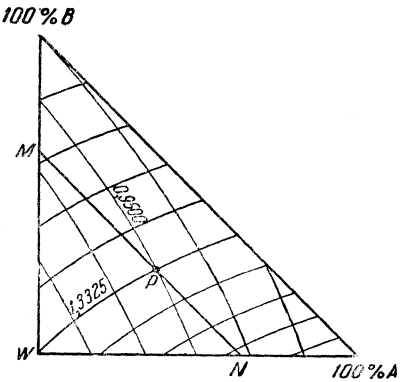


Рис. 130.

$BWA$ — прямоугольный треугольник, в котором $BW = WA$. Пусть точка $W$ представляет чистую воду, точка $B$ — чистое растворенное вещество B, точка $A$ — чистое растворенное вещество A. Точки на линии $WB$ показывают смеси воды и вещества B, точки на линии $WA$ соответствуют смесям воды и вещества A. Каждая точка внутри треугольника представляет определенную смесь воды, B и A, состав которой легко найти графическим методом. Пусть $P$ будет такая точка; соответствующая ей смесь содержит $MB\% = NA\%$ воды и $(100—MB)\% = (100—NA)\%$ обоих веществ B + A. Содержание вещества B в смеси относится к содержанию вещества A, как $PN : PM$. Значения двух неспецифических физических свойств, например плотности и показателя преломления, для большого числа смесей различного состава находят экспериментально и наносят их на график. Кривые линии на рис. 130 показывают состав смесей, имеющих одинаковую плотность, и состав смесей, имеющих одинаковый показатель преломления. Имея такой график, мы можем определить состав неизвестной смеси. Предположим, что плотность этой смеси равна 0,9500 при 25°; тогда состав ее должен соответствовать одной из точек, лежащих на кривой, отмеченной числом 0,9500. Если показатель преломления этой смеси равен 1,3325, то состав ее должен выражаться одной из точек кривой, отмеченной числом 1,3325. Очевидно, точка пересечения обеих кривых, точка $P$, и будет выражать состав неизвестной смеси. Обычно вычерчивают не всю диаграмму $BWA$, а только маленькую ее часть в большом масштабе, чтобы интерполяция, если ее придется производить, приводила к более точным результатам. Теоретически можно было бы производить такой же физико-химический анализ и в случае трех растворенных веществ в растворе. Для этого надо измерить три свойства. Однако в этом случае раствор становится менее простым и, кроме того, малень-

кие ошибки при определении физических свойств раствора сильно отражаются на получаемых результатах.

Мы опишем дальше кратко некоторые из физико-химических методов анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

Численные значения различных свойств чистых веществ и смесей учащиеся найдут в подробных таблицах, имеющихся в следующих справочниках:

International Critical Tables of Numerical Data, 7 томов и указатель. Издание National Research Council, N. Y. 1926—1933.

Landolt-Börnstein-Roth, Physikalisch chemische Tabellen (изд. Roth, Scheel); имеются дополнительные тома, Berlin 1923.

Tables annuelles de constantes et données numériques, Paris.

Handbook of Chemistry and Physics; Chemical, Clevenland (Ohio) 1943.

Lange's Handbook of Chemistry, Ohio 1941.

*Справочник физико-химических величин, т. I—X, М. 1928.*

Выполнение физико-химических определений описано в следующих руководствах:

Reilly J., Rae W. Physico-Chemical Methods, 3d ed., 2 vols, London 1940.

Оствальд-Лютер-Друкер, Физико-химические измерения. 2 тома, М.-Л. 1935.

### Плотность

Измерения плотности широко применяются для определения состава бинарных смесей. Плотность определяют пикнометром или гидростатически (весы Мора-Вестфаля, гидрометры, ареометры).

Одним из важнейших случаев применения измерения плотности является определение процентного содержания спирта в его водных растворах.

### Показатель преломления

Показатель преломления, подобно плотности, является неспецифическим свойством вещества. Обычно определение показателя преломления производится в рефрактометре Аббе (универсальном) или в иммерсионном рефрактометре. Для определения показателя преломления сильно разбавленных растворов и для точного определения разности показателей преломления двух растворов, имеющих очень близкий состав, применяют интерферометр.

Последним прибором пользуются также в газовом анализе.

### Электропроводность

Вода — плохой проводник электричества: удельная электропроводность чистейшей воды при 25° равна $0{,}4 \cdot 10^{-7}$

обратных омов. Слабые и сильные электролиты, растворяясь в воде, увеличивают ее электропроводность, но при добавлении сильных электролитов электропроводность возрастает не пропорционально концентрации. По электропроводности можно определять концентрации как очень разбавленных, так и более концентрированных растворов. Электропроводность сильно возрастает с повышением температуры (приблизительно на 2% с повышением температуры на 1°) и потому при точных измерениях надо контролировать температуру с точностью до 0,01°.

Метод определения электропроводности (кондуктометрический метод) иногда применяют для определения следов воды в органических растворителях, особенно в спиртах. Электропроводность кислоты в этиловом спирте сильно повышается при добавлении малых количеств воды. Если электропроводность определенной концентрации раствора кислоты в спирте определена при различных содержаниях воды, то, растворив кислоту в анализируемом спирте так, чтобы получить такую же ее концентрацию, и определив электропроводность этого полученного раствора, можно легко найти содержание воды в этом спирте [1].

## Полярография (вольтамперометрия)

Принцип полярографического метода анализа описан в разделе «Амперометрическое титрование». Метод электролиза с капельным ртутным электродом нашел широкое применение в неорганическом анализе. Подвергающиеся электролизу вещества характеризуются их «потенциалами полуволны», а концентрации этих веществ находятся по величине «диффузионного тока». Если анализируют смесь электровосстанавливаемых веществ, то концентрацию каждого находят по соответствующему диффузионному току.

Теория и практика полярографии и вольтамперометрии подробно изложены в недавно вышедшей монографии [2].

## Диэлектрическая постоянная

Измерение диэлектрической постоянной может иметь значение для анализа смесей двух жидкостей, не являющихся электролитами. Ряд интересных примеров приводится Эбертом [3], который применял этот метод также для определения воды в сильно гигроскопичных твердых веществах.

---

[1] H. Britton, Conductometric Analysis; Principles, Technique Application, London 1934; K. Sander'a, Die Physikalische Methoden der Analytischen Chemie, 1935, 1937, 1939.

Кондуктометрическое определение воды в спирте см.: H. Goldschmidt, F. Aas, Z. physik Ch. **112**, 423 (1924); в этой статье даны литературные ссылки. О кондуктометрическом титровании см. на стр. 529.

[2] И. Кольтгоф, Дж. Лингайн, Полярография, М. 1948.

[3] L. Ebert, Z. angew. Ch. **47**, 305 (1934); см. также: P. Cohen Henriquez, Rec. trav. ch. **54**. 327 (1935).

### Термометрические методы

Иногда можно определить компонент смеси по повышению температуры последней, которое происходит при добавлении к ней подходящего реактива. В неорганическом анализе такие методы редко применяются (см. главу о физико-химических методах конечной точки титрования, стр. 521).

### Хронометрические методы

Существует ряд методов, в которых измеряется время, требуемое для появления осадка или окрашивания после добавления соответствующего реактива.

По этому времени вычисляют концентрацию определяемого вещества в растворе. Такой метод был, например, предложен для определения малых количеств сульфатов в воде. Время, требуемое для появления осадка после добавления раствора соли бария, возрастает с понижением концентрации ионов $SO_4^{2-}$ в растворе. Хронометрические методы не очень точны. Кроме того, время, необходимое для образования видимого осадка, зависит от многих факторов. На результатах анализа особенно отражается присутствие посторонних веществ.

## Поляриметрия

Органические вещества, молекулы которых содержат асимметричный атом углерода, вращают плоскость поляризованного света и называются оптически активными. Соединения асимметричных атомов других четырехвалентных элементов: олова, серы, селена, кремния и пятивалентного азота также оптически активны. Угол вращения плоскости поляризованного света при действии раствора оптически активного вещества определяется особым прибором — поляриметром.

Существует следующее отношение:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{a}{lc},$$

где $a$ — наблюдаемый угол вращения в градусах, $l$ — длина трубки в дециметрах, $c$ — концентрация, выраженная в граммах на 1 *мл* раствора, $[\alpha]_D^t$ — удельное вращение плоскости поляризации для натриевого ($D$) света при температуре $t$; эта величина равна $a$, когда $l$ и $c$ равны 1. Удельное вращение не является абсолютной константой; оно зависит от присутствия других веществ и их концентрации, от температуры и от характера применяемого света. Поляриметрический метод применяется, главным образом, в органическом анализе, особенно при анализе сахаров, эфирных масел и алкалоидов [1]. В неорганическом анализе поляриметрия редко применяется. Однако некоторые неорганические соединения можно определять поляриметрически, так как они образуют комплексы с оптически активными молекулами, которые вращают плоскость поляризации на угол, сильно отличаю-

[1] C. Browne, F. Zerdan, Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis, N. J. 1941.

щийся от угла вращения этой плоскости, производимого самими активными молекулами (например молибдат с винной кислотой и тартратами).

В то время как оптическое вращение показывает относительно небольшое число веществ, магнитное вращение плоскости поляризованного света проявляют все прозрачные вещества, твердые, жидкие или газообразные. Измерение магнитного вращения, играющее большую роль в научных исследованиях, не нашло еще применения в аналитической работе.

### Поверхностное натяжение

Растворенные вещества изменяют поверхностное натяжение растворителя. Большинство неорганических веществ, растворяясь в воде, увеличивает поверхностное натяжение последней, но действие их слишком незначительно, чтобы его можно было использовать в аналитических целях. Многие органические вещества сильно понижают поверхностное натяжение воды, особенно в относительно разбавленных растворах; такие вещества называются капиллярно-активными.

Определяя поверхностное натяжение раствора подобного вещества в воде, можно найти его концентрацию[1].

### Вязкость и текучесть

Внутреннее трение молекул жидкости называется ее вязкостью. Такие подвижные жидкости, как эфир, имеют относительно малую вязкость; сиропообразные жидкости, как, например, глицерин или концентрированный раствор сахара, имеют большую вязкость. Хотя вязкость воды и изменяется при растворении в ней различных веществ, все же определением вязкости не пользуются в количественном неорганическом анализе. Такие определения имеют очень большое значение в органическом анализе, особенно при оценке смазочных масел.

Измерения вязкости, обычно, производятся определением скорости, с которой струя жидкости проходит через капиллярную трубку или узкое отверстие при определенных условиях. Применяющийся для этой цели прибор носит название вискозиметра[2].

### Взаимная смешиваемость жидкостей

Если две жидкости только частично растворимы друг в друге, то при смешивании они разделяются на два слоя. Увеличение температуры обычно приводит к увеличению взаимной растворимости, и часто имеется температура, при которой обе жидкости начинают смешиваться друг с другом в любых отношениях. Эта температура называется критической температурой растворимости.

Две жидкости, смешивающиеся при комнатной температуре в любых отношениях, можно иногда разделить на две фазы добавлением третьего вещества. Спирт и лигроин, например, полностью смешиваются друг с другом. При добавлении к такой смеси воды раствор становится мутным и разделяется на два слоя.

При нагревании этой смеси в закрытой пробирке она при некоторой температуре снова становится однородной. Эту температуру лучше определять «сверху», т. е. сначала нагреть смесь выше этой температуры, а затем дать ей медленно охлаждаться при перемешивании, пока не появится муть, указываю-

[1] H. Freundlich, Kapillarchemie, 3-te Auf., Leipzig 1932.
[2] Е. Гатчек, Вязкость жидкостей, М. 1935.

щая на образование двух фаз. Отмечается температура, при которой начинается помутнение.

Определение критической температуры растворимости имеет очень большое значение при исследовании содержания воды в различных органических растворителях (например, в спиртах; число Кримсера[1]). Метод может дать очень точные результаты.

### Понижение точки замерзания, повышение точки кипения, осмотическое давление, упругость пара

Все эти свойства мало используются в аналитической работе, но в отдельных случаях они нашли себе применение, например при исследовании молока на содержание в нем воды криоскопическим методом.

### Радиоактивные определения

Количества радиоактивных элементов, присутствующих в пробе, обычно бывают настолько незначительными, что определение их химическими методами невозможно. Даже если бы химическое определение и было возможно, оно часто оказалось бы все же неприменимым ввиду присутствия в пробе нерадиоактивных изотопов. Для определения радиоактивных элементов измеряют электроскопом их $\alpha$-, $\beta$- или $\gamma$-излучения. Электроскопы для $\gamma$-лучей могут служить для определения радия в таких незначительных количествах, как $10^{-10}$ *г*. Меньшие количества, например в горных породах, могут быть более точно определены методом измерения эманации. Тот же метод применяют для косвенного определения урана в горных породах, основываясь на том, что между содержаниями урана и радия в породе имеется постоянное отношение. Электроскопы для $\alpha$-лучей служат для определения тория B, тория C и полония. Приборы, служащие для измерения $\beta$-лучей, применяются при анализе препаратов, содержащих уран X, радий D и радий E. Эти же приборы могут служить и для определения тория B и тория C.

## Колориметрия, спектрофотометрия

Определения, основанные на измерении количества света, поглощаемого раствором, были рассмотрены нами в главе о колориметрии. При пользовании монохроматическим светом, видимым, ультрафиолетовым или инфракрасным этот метод становится чрезвычайно специфичным (спектрофотометрический анализ).

Литературу см. в гл. XLI (стр. 663).

## Турбидиметрия, нефелометрия

Уэльс[2], написавший прекрасную статью о «Современном состоянии методов измерения мутности», утверждает следующее: «Все попытки разрешить проблему дисперсных систем потерпели неудачу вследствие чрезвычайной сложности этого явления. Были изобретены и имеются в продаже различные диафанометры, нефелометры, турбидиметры, тиндалеметры, диспер-

[1] L. Crismer; Bull. Soc. ch. Belg. **18**, 4 (1904); L. Bronckere A. Gillet, ibid. **44**, 473 (1936).

[2] P. Wells, Ch. Rev. **3**, 331 (1927).

зиметры, опасиметры, но ни один из этих приборов не принят еще в качестве стандартного прибора для лабораторий. Измерение видимой мутности растворов пока еще производится неудовлетворительно, но перспективы в этом отношении более многообещающи, чем это может показаться. Когда ограничения таких оптических методов будут поняты, будут правильно оценены и их действительные возможности».

Свет, прошедший сквозь мутную среду, имеет меньшую интенсивность, чем первоначально, до проникновения в эту среду.

Понижение интенсивности вызывается:

а) *Поглощением* (селективной абсорбцией). Световые волны, проникая в частицы суспензии, превращаются в тепло. Суспензия окрашивается, если волны видимого спектра различной длины поглощаются не одинаково.

б) *Излучением*. Частицы отражают и преломляют лучи в различных направлениях [1].

Концентрацию суспензии можно определить:

1. Измеряя количество прошедшего сквозь суспензию света. Это может быть сделано подходящим колориметром или спектрофотометром. Таким путем определяется диффузионная плотность суспензии, и соответствующий прибор носит название турбидиметра. Вследствие вторичных явлений закон Бера, справедливый для молекулярного поглощения (закон разбавления $l \cdot c =$ константа, см. стр. 665), для суспензий может применяться только для очень тонких слоев или при очень больших разбавлениях.

2. Измеряя интенсивность рассеянного света (явление Тиндаля), т. е. отношение интенсивности рассеянного света к интенсивности падающего света. Приборы, в которых отношение Тиндаля измеряют непосредственно, называются тиндалеметрами. Если же пробу сравнивают с определенным стандартом известной концентрации (дисперсности), то соответствующие приборы называют нефелометрами. Эти приборы применяют в аналитической работе, особенно для измерения концентраций очень разбавленных суспензий; для более концентрированных суспензий следует применять турбидиметры.

**Принцип нефелометра.** На два сосуда, содержащих в себе суспензии, падает под прямым углом однородный и постоянный свет. Сосуды эти подобны стаканчикам колориметра (стр. 121), но дно каждого сделано из черного стекла, приплавленного к бесцветным и прозрачным стенкам. Глубина слоя в сосуде, в котором происходит рассеяние света частицами суспензии, устанавливается при помощи погружающихся призм из черного стекла. Дно каждой призмы образует вплавленное в нее оптически-плоское стекло. В остальном этот прибор совершенно по-

[1] Теоретическое исследование поведения различных сред, рассеивающих свет, см.: F. Renwick, B. Storr, Photogr. J. 58, 121 (1918).

добен колориметру[1]. Нефелометрическое определение производят следующим образом. Сначала оба сосуда наполняют стандартной суспензией определяемого вещества. Призму в одном из сосудов устанавливают точно на каком-нибудь делении, например 20,0 или 30,0, и в дальнейшем не меняют ее положения. В другом сосуде передвигают призму, пока не будет достигнута одинаковая интенсивность света в обоих сосудах, и записывают отсчет на шкале. Уравновешивание повторяют (всего 5 или 10 раз), подходя к состоянию оптического равновесия то сверху, то снизу, записывают все отсчеты и выводят из них среднее. Затем выливают жидкость из второго сосуда и наполняют этот сосуд стандартной суспензией, концентрация которой в 2 раза меньше концентрации первой суспензии. Положение призмы в первом сосуде оставляют без изменения. Если суспензии подчиняются закону Бера, то показания шкалы в этом разбавленном вдвое растворе будут в два раза больше, чем при первом сравнении. Действительные положения призмы при многократных ее установках записывают и снова выводят среднее. Так, изменяя концентрации стандартной суспензии во втором сосуде, получают калибрационную кривую. Это будет кривая, а не прямая линия, так как в широких пределах концентраций или толщины слоев суспензии не подчиняются закону Бера. Для практических целей можно принять, что суспензии следуют закону Бера, если концентрация одной суспензии не превышает концентрацию другой больше чем на 25%. Поэтому, если концентрация анализируемой суспензии приблизительно известна, приготовляют в точно таких же условиях стандартную суспензию почти такой же концентрации (отклонение не больше, чем на 25%). Сначала оба сосуда наполняют этой стандартной суспензией, одну призму устанавливают на определенном делении, а вторую призму передвигают до получения одинаковой освещенности. Если прибор оптически совершенен, обе призмы должны быть на одной высоте. В действительности это наблюдается очень редко. Записав ряд показаний второй шкалы и вычислив из них среднее, заменяют во втором сосуде стандартную суспензию анализируемой суспензией и снова передвигают вторую призму, пока не будет достигнуто равновесие. Производя несколько наблюдений, вычисляют среднее между сделанными отсчетами. По найденным двум средним (со стандартной и анализируемой суспензиями во втором сосуде) вычисляют концентрацию анализируемой суспензии. Таким способом устраняются ошибки, связанные с оптическим несовершенством прибора.

Работа с нефелометром требует большого опыта. В наиболее благоприятных условиях можно добиться относительной точности в 2%. Особенно трудно получить такую точность при работе

[1] Подробное описание различных видов нефелометров имеется в книге Д. Иоу, Фотометрический химический анализ, т. II, Нефелометрия, М. 1936.

с осадками малого молекулярного веса, так как воспроизводимость таких суспензий обычно очень мала. *Вообще воспроизводимость суспензии является одним из важнейших условий для точной нефелометрической работы.*

Теория рассеяния света очень малыми частицами была дана Релеем в 1871 г.[1]. Интенсивность $I_s$ света, рассеиваемого $N$ частицами, каждая из которых имеет объем $v$, при интенсивности падающего света, равной $I_0$, и длине волны $\lambda$ будет равна:

$$I_s = I_0 \left[ \frac{(n'^2 - n^2) N v^2}{n^2 \lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right].$$

В этой формуле $n$ — показатель преломления среды, $n'$ — показатель преломления суспендированных частиц. Предполагается, что частицы находятся в очень малом объеме и потому расстояние $r$ и угол $\beta$ между падающим лучом и лучом, отклоненным частицей, одинаково для всех частиц. Если частицы не малы по сравнению с длиной световой волны, то нужно ввести в эту формулу члены высшего порядка, от чего формула очень усложняется. В формуле Релея не учитывается вторичное отражение. Если среда густо заполнена частицами, то этот фактор может получить первостепенное значение и привести к отклонению от закона Бера.

Наиболее характерно в формуле Релея присутствие множителя $\frac{1}{\lambda^4}$, указывающего, что количество рассеиваемого света быстро возрастает с уменьшением длины волны. Если суспензия освещается белым светом, то рассеянный свет получается значительно более голубым, чем падающий свет, а в проходящем свете, наоборот, будет меньше голубых лучей и больше красных (турбидиметрия). Как показывают многочисленные последующие исследования, формула Релея далеко не полно выражает интенсивность рассеянного света. Теория Релея предполагает, что все частицы — диэлектрики и потому эту теорию нельзя приложить к золям металлов. Соответствующая теория для частиц, являющихся совершенными проводниками, была разработана Томсоном[2]. Максвелл-Гарнет[3] и Ми[4] распространили эту теорию на случаи более крупных частиц и несовершенных проводников[5].

С точки зрения аналитика важно, что по уравнению Релея количество рассеянного света возрастает с увеличением размеров частиц при том же общем количестве суспендированного вещества.

---

[1] J. Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. **41**, 107 (1871).

[2] J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism, p. 437, Oxford 1893.

[3] J. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. **203**, 385 (1904); **205**, 237 (1906).

[4] G. Mie, Ann. Physik **25**, 377 (1908).

[5] См. также N. Pihlblad, Z. physik. Ch. **92**, 471 (1917); T. Teorell, Kolloid-Z. **53**, 322 (1930); **54**, 58, 150 (1931).

Для суспензий $BaSO_4$ в глицерине найден[1] максимум явления Тиндаля при размерах частиц в 0,84 μ.

Когда две суспензии одного и того же вещества, содержащие одинаковые количества этого вещества, сравниваются в нефелометре, то показания прибора совпадут только, если размеры частиц в этих суспензиях одинаковы. При неодинаковых размерах частиц суспензия с более крупными частицами покажет более сильное рассеяние света. Получение верных результатов в нефелометрии (а также и турбидиметрии) зависит, следовательно, не только от применяемого прибора, но в равной мере и от правильного метода получения осадка[2]. Осаждение надо проводить так, чтобы данное весовое количество определяемого вещества всегда давало осадок с одинаковыми оптическими свойствами. Гиббард указывает, что, изменяя концентрации и метод смешения реактивов, можно получить осадок $BaSO_4$ в одном случае в два или три раза менее прозрачный, чем в другом, при том же общем количестве $BaSO_4$.

Следующие факторы имеют большое значение в нефелометрических определениях:

1. Концентрации обоих ионов, образующих осадок.
2. Отношение между концентрациями смешиваемых растворов.
3. Способ смешения (т. е. приливается ли раствор А к раствору В или, наоборот, раствор В к раствору А).
4. Скорость смешения.
5. Время, требуемое для получения максимального рассеяния света (или мутности).
6. Стабильность дисперсии.
7. Температура.
8. Присутствие других электролитов.
9. Присутствие неэлектролитов. Растворимость большинства неорганических осадков понижается при добавлении органических растворителей, не смешивающихся с водой. Так как степень пересыщения при этом повышается, то увеличивается число образующихся частиц, а размеры частиц уменьшаются. Поэтому рассеяние и поглощение света частицами в присутствии органических растворителей понижаются. С другой стороны, эти растворители увеличивают устойчивость суспензий.
10. Если суспензии оседают слишком быстро, часто можно получить более устойчивые суспензии, производя осаждение в присутствии защитных коллоидов. Размеры частиц, выделенных в присутствии такого коллоида, будут совсем иными, чем при отсутствии последнего.

В заключение упомянем, что измерение мутности иногда производят следующим образом: определяется толщина слоя, под которым перестает быть видимым некоторое изображение. Это очень простой, но не очень точный метод.

---

[1] H. Bechhold, F. Hebler. Kolloid-Z. **31**, 70 (1922).
[2] P. Hibbard, J. Ind. Eng. Ch. **16**. 804 (1924).

ЛИТЕРАТУРА

Важнейшую литературу по данному вопросу см.:
*Теория*
Wells Chem. Rew. **3**, 331 (1927).
*Практика нефелометрического анализа и пробы*
Иоу Д., Фотометрический химический анализ, т. II — Нефелометрия, М. 1936.
* Гедройц К., Химический анализ почвы, стр. 381—390, изд. 3-е, М. 1932.*

## Количественная спектроскопия

**Спектрография.** Спектроскопия основана на исследовании спектров испускания (эмиссии), которые образуют различные вещества при нагревании их в пламени горелки, электрической дуги, искры и т. д. Разлагая излучаемый свет в спектроскопе, получают линейный спектр, состоящий из ряда линий, отмечающих длины волн, характерные для каждого элемента.

Спектроскопический метод давно уже применяется для качественного открытия различных элементов (Бунзен, Кирхгоф). Применение спектроскопа для количественного анализа было введено впервые Локиером [1] и Гартли [2] и затем было значительно усовершенствовано. Разные линии одного и того же элемента обладают различной интенсивностью, вообще же интенсивность каждой данной линии пропорциональна концентрации элемента в растворе. При разбавлении раствора постепенно исчезают более слабые линии и при некоторой концентрации остаются только наиболее яркие линии (raies ultimes, как их называет Грамон) [3]. Фотографируя спектр при различных разбавлениях пробы и наблюдая, какие линии остаются, можно приблизительно определить концентрацию элемента в растворе. Чтобы устранить различия, связанные с изменением условий фотографирования, спектр анализируемой пробы фотографируют на одной пластинке вместе с серией стандартных проб.

Более точный метод состоит в определении интенсивности определенной линии спектра фотографическим методом и сравнении ее с близкой к ней линией другого элемента, находящегося в растворе в постоянной концентрации. Это — «метод внутреннего стандарта» [4,5].

Разные авторы [6,7] применили вращающийся логарифмический сектор перед спектроскопом. Благодаря этому сектору длина спектральной линии становится пропорциональной концентрации элемента.

---

[1] L. Lockyer, Phil. Trans. **164**, 749 (1874).
[2] W. Hartley, Phil. Trans. **175**, II, 49, 325 (1884).
[3] A. Gramont, Ann. Ch. Phys. (8), **17**, 437 (1909); Ann. chim. **3**, 269 (1915).
[4] W. Gerlach, Z. anorg. allgem. Ch. **142**, 383 (1925).
[5] E. Schweitzer, Z. anorg. allgem. Ch. **164**, 127 (1927).
[6] G. Scheibe, A. Neuhäusser, Z. angew. Ch. **41**, 1218 (1928).
[7] F. Twyman, C. Hitchen, Proc. Royal Soc. A. **133**, 72 (1931).

Для применения количественной спектроскопии требуется большой опыт, но для определения следов некоторых примесей в сплавах были разработаны более простые методы массового анализа. Главные преимущества спектроскопического метода следующие: 1) метод этот специфичен, хотя некоторые затруднения возникают, когда линия другого элемента, присутствующего в пробе, частично покрывает линию определяемого элемента; 2) метод этот быстрый и 3) метод дает возможность количественно определять следы различных элементов в пробах, особенно в сплавах, без какой-либо предварительной обработки. Кроме того, мы получаем постоянную и объективную запись на фотографической пластинке.

Спектрографически можно в металлическом олове непосредственно определить следующие примеси:

$$Cu — 0{,}1\%;\quad Pb — 0{,}1\%;\quad Fe — 0{,}005\%;$$
$$Zn — 0{,}001\%;\quad Ni — 0{,}001\%\ ^{1}.$$

Определенным недостатком спектрографического метода является меньшая точность его по сравнению с весовыми, объемными и колориметрическими методами. При работе с наиболее совершенными приборами достигается точность в 5%, обычно же она менее 10%. Следует, конечно, при этом учитывать, что спектрографический метод применяется, главным образом, для определения следов примесей в сплавах и других материалах, когда другие методы не удаются или приводят к менее точным результатам, чем обычно. К недостаткам метода следует отнести и то, что интенсивности линий спектра иногда зависят от присутствия других элементов. При пользовании спектром пламени интенсивность спектральных линий может зависеть от присутствующего аниона, так как последний определяет летучесть соединения. По спектрографии имеется обширная литература.

### Микроскопические методы

Микроскопические методы — это методы анализа с помощью микроскопа. Эти методы могут иногда применяться, когда все другие методы не дают удовлетворительных результатов; особенно они ценны при количественном анализе сложных гетерогенных смесей, которые трудно анализировать обычными химическими методами. Для определения относительного содержания компонентов какой-либо смеси, имеющей вид порошка, можно подсчитать под микроскопом число частиц каждого из этих компонентов. Получив таким образом по числу частиц процентное содержание каждого компонента, можно пересчитать эти цифры на весовые проценты, если известна плотность каждого компонента. При этом можно учесть и различные размеры час-

[1] См., например; W. Meggers, C. Kiess, F. Stimson. Bur. of Standards, Sci. Paper N 444 (1922).

тиц, если они не одинаковы. Такой метод анализа не приводит к очень точным результатам. Но нередко бывает, что никаким другим методом анализ сделать нельзя. Кроме того, описанный микроскопический метод занимает не очень много времени. Аналогично можно определить процент различных компонентов и в плотном материале (не порошке), например в горной породе, руде или сплаве. Для этого надо приготовить срез этого материала и измерить под микроскопом площади, занимаемые отдельными компонентами.

При помощи микроскопа можно также косвенно взвесить очень малые массы, выходящие за пределы чувствительности микровесов. Так, например, определяют вес маленьких корольков золота, платины, ртути и т. п., определив их диаметры под микроскопом [1]. Даже анализ очень малых количеств газа, имеющего вид сферических пузырьков, можно построить на этом принципе [2].

## ЛИТЕРАТУРА

Герлях В., Герлях В., Спектрохимический эмиссионный анализ, Л. 1936.

Dankworth P., Lumineszenz-Analyse, Leipzig 1922.

* Шейбе Г., Химический спектральный анализ, Л. 1938. В. Кондратьев, Спектры молекул и атомов, М. 1946.*

[1] G. Lunde, Mikroch., 5, 16, 102 (1917).

[2] A. Krogh, A. Abderhalden's Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden, Bd, VIII, S. 495, Berlin 1915.

# АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## ГЛАВА XLIII

## АНАЛИЗ ЛАТУНИ

Латунь, один из важнейших сплавов цветных металлов, является в основном сплавом меди с цинком. Кроме того, латунь содержит обычно небольшие количества олова, свинца и железа. Иногда в латуни содержатся очень малые количества других элементов.

Большей частью процентное содержание важнейших составных частей латуни находится в следующих пределах:

| Cu | Zn | Sn | Pb | Fe |
|---|---|---|---|---|
| 50—90 | 20—40 | 0—6 | 0—2 | 0—3 |

### Общий обзор хода анализа

Обычно весь анализ (определение меди, цинка, олова, свинца и железа) производят из одной навески. Сплав сначала обрабатывают азотной кислотой; медь, цинк и т. п. переходят в раствор, а олово осаждается в виде метаоловянной кислоты. Последнюю отфильтровывают, промывают, прокаливают до $SnO_2$ и взвешивают. Фильтрат после отделения метаоловянной кислоты обрабатывают серной кислотой и выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты; таким образом удаляют всю азотную кислоту. Остаток обрабатывают водой. Все полученные сульфаты растворяются, за исключением $PbSO_4$, который отфильтровывают, прокаливают при низкой температуре и взвешивают. Фильтрат после отделения сульфата свинца подвергают электролизу; медь выделяется на катоде, железо и цинк остаются в растворе. Медь от остальных металлов можно также отделить осаждением в виде роданида меди (I). Раствор, из которого выделена медь, обрабатывают бромом для окисления железа до трехвалентного и отделяют железо от цинка двукратным осаждением его аммиаком. Осадок водной окиси железа прокаливают до окиси железа и взвешивают.

Наконец, осаждают цинк в виде фосфата цинка и аммония, прокаливают осадок до пирофосфата цинка и взвешивают последний.

* Полный анализ латуни из одной навески можно сделать с большой точностью только в редких случаях. Определение компонентов, входящих в состав латуни в очень малых количествах, требует больших навесок. С другой стороны, определение основных составных частей латуни удобнее производить из малых навесок. Кроме того, наиболее точные методы определения некоторых компонентов латуни связаны частичными потерями других ее составных частей и, следовательно, исключают возможность определения последних из той же навески.

Метод, предлагаемый авторами, в основном правильный, имеет все же недостатки, которые мы отметим дальше, в разделах, посвященных определению отдельных элементов. Здесь же укажем важнейший из возможных источников ошибок. Отделение олова в виде метаоловянной кислоты обработкой сплава $HNO_3$ при малых количествах олова удается с большим трудом, а при одновременном присутствии больших количеств железа совсем не удается. Опыты Шубина [1] показали, что при содержании железа в количестве 1—2% (т. е. как раз в тех пределах, какие указаны выше Кольтгофом и Сендэлом всё (или почти всё) олово (даже при наличии 1—2% его) остается в растворе. Очень часто при обработке латуни азотной кислотой получается совершенно прозрачный раствор и создается впечатление, что олова в сплаве нет, но в действительности оно присутствует. При меньшем содержании железа, например 0,5% (и 1—2% олова), все же олово частично удерживается в растворе, причем прием, предложенный авторами (выпаривание почти досуха и длительное нагревание полученной сиропообразной жидкости) мало помогает: часть олова все же остается в растворе. Поэтому как американские, так и наши общесоюзные стандарты допускают выделение олова в виде метаоловянной кислоты только при содержании железа, не превышающем 0,25%; так как в производстве очень часто применяют латуни с бо́льшим содержанием железа, то ясно, что метод этот нельзя применить к любому образцу латуни.

Если примерный состав латуни заранее не известен, то лучше этим методом не пользоваться. В таких случаях можно рекомендовать выделение олова аммиаком вместе с железом. При отношении Fe : Sn в растворе, равном 1 или более, олово выделяется полностью и получается осадок, который легко отфильтровать и промыть. Латунь растворяют в царской водке, добавляют немного железа в виде раствора его соли, осаждают железо и олово аммиаком, фильтруют, промывают осадок горячей водой и растворяют его в соляной кислоте. Осадок легко растворяется.

В полученном растворе восстанавливают олово металлами (свинцом, никелем или железом) в токе $CO_2$ и титруют двухвалентное олово иодом (стр. 656) *.

[1] * Зав. Лаб., 25 (1933).*

При обработке сплава, содержащего олово, $HNO_3$ образуется осадок водной окиси олова (IV), формулу которой для простоты можно написать в виде $H_2SnO_3$ (метаоловянная кислота):

$$3Sn + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 3H_2SnO_3 + 4NO.$$

Если раствор не содержит других кислот, помимо $HNO_3$, то выделение олова происходит количественно [1]. В выпаривании досуха нет необходимости, надо только, чтобы раствор был горячим и чтобы фильтрование производилось через достаточно большой промежуток времени (в противоположность поведению водной кремнекислоты, стр. 416). Выпаривания следует избегать еще и потому, что загрязнение осадка при этом возрастает. Водная окись олова (IV) — осадок коллоидный, обладающий сильными адсорбционными свойствами некоторых ионов. При анализе латуни возможно соосаждение вместе с метаоловянной кислотой также и меди, свинца и железа. Больше других металлов железо увлекается осадком [2]. При очень точной работе прокаленный остаток окиси олова надо исследовать на присутствие в нем примесей других металлов, как описано ниже в примечании.

Поскольку осадок является коллоидом, рекомендуется при фильтровании добавление бумажной массы. Прокаливание осадка

$$H_2SnO_3 \rightarrow SnO_2 + H_2O$$

надо производить в окислительных условиях, чтобы не произошло восстановление окиси до металла. Сжигать фильтр следует при возможно более низкой температуре и тигель ставить так, чтобы восстановительные газы пламени горелки не могли в него попасть. Для полного обезвоживания окиси олова требуется довольно высокая температура.

*Ход анализа.* Опилки или стружки латуни часто бывают загрязнены маслом. Их поэтому надо промыть на фильтровальной бумаге эфиром, бензином или каким-либо другим органическим растворителем и затем высушить, для чего опилки переносят на часовое стекло и оставляют короткое время на воздухе.

Около 1 *г* латуни, очищенной от масла, переносят в маленький стакан, прибавляют осторожно смесь 15 *мл* концентрированной азотной кислоты и 10 *мл* воды (*стакан должен быть покрыт часовым стеклом, кислоту прибавляют из пипетки, подводя конец последней под часовое стекло у носика стакана *). После растворения металла выпаривают раствор (* предварительно сняв со стакана часовое стекло и обмыв его над стаканом водой *) при 80—100° до объема в 5—10 *мл*, но не досуха. Это выпаривание должно продолжаться не менее 1 часа, только тогда можно быть уверенным в количественном отделении

[1] * См. выше, дополнение редактора *.

[2] Willard, Furman, ElementaryQuantitative Analysis.

олова [1]. Если выделился большой осадок, примешивают к нему немного беззольной бумажной массы (стр. 197). Фильтруют раствор горячим через плотный фильтр, собирая фильтрат в маленький стакан. Если фильтрат получится мутным, повторяют фильтрование и, если все еще осадок будет проходить сквозь фильтр, добавляют больше бумажной массы.

Осадок на фильтре промывают по крайней мере 10 раз горячей разбавленной (1 : 20) $HNO_3$, затем переносят фильтр с осадком во взвешенный предварительно фарфоровый тигель, высушивают фильтр, озоляют его при возможно более низкой температуре и прокаливают тигель с осадком в течение получаса на горелке Мекера при хорошем доступе воздуха или в муфельной печи при 1100°. Пламя горелки не должно охватывать весь тигель; тигель должен быть в наклонном положении (лучше всего вставлять его в отверстие, проделанное в листе асбестового картона) и не покрытым крышкой. Прокаливание повторяют несколько раз до постоянного веса. Прокаленный остаток в тигле может иметь коричневый оттенок вследствие присутствия в нем $Fe_2O_3$; он не должен быть темносерым, так как такой цвет указывает на присутствие в остатке заметных количеств CuO, т. е. на недостаточное промывание осадка метаоловянной кислоты. По увеличению в весе тигля рассчитывают процентное содержание олова в пробе.

Примечание. При определении олова описанным выше методом получают несколько повышенные результаты вследствие присутствия в прокаленном остатке небольших количеств Fe, Cu, Zn и возможно Pb.

Вес этих примесей может быть определен следующим образом [2].

Смешивают остаток с пятнадцатикратным количеством иодида аммония и нагревают в муфельной печи при 425—475° до исчезновения выделения паров (около 15 мин.). Sn, таким образом, отгоняется в виде $SnJ_4$, но другие металлы остаются. Охлаждают, прибавляют к остатку 2 *мл* $HNO_3$, выпаривают досуха, прокаливают до темнокрасного каления, снова охлаждают и взвешивают. Найденный вес вычитают из веса нечистой двуокиси олова и находят таким образом вес чистой $SnO_2$. Если нечистая двуокись содержала сурьму, то последняя улетучится вместе с оловом, и результаты получатся повышенными.

* Прокаленный остаток $SnO_2$ при анализе латуни, т. е. сплава с относительно малым количеством олова (обычно в десятых долях процента, только в так называемой морской латуни — 1—1,5%), содержит настолько малые количества железа и меди, что ими всегда можно пренебречь. Даже при анализе оловянистых бронз, содержащих 10% и более олова, вполне можно не вводить поправки на медь и железо, захватываемые осадком метаоловянной кислоты. Примеси сурьмы и фосфора в этом осадке могут оказаться иногда довольно значительными (особенно при анализе бронз), потому что при относительно большом

[1] Если к концу этого времени осадок не выделится, то латунь не содержит заметных количеств олова (* см., однако, выше дополнение редактора о мешающем влиянии железа *).

[2] E. Caley, G. Burford, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 8, 114 (1936).

содержании олова как сурьма, так и фосфор осаждаются вместе с метаоловянной кислотой количественно. Указанным выше методом анализа прокаленного остатка определить в нем примеси сурьмы и фосфора невозможно. Их определяют специальными методами из отдельных навесок, пересчитывают на $Sb_2O_4$ и $P_2O_5$ и вычитают из веса загрязненной $SnO_2$ *.

## Свинец

Для определения свинца в латуни можно применять один из следующих двух методов.

**1. Весовое определение свинца в виде сульфата.** Растворимость $PbSO_4$ в $H_2SO_4$ соответствующей концентрации [1] настолько мала, что возможно количественное отделение свинца в виде сульфата от многих металлов, сульфаты которых растворимы, в том числе и от меди и цинка. Другие кислоты, например HCl и $HNO_3$, должны отсутствовать, так как они увеличивают растворимость $PbSO_4$. Эти кислоты улетучиваются после добавления к раствору серной кислоты и выпаривания его до появления густых паров $SO_3$.

Осадок сульфата свинца надо промыть разбавленной $H_2SO_4$, чтобы уменьшить потерю его от растворимости. Промытый осадок прокаливают в фарфоровом фильтрующем тигле (с пористым дном или тигле Гуча) при 500—600°. Осадок нельзя собирать в бумажном фильтре, так как при прокаливании его вместе с фильтром происходит частичное восстановление сульфата свинца. При температуре выше 700° $PbSO_4$ начинает разлагаться с выделением $SO_3$.

*Ход анализа.* К фильтрату после отделения олова прибавляют 4 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и выпаривают на горячей плитке до появления паров серной кислоты. Затем охлаждают, обмывают внутренние стенки стакана водой и снова выпаривают до появления паров $H_2SO_4$, чтобы таким образом полностью удалить азотную кислоту. Не следует надолго затягивать выпаривание после начала выделения паров $H_2SO_4$. По охлаждении разбавляют содержимое стакана 25 *мл* воды, нагревают почти до кипения и перемешивают, пока все соли, кроме $PbSO_4$, не перейдут в раствор. Тогда прибавляют еще 50 *мл* воды и дают постоять, изредка перемешивая раствор по крайней мере 1 час. К концу этого времени жидкость должна иметь комнатную температуру.

---

[1] Крокфорд и Браулей (H. Crockford, D. Brawley, J. Am. Ch. Soc. **56**, 2600 (1934)] приводят следующие значения растворимости $PbSO_4$ в растворах $H_2SO_4$ различной концентрации при 25° (данные приведены не полностью):

| Концентрация $H_2SO_4$, %(весов). . . . | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Растворимость $PbSO_4$ *мг*/100 *мл* раствора[4] | 0,22 | 0,20 | 0,16 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 |

При концентрации $H_2SO_4$ выше 60% растворимость $PbSO_4$ возрастает. При 20° 100 *мл* чистой воды растворяют 4,6 *мг* $PbSO_4$.

Осадок отфильтровывают через взвешенный тигель Гуча или фарфоровый фильтрующий тигель и промывают холодной разбавленной (1 : 20) $H_2SO_4$. Фильтрат с промывными водами сохраняют. Тигель с осадком прокаливают при 500—600° в муфеле или на пламени горелки до постоянного веса. При пользовании горелкой надо фильтрующий тигель вставить в обыкновенный фарфоровый тигель и нагревать последний так, чтобы дно его имело едва заметный красный цвет. Нужно следить, чтобы восстановительные газы пламени не могли попасть в тигель. По привесу тигля рассчитывают процент свинца в пробе.

* Определение свинца в виде сульфата имеет тот недостаток, что промывание осадка необходимо производить раствором $H_2SO_4$, полное отмывание которой водой или спиртом неизбежно приводит к потере части осадка вследствие его растворимости. Если же $H_2SO_4$ не отмыта, то осадок нельзя высушивать при 105—110°, а надо прокаливать при довольно высокой температуре (500—600°), как это и указано авторами. Это обстоятельство исключает применение очень удобных и доступных стеклянных фильтрующих тиглей, тигли же Гуча требуют длительной и кропотливой подготовки к анализу, а фарфоровых или кварцевых фильтрующих тиглей у нас пока еще в продаже нет. (Применяемый в некоторых лабораториях метод — фильтрования через бумажный фильтр, сжигания фильтра с осадком в обыкновенном тигле, окисления восстановившегося при этом свинца азотной кислотой, выпаривания с серной кислотой досуха и прокаливания остатка — следует оставить, так как при работе этим методом очень трудно избежать потерь). Очень точные результаты можно получить, отделяя свинец в виде сульфата, но заканчивая определение хроматным методом.

*Определение свинца в виде хромата.* а) Весовой вариант. Осадив и отфильтровав $PbSO_4$, как описано выше, промывают его разбавленной серной кислотой, затем подставляют под воронку чистый стакан и обрабатывают осадок на фильтре горячим ацетатным раствором (насыщенный раствор ацетата аммония разбавляют вдвое водой и прибавляют 30 *мл* 80%-ной уксусной кислоты на каждый литр разбавленного раствора) до полного растворения осадка. Полученный раствор разбавляют до 150 *мл*, нагревают до кипения, прибавляют 10 *мл* насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ и кипятят еще минут десять. Затем отфильтровывают осадок через стеклянный фильтрующий тигель (предварительно взвешенный), промывают водой, высушивают в сушильном шкафу при 110° и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Вес $PbCrO_4$ пересчитывают на свинец, умножая на фактор 0,641.

б) Объемный вариант. Отфильтрованный осадок $PbCrO_4$ промывают несколько раз тем раствором, какой применялся для растворения $PbSO_4$, но разбавленным в 20 раз. Затем подставляют под воронку чистую колбу и растворяют осадок на фильтре, обрабатывая его холодной хлоридной смесью. (К литру насыщенного раствора NaCl добавляют 150 *мл* дестиллирован-

ной воды и 100 *мл* концентрированной HCl.) Осадок быстро растворяется. К полученному раствору приливают 5 *мл* 25%-ного раствора KJ и выделившийся иод титруют 0,1*N* раствором $Na_2S_2O_3$ (как описано в главе об иодометрических методах анализа). 1 *мл* точно 0,1*N* раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,0069 *г* свинца.

Второй из приводимых авторами методов (см. ниже), электролитический, не имеет указанных недостатков и при определении малых количеств свинца его, в общем, следует предпочесть *.

**2. Электролитическое определение свинца в виде двуокиси.** При электролизе азотнокислого раствора, содержащего свинец, последний выделяется на аноде в виде двуокиси свинца (стр. 154). Раствор должен быть сильно подкислен $HNO_3$, иначе часть свинца может выделиться на катоде: концентрация в 10 *мл* азотной кислоты (уд. вес 1,4) на 100 *мл* раствора вполне достаточна. Из мешающих элементов Mn, Ag, Bi, Sb и Sn загрязняют осадок $PbO_2$; As, Hg и фосфаты задерживают осаждение; особенно, конечно, вредно присутствие хлоридов.

Двуокись свинца, выделенная электролизом на аноде, не имеет точно теоретического состава, — она весит больше, чем следовало бы по формуле. Если осадок высушивают при 120°, то для пересчета на свинец надо пользоваться фактором 0,864 вместо теоретического: $\frac{Pb}{PbO_2} = 0{,}8660$. Поскольку содержание свинца в латуни невелико, эта неясность в истинном значении фактора не имеет практического значения. Электролитический метод обычно менее точен, чем сульфатный метод.

*Ход анализа.* К фильтрату после отделения метаоловянной кислоты (объем его не должен превышать 100 *мл*) прибавляют по 1,5 *мл* $HNO_3$ (уд. вес 1,4) на каждые 10 *мл* раствора и кроме того 0,5 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ (чтобы осадок прочнее держался на поверхности платины). Чистый платиновый сетчатый электрод (предварительно взвешенный) присоединяют к положительному полюсу источника тока; катодом служит толстая платиновая проволока, помещенная внутри сетчатого анода. Затем подставляют под электроды стакан (емкостью 150 *мл*), содержащий анализируемый раствор, и поднимают его так, чтобы электроды доходили почти до дна стакана и чтобы анод в то же время был погружен в раствор не меньше, чем на две трети. Тогда включают ток и регулируют сопротивление так, чтобы сила тока была 1,5—2 *а*, а напряжение 2 *в* или больше. Электролиз ведут 1—$1^1/_2$ часа. Для проверки на полноту выделения к раствору приливают немного воды и наблюдают, появляется ли осадок на свежепогруженных в жидкость частях сетки или стержня анода при продолжении электролиза в течение 15 мин. Когда выделение свинца закончится, медленно опускают стакан или поднимают электроды, в то же время промывая последние струей воды из промывалки и следя при этом за тем, чтобы не было разбрызгивания анализируемого раствора. Когда электроды

будут таким образом полностью вынуты из электролитной ванны, прекращают ток. Сетчатый анод погружают сначала в стакан с чистой водой, потом в стакан с ацетоном и переносят в сушильный шкаф, нагретый до 120°. Через полчаса анод вынимают, охлаждают и взвешивают. По весу $PbO_2$ вычисляют процент свинца в пробе, пользуясь величиной 0,864 как фактором $\frac{Pb}{PbO_2}$. Очистку анода от осадка двуокиси свинца производят, как описано на стр. 441.

На катоде окажется осажденная медь. Катод поэтому погружают в электролитную ванну и оставляют, пока вся медь не перейдет в раствор. Тогда вынимают катод, обмывают его над стаканом водой и сохраняют раствор для определения в нем меди.

Примечание. Анализируемый раствор не должен содержать более 0,1 *г* свинца. При большем содержании свинца выделяющаяся на аноде двуокись его будет плохо держаться на платине и частью упадет на дно стакана. Лучше производить электролиз в течение многих часов (оставлять на ночь) при силе тока в 0,5 *а* или меньше, чем пользоваться сильным током короткое время.

## Медь

Для определения меди можно применять один из следующих двух методов.

**1. Электролитическое определение меди.** Электролитическое выделение меди было нами рассмотрено на стр. 442. Это прекрасный метод отделения меди от цинка.

*Ход анализа.* Если свинец был выделен сульфатным методом, концентрируют раствор до 100 *мл* (если это требуется), прибавляют 5 *мл* концентрированного раствора аммиака для уменьшения кислотности и 2 *мл* концентрированной $HNO_3$ для получения хорошего осадка меди. Электролиз ведут, как описано на стр. 442, следя затем, чтобы напряжение тока было ниже 2,5 *в* (при отсутствии перемешивания).

Если свинец был определен электролитически, то прежде всего надо удалить большое количество азотной кислоты, присутствующее в растворе. Для этого добавляют к раствору 3 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и выпаривают его до появления густых белых паров серной кислоты. Затем охлаждают, разбавляют водой до 75 или 100 *мл*, прибавляют 2 *мл* концентрированной $HNO_3$ и выделяют медь электролизом, как описано на стр. 442.

* Предложенные авторами методы электролитического определения меди и свинца в таком порядке, что сначала в сильно азотнокислом растворе выделяют свинец, а затем (по растворении меди с катода) в слабоазотнокислом растворе выделяют медь, как бы говорят за то, что условия выделения обоих металлов слишком сильно отличаются друг от друга, чтобы возможно было одновременное выделение и меди и свинца. С этим никак нельзя согласиться. Границы кислотности, в которых выделяется каждый из этих металлов, настолько широки, что по-

добрать условия одновременного выделения меди на катоде и свинца на аноде очень легко, особенно при анализе латуни, когда содержание свинца в пробе сравнительно невелико. Приводим ход анализа для одновременного выделения меди и свинца.

*Ход анализа.* Фильтрат после отделения метаоловянной кислоты, если отделение это производить, как описано на стр. 722, содержит достаточное количество азотной кислоты для выделения свинца при условии, что выделение это производится при нагревании и перемешивании электролита. Раствор выпаривают до 100 *мл*, нагревают до 90° и подвергают электролизу, применяя сетчатые электроды Фишера (катод и анод) и перемешивая раствор мешалкой. На время электролиза во избежание разбрызгивания стакан прикрывают двумя половинками часового стекла с отверстиями в середине для прохода электродов и мешалки. Напряжение тока должно быть около 2,5—2,7 *в* при силе тока 2—3 *а*. Свинец выделяется полностью через 15—20 мин. после начала электролиза. Тогда прибавляют к раствору (осторожно по стенке стакана) 3 *мл* разбавленной (1 : 1) $H_2SO_4$ (не останавливая мешалки) и продолжают электролиз до полного выделения меди. Проверку на полноту выделения производят, как описано выше. По окончании электролиза быстро опускают электролитную ванну и подставляют вместо нее поочередно стаканы: сначала с 1%-ным раствором $H_2SO_4$, потом с чистой водой. Затем опускают стакан, выключают ток, вынимают электроды из их гнезд, катод обмывают спиртом (или ацетоном) и высушивают при 100—105°, анод, не промывая спиртом, высушивают при более высокой температуре. Если сушат при 180°, то в качестве пересчета пользуются величиной 0,86 *.

**2. Определение меди осаждением в виде роданида меди (I).** В слабокислом растворе медь можно осадить количественно в виде CuCNS, прибавляя роданид щелочного металла в присутствии восстановителя, например $H_2SO_3$:

$$2Cu^{2+} + 2CNS^- + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2CuCNS + SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Раствор должен быть только слабокислым (так как растворимость осадка в присутствии большого количества кислоты очень велика) и в нем не должно быть окислителей, например $HNO_3$. Для количественного осаждения требуется избыток роданида, но избыток этот не должен быть слишком большим (менее 0,05*N*), иначе растворимость осадка возрастет вследствие комплексообразования [1]. Промывают осадок раствором $NH_4CNS$, содержащим немного $H_2SO_3$, а затем 20%-ным спиртом (если определение заканчивается весовым методом). CuCNS можно взвешивать после высушивания при 105—120°. При 160° и выше осадок разлагается. Можно также превращать осадок в CuO, сильно прокаливая его при достаточном доступе воздуха, или же заканчивать определение объемным путем, титруя осадок иода-

[1] I. Kolthoff, G. Meene, Z. anal. Ch. **72**, 337 (1927).

том калия при соответствующей кислотности. Мешают определению свинец, ртуть и серебро. Большинство других металлов не оказывает влияния. Большие количества аммонийных солей не желательны.

*Ход анализа.* Если определение свинца производилось электролитически, то, прежде всего, удаляют из раствора азотную кислоту. Для этого к электролиту после отделения свинца добавляют 3 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты. Остаток охлаждают, прибавляют 50 *мл* воды и перемешивают палочкой для растворения всех солей. Затем медленно приливают разбавленный раствор аммиака до появления неисчезающего осадка, указывающего на нейтрализацию кислоты, прибавляют 10 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$ (осадок должен раствориться), разбавляют до 300 *мл* водой и добавляют 25 *мл* 5%-ного раствора бисульфита аммония или натрия. Нагрев раствор почти до кипения, вливают в него медленно и при перемешивании 15 *мл* 10%-ного раствора $NH_4CNS$. Раствору с выпавшим из него осадком дают постоять при комнатной температуре 1—2 часа и затем фильтруют через фильтрующий тигель (стеклянный, Гуча, пористый, фарфоровый) и промывают осадок холодным раствором, содержащим 0,1% $NH_4CNS$ и 0,01% $NH_4HSO_3$. Десятикратного промывания достаточно. Фильтрат с промывными водами сохраняют для определения железа и цинка. Осадок в фильтрующем тигле для удаления $NH_4CNS$ промывают еще 20%-ным раствором спирта (отбрасывая промывные воды) и высушивают до постоянного веса при 105—120°. По весу осадка рассчитывают процент меди в пробе.

## Железо

Отделение железа от цинка при анализе латуни обычно производят осаждением железа аммиаком в виде гидроокиси после окисления его до трехвалентного и разрушения роданида и сульфита (если медь выделялась роданидным методом) выпариванием с $HNO_3$ и HCl. Мы отмечали уже (стр. 335), что цинк соосаждается с гидроокисью железа. Применение избытка аммиака и хлорида аммония улучшает разделение. Содержание железа в латуни обычно так мало, что достаточно одного переосаждения. Если раствор содержит алюминий, то последний большей частью выпадает в осадок вместе с железом и будет взвешен в виде $Al_2O_3$ вместе с прокаленной окисью железа, частично же алюминий останется в растворе и будет затем осажден в виде фосфата при последующем выделении цинка.

*Ход анализа.* Если выделение меди производилось электролитически, то нагревают раствор после электролиза (стр. 727) до кипения, прибавляют 2—3 *мл* воды, насыщенной бромом, и проводят осаждение железа, как указано ниже. Если медь выделялась в виде роданида, прибавляют к фильтрату после отделения меди 40 *мл* концентрированной $HNO_3$ и 20 *мл* концентрированной HCl и выпаривают, насколько можно, досуха. К остатку до-

бавляют 4 *мл* концентрированной HCl, нагревают до его растворения и разбавляют 75 *мл* воды. Если в растворе будет небольшой остаток кремнекислоты, последний отфильтровывают через маленький фильтр и промывают разбавленной (1 : 100) HCl. Остаток этот отбрасывают, а фильтрат обрабатывают следующим образом.

Раствор, содержащий железо и цинк, нагревают почти до кипения и прибавляют концентрированный раствор аммиака сначала до появления неисчезающего осадка, а затем избыток в 10 *мл*. Осадку дают собраться в хлопья, отфильтровывают его через маленький фильтр и промывают 3—4 раза разбавленным (1 : 100) раствором аммиака. Стакан, содержащий фильтрат с промывными водами, заменяют стаканом, в котором производилось осаждение, и обрабатывают осадок на фильтре 20 *мл* горячей разбавленной (1 : 3) HCl. Осадок при этом растворяется; фильтр промывают еще несколько раз горячей HCl (1 : 100) и затем водой для удаления кислоты. К полученному раствору снова добавляют раствор аммиака для выделения железа но с избытком в 5 *мл*. Осадок переносят на тот же фильтр и промывают его разбавленным (1 : 100) раствором аммиака, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, содержащий первый фильтрат. Соединенные фильтраты сохраняют для определения в них цинка. Осадок прокаливают до окиси железа (стр. 336), взвешивают и вычисляют процент железа в латуни.

* Определение железа в латуни весовым методом может часто привести к ошибке вследствие присутствия в растворе алюминия, марганца, кремнекислоты и т. п., содержавшихся в пробе или попавших в раствор из стеклянной посуды. Лучше после двукратного отделения железа от цинка, как указано выше, растворять гидроокись железа в HCl и заканчивать определение объемным путем, восстанавливая железо до двухвалентного и титруя перманганатом калия, бихроматом калия или сульфатом церия (IV) (стр. 615, 629, 633) *.

### Цинк

В соответствующих условиях цинк можно осадить количественно в виде двойной соли: фосфата цинка и аммония $ZnNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Этот осадок растворяется в кислых и щелочных растворах, но при pH от 5,5 до 7 (стр. 389) растворимость его очень мала. Осаждающим реактивом служит двузамещенный фосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$ (но не однозамещенный фосфат $NH_4H_2PO_4$):

$$Zn^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} \rightarrow ZnNH_4PO_4 + H^+.$$

Выделяющиеся ионы водорода реагируют с избытком двузамещенного фосфата, образуя однозамещенный фосфат:

$$H^+ + HPO_4^{2-} \rightarrow H_2PO_4^-.$$

Соединяя оба уравнения, получаем:

$$Zn^{2+} + NH_4^+ + 2HPO_4^{2-} \rightarrow ZnNH_4PO_4 + H_2PO_4^-.$$

В результате этого pH смеси поддерживается в узких границах. В первый момент при осаждении получается фосфат цинка, но этот хлопьевидный осадок вскоре превращается в кристаллический двойной фосфат. Осадок фосфата цинка и аммония промывают сначала разбавленным раствором $(NH_4)_2HPO_4$, а потом 50%-ным нейтральным спиртом для удаления фосфата аммония. При прокаливании осадка он превращается в пирофосфат цинка $Zn_2P_2O_7$.

Так как цинк является одной из основных составных частей латуни, содержание его часто не определяют экспериментально, а вычисляют по разности (т. е. 100% минус содержание всех остальных компонентов латуни).

*Ход анализа.* Если медь выделялась в виде роданида, то к определению цинка после осаждения железа можно приступить сразу. Если медь выделялась электролизом, то необходимо предварительное удаление большого количества скопившихся в растворе аммонийных солей. Это производится разрушением их азотной и соляной кислотами. К фильтрату после отделения гидроокиси железа прибавляют по 25 *мл* концентрированных соляной и азотной кислот и затем выпаривают досуха или до появления паров серной кислоты. К остатку приливают 2—3 *мл* концентрированной HCl, нагревают, разбавляют водой до 50 *мл* и отфильтровывают осадок кремнекислоты, который иногда при этом получается.

Объем раствора, содержащего цинк, доводят разбавлением или выпариванием до 150—200 *мл*, прибавляют несколько капель метилкрасного и приливают раствор аммиака до перехода окраски из розовой в желтую. Нагрев раствор до начала кипения, медленно вливают в него 30 *мл* свежеприготовленного раствора двузамещенного фосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$ [1]. Стакан с раствором переносят на паровую баню, и оставляют на полчаса. К концу этого времени осадок должен стать кристаллическим и при перемешивании раствора он должен быстро собираться на дне стакана. Раствор над остатком должен быть желтого цвета, не розового. Сняв стакан с паровой бани, дают постоять ему еще 1—2 часа и отфильтровывают осадок через пористый фарфоровый фильтрующий тигель или тигель Гуча. Промывание осадка производят 1%-ным раствором двузамещенного фосфата аммония (приготовленного соответствующим разбавлением осаждающего реактива). Когда проба на полноту промывания покажет отсутствие в осадке ионов $Cl^-$, промывают осадок еще несколько раз 50%-ным спиртом для удаления

[1] Раствор этот должен окрашиваться фенолфталеином в очень слабый розовый цвет. Если раствор остается бесцветным, добавляют к нему аммиак до получения едва уловимой розовой окраски.

$(NH_4)_2HPO_4$. Затем высушивают осадок, нагревая тигель при низкой температуре, и, наконец, прокаливают его в муфельной печи, постепенно повышая температуру до 900—1000°. Прокаливание повторяют до получения постоянного веса. При отсутствии муфельной печи можно производить прокаливание и на горелке Мекера. В этом случае вставляют фильтрующий тигель в обыкновенный фарфоровый тигель и прокаливают, следя за тем, чтобы газы пламени не могли попасть внутрь тигля и восстановить осадок. По весу пирофосфата цинка рассчитывают процентное содержание цинка в латуни.

Сумма: медь + олово + свинец + железо + цинк (в процентах) должна быть близкой к 100.

## ЛИТЕРАТУРА ПО АНАЛИЗУ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ


* Мурач Н., Резков М., Сборник стандартов цветных металлов и сплавов, 2-е изд. 1935 г.

Файнберг С., Технический анализ руд цветных металлов, М. 1946.

ОСТ, Общесоюзные стандарты на арбитражные и быстрые методы анализа различных цветных металлов и их сплавов.

Об-во германских металлургов и горняков. Избранные методы для арбитражных анализов, перев. А. Горбунова, Л. 1931.

Агеенков В., Методы технического анализа руд и металлургических продуктов медного, свинцового и цинкового производств, М. 1932. *

ГЛАВА XLIV

# АНАЛИЗ СТАЛЕЙ

Анализ чугунов и сталей занимает значительное место в работе аналитических лабораторий. Химическое исследование этих металлов производят очень часто, так как свойства всех черных металлов определяются тем, какие элементы, помимо железа, входят в их состав и в каких количествах. Именно эти элементы и определяются при анализе чугунов и сталей; определение самого железа производится редко.

Все элементы, входящие в состав черных металлов, можно разделить на три группы. В первую группу входят элементы, всегда присутствующие в черных металлах, — это углерод, марганец, фосфор, сера, кремний и, конечно, железо. Определение этих элементов (кроме железа) производится постоянно, так как процентное содержание каждого из них отражается на свойствах металлов. В технических условиях на черные металлы процентные содержания в них этих примесей всегда ограничивают в определенных пределах. Вторая группа содержит обычные легирующие сталь элементы: медь, никель, хром, ванадий, молибден, вольфрам и кобальт. К третьей группе относятся элементы, встречающиеся в черных металлах обычно в малых количествах и сильно не влияющие на их свойства. Иногда эти элементы прибавляются в стали намеренно (так называемые раскислители), иногда они попадают случайно, из сырья. К таким элементам относятся алюминий, титан, мышьяк, олово, сурьма и цинк. В эту же группу можно включить цирконий, тантал и другие элементы, прибавляемые в сталь в опытных плавках.

Для определения каждого из перечисленных элементов имеется большое число методов. Выбор того или иного метода зависит от цели анализа. Одни методы точнее других, но обычно все они почти без исключения требуют длительного времени для выполнения анализа. Другие методы быстрее, но они менее точны. И те, и другие одинаково находят себе применение. В заводских лабораториях, где пробу надо анализировать быстро, чтобы вовремя получить сведения, нужные для приведения расплавленной массы к требуемому составу, очень точные методы не нужны. С другой стороны, при продаже готовой продукции завода нужны точные методы ее анализа, так как применимость металла для определенной цели зависит от содержания в нем каждой из его составных частей, которое надо определять с очень

большой точностью. Эти анализы производятся всегда как продавцом, так и покупателем.

В дальнейшем изложении мы остановимся, главным образом, на точных методах определения важнейших элементов сталей и чугунов. Главу эту ни в коем случае нельзя считать полной, так как многие элементы в ней совсем не разбираются. Дальнейшие подробности учащиеся найдут в специальных руководствах по анализу сталей и чугунов, список которых приведен на стр. 762 [1].

Ход анализа, который мы приводим при определении марганца, фосфора, серы и кремния, относится к обыкновенным углеродистым сталям, но им часто можно пользоваться и при исследовании специальных (легированных) сталей. Всегда следует иметь в виду возможность мешающего влияния других элементов. Предполагается, что для анализа взята правильная средняя проба, отражающая состав анализируемого материала, иначе результаты анализа не будут иметь никакой цены или, что гораздо хуже, могут привести ко многим недоразумениям.

## Углерод

Углерод в черных металлах может быть в свободном или связанном состоянии. В большинстве сталей углерод связан в виде карбидов, в чугунах же он находится как в связанном, так и в свободном состоянии в форме графита. Определение суммы связанного и свободного углерода, т. е. общего содержания углерода в пробе, имеет большое техническое значение.

**Определение общего содержания углерода.** *Сущность метода.* Навеску черного металла сжигают в токе чистого кислорода при температуре в 1000° и выше. Образующуюся двуокись углерода поглощают специальным поглотителем, например аскаритом (асбест, пропитанный едким натром). По увеличению в весе поглотителя вычисляют процентное содержание углерода в пробе.

*Прибор.* На рис. 131 показана простая установка для определения углерода методом сожжения. Эта схема расположения отдельных приборов типична для всех обычно применяемых установок, хотя, конечно, в отдельных случаях такие установки отличаются друг от друга в связи с различными условиями работы и специальными требованиями.

На рис. 131: *1* — баллон с кислородом (чистота кислорода не меньше 99% при отсутствии в нем органических примесей) с редукционным вентилем *2; 3* — ртутный манометр с предохранительным клапаном; *4* — колонка, наполненная аскаритом для поглощения $CO_2$, которая может быть как примесь в кислороде. Промывалка *5* содержит концентрированную $H_2SO_4$. Она связана с трубкой для сжигания *6* при помощи специального соединительного приспособления *7*, имеющего отводную трубку Вместо

[1] Особенно следует рекомендовать книгу: Лендель, Гофман, Брайт, Анализ черных металлов, М. 1934.

этого приспособления можно пользоваться обыкновенной резиновой пробкой с одним отверстием, но тогда надо защитить эту пробку с внутренней стороны от лучей раскаленной трубки при помощи дырчатого асбестового кружка или тампона.

Трубка для сжигания сделана из фарфора, силиманита, глины или кварца. Длина трубки — 500—600 *мм*, внутренний диаметр около 25 *мм*. Отводящий конец трубки лучше сделать сужающимся, чтобы его удобно было присоединять к поглотительной цепи. Электрическая печь *8*, служащая для нагревания трубки, должна иметь примерно 300 *мм* в длину; температура, которую она дает, должна быть 1000—1100°. Регулирование температуры производится при помощи реостата *9*. Для нахождения положения реостата, при котором внутри трубки получается требуемая температура (обычно 1000°), служит термопара.

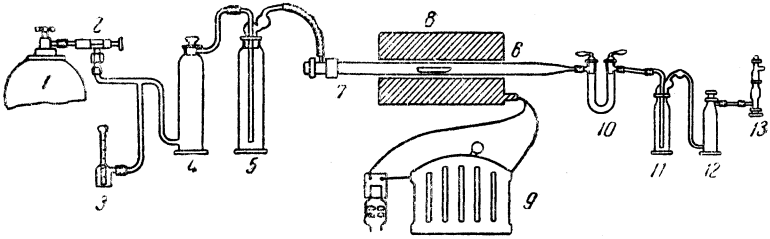



Рис. 131. Прибор для определения углерода в стали сожжением.

Лодочки для сжигания пробы изготовляются из никеля (с низким содержанием углерода), клинкерованной глины, алунда, кварца и фарфора. Лодочки снабжают специальными крышками для защиты трубки от брызг расплавленной окиси железа. Никелевые лодочки перед употреблением надо прокаливать при 1000° в токе кислорода. Для защиты самой лодочки от расплавленной окиси на дне ее помещают подложку из неплавкого материала, не содержащего углерода, например алунда ($Al_2O_3$).

Отводящий конец трубки для сожжения присоединен к колонке или U-образной трубке *10*, наполненной асбестом, который должен задерживать мелкие частицы окиси железа и $SO_3$. Промывалка *11* содержит концентрированную $H_2SO_4$, насыщенную хромовой кислотой. Здесь $SO_2$, полученная при сжигании пробы, окисляется до $SO_3$, который удерживается частью этой жидкостью, частью в следующей трубке [1]. Трубка или колонка *12* содержит хорошее высушивающее вещество, лучше всего безводный перхлорат магния (ангидрон) [2]; *13* — сосуд для поглощения

[1] При анализе черных металлов, содержащих более 0,1% серы вместо $H_2SO_4$, насыщенной хромовой кислотой, в эту промывалку помещают 50%-ный раствор хромовой кислоты.

[2] Тригидрат перхлората магния (дегидрит) также может применяться, особенно в рядовых анализах. $CaCl_2$ здесь не желателен, так как он может удерживать $CO_2$ (стр. 400).

$CO_2$. Такие сосуды изготовляются различной формы, как это показано на рис. 132. Лучшим поглотителем $CO_2$ является натронный асбест, аскарит, имеющийся в продаже [1]. Можно также применять натронную известь. Поглотитель $CO_2$ покрывают по направлению к отводному концу слоем высушивающего вещества, такого же, какое применено в трубке *12*, чтобы не происходило ни поглощения, ни увеличения количества влаги в проходящем через поглотитель газе. При поглощении $CO_2$ едким натром образуется вода, которая одним аскаритом полностью не удерживается.

Сосуд с поглотителем наполняют кислородом и взвешивают, поместив подобный же сосуд на противоположную чашку весов в качестве тары. В применении особой трубки для защиты сосуда *13* от окружающего воздуха обычно нет надобности.

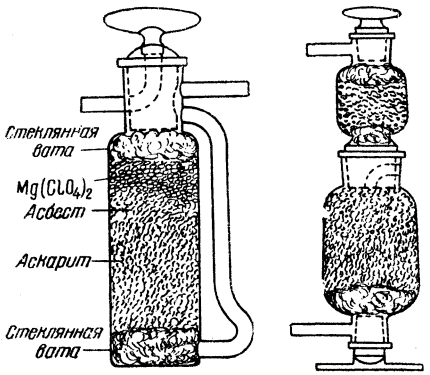



Рис. 132. Приборы для поглощения $CO_2$.

*Ход анализа* (для углеродистых сталей, содержащих менее 0,1% серы) [2]. Собирают установку, как описано выше, и проверяют ее на герметичность.

Перед определением углерода в пробе неизвестной стали надо провести глухой опыт или сжечь в приборе сталь-нормаль. Глухой опыт производят следующим образом. Лодочку вместе с подложкой в ней из свободного от щелочей алунда (90 меш) и вместе с крышкой помещают в горячую зону трубки для сжигания и нагревают печь до 1000°. Затем пропускают 15 мин. через трубку кислород со скоростью около 100 *мл* в минуту. Поглотительный сосуд *13* в это время не должен быть включенным в цепь. Через 15 мин. присоединяют сосуд *13* и продолжают пропускать кислород с той же скоростью в течение 5 мин. После этого закрывают поглотительный сосуд *13*, отъединяют его от остальных приборов цепи, оставляют возле шкафчика весов на 10 мин. и взвешивают, поместив подобный же сосуд на вторую чашку весов в качестве тары. Перед взвешиванием надо на мгновенье открыть сосуд, чтобы уравнять давление внутри сосуда с атмосферным давлением. Взвешенный сосуд *13* снова затем включают в цепь и пропускают через всю установку (печь для сжигания нагрета до 1000°) кислород со скоростью около

[1]* Приготовление натронного асбеста см.: Лендель, Гофман, Брайт. Анализ черных металлов, стр. 34, М, 1935; см. также стр. 321 данной книги.*

[2]* Условия выполнения сожжения в основном взяты из книги: Лендель, Гофман, Брайт, Анализ черных металлов, стр. 170, М. 1935.*

200 *мл* в минуту. Через 10 мин. завинчивают вентиль кислородного баллона, закрывают поглотительный сосуд, отъединяют его и снова взвешивают после того, как он постоит у шкафчика весов в течение 10 мин. Глухой опыт повторяют еще раз и сравнивают оба результата. Увеличение веса поглотительного сосуда в каждом опыте не должно превышать 1 *мг*, а расхождение между опытами не должно быть более 0,5 *мг*. Если последнее окажется слишком большим, повторяют глухой опыт, пока увеличение в весе не станет постоянным.

После определения поправки на глухой опыт отвешивают в лодочке точно 2—3 *г* стали с известным содержанием углерода (нормали). Опилки стали всыпают в канавку, сделанную в подложке на дне лодочки. Эти опилки или стружки должны быть мелкими, и в порошке алунда они должны лежать плотно утрамбованным слоем. Разъединив цепь у входного отверстия трубки для сжигания, вставляют в последнюю лодочку с навеской (покрытую крышкой) так, чтобы лодочка оказалась в горячей зоне, где температура равна 1000°. Закрыв трубку для сжигания, открывают сосуд *13* и через $^1/_2$ — 1 мин. пускают быстрый ток кислорода со скоростью 300—400 *мл* в минуту. Когда вся навеска сгорит (на что требуются 2—3 мин.), понижают скорость тока кислорода до 200 *мл* в минуту и продолжают пропускать его с этой скоростью в течение 5 мин. для полного удаления $CO_2$ из трубки. Затем завертывают вентиль кислородного баллона, закрывают поглотительный сосуд, отделяют последний от других приборов цепи и ставят его вблизи весов. Через 15 мин. (сосуд должен к концу этого времени принять комнатную температуру) открывают на мгновение сосуд и взвешивают его с той же тарой на противоположной чашке весов. Остаток в лодочке после сжигания тщательно просматривают; если в нем будут обнаружены частички неокисленного металла, опыт надо считать неудавшимся. Увеличение в весе поглотительного сосуда показывает количество $CO_2$, образовавшегося из углерода анализируемого металла. Из этой величины надо вычесть поправку на глухой опыт и пересчитать разность на процентное содержание углерода в пробе. Если найденный результат удовлетворительно совпадает с известным содержанием углерода в нормали, можно приступить к анализу неизвестной стали, который производят точно так же, как и анализ нормали.

## Марганец

**1. Висмутатный метод**[1]. *Сущность метода.* Сталь растворяют в азотной кислоте и окисляют марганец на холоду висмутатом натрия до перманганата:

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Na^+ + 5Bi^{3+} + 7H_2O$$

[1] W. Blum, J. Am. Ch. Soc. **34**, 1395 (1912); G. Lundell, J. Am. Ch. Soc. **45**, 2600 (1923); T. Cunningham, R. Coltman, Ind. Eng. Ch, **16**, 58 (1924).

Избыток висмутата отфильтровывают, а к фильтрату добавляют в избытке $FeSO_4$, который восстанавливает перманганат до соли двухвалентного марганца:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O.$$

Избыток ионов двухвалентного железа определяют титрованием раствором $KMnO_4$ (стр. 619).

Окисление марганца висмутатом натрия можно производить в азотнокислом и сернокислом растворах. Для получения верных результатов необходимо, чтобы кислотность раствора была в определенных границах, концентрация марганца была не слишком велика и висмутат натрия был прибавлен с достаточным избытком. Соляная и плавиковая кислоты должны отсутствовать; средние количества фосфорной кислоты не мешают. $HNO_3$, применяющаяся в этом методе, не должна содержать азотистой кислоты. Метод не применим для сталей, содержащих кобальт и церий. Присутствие хрома и ванадия не желательно, но все же, принимая некоторые меры предосторожности, можно в присутствии этих элементов получить удовлетворительные результаты, если содержание их в пробе не слишком велико. Висмутат натрия частично окисляет хром, кроме того, хром слегка окисляется образующимся перманганатом. Скорость обеих реакций понижается при охлаждении раствора, и потому, работая без излишней медлительности и с холодным раствором (10°), можно получить удовлетворительные результаты при содержании хрома в пробе, равном 1% или около того. Ванадий несколько мешает определению, так как он окисляется перманганатом после восстановления его $FeSO_4$ довольно медленно, и потому конец титрования становится менее отчетливым.

Это наиболее точный метод определения марганца.

*Реактивы.* 1) Висмутат натрия. Содержание активного кислорода в реактиве должно отвечать по крайней мере 75% $NaBiO_3$. Хлориды и марганец должны отсутствовать.

2) Разбавленный (1 : 30) раствор азотной кислоты, не содержащий азотистой кислоты. Концентрированную $HNO_3$ кипятят 1—2 мин. (под тягой!), охлаждают и разбавляют водой.

*Титрованные растворы.* 1) Перманганат калия 0,03*N*. 1 *г* $KMnO_4$ растворяют в 1 *л* воды, дают раствору постоять несколько дней и фильтруют через асбест. Сохраняют раствор в склянке с притертой стеклянной пробкой. Титр его устанавливают, отвесив 0,1 *г* чистого сухого оксалата натрия, растворив эту навеску в 100 *мл* горячей воды, содержащей 15 *мл* 6*N* (1 : 5) $H_2SO_4$, и оттитровав полученный раствор перманганатом калия при непрерывном перемешивании (стр. 612).

2) Раствор соли Мора, 0,03*N*.

12 *г* $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ растворяют в 1 *л* разбавленной (1 : 20) $H_2SO_4$.

*Ход анализа.* Навеску около 1 *г* пробы (Mn=0,3—1,0%) переносят в стакан емкостью 25 *мл* и растворяют в 50 *мл* разбавленной (1:3) $HNO_3$. Затем раствор кипятят несколько минут, снимают стакан с пламени, добавляют 0,5 *г* висмутата натрия и кипятят еще несколько минут. При этом должно произойти выделение осадка $MnO_2$ или окрашивание раствора в розовый цвет перманганата. Если ни то, ни другое не произойдет, надо прибавить еще висмутата. К раствору с выпавшим осадком $MnO_2$ (или окрашенному в цвет $MnO_4^-$) прибавляют по каплям концентрированный раствор $Na_2SO_3$ (или $H_2SO_3$) до исчезновения осадка или розовой окраски, после чего кипятят еще 4—5 мин. Охладив раствор приблизительно до 15°, всыпают в него 0,5—1 *г* висмутата натрия (часть реактива должна остаться нерастворенной). Смесь перемешивают 1—2 мин., приливают 50 *мл* холодной разбавленной (1 : 30) $HNO_3$ и фильтруют через тигель Гуча (или стеклянный пористый тигель) с отсасыванием. Висмутат не должен проходить сквозь фильтр. Осадок в тигле хорошо промывают разбавленной $HNO_3$, к фильтрату с промывными водами прибавляют 3 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты и затем медленно вливают из бюретки раствор соли Мора с небольшим избытком после исчезновения розовой окраски. Полученный бесцветный раствор титруют раствором $KMnO_4$ до первого появления слабого, неисчезающего розового окрашивания (стр. 622).

Титр раствора соли Мора устанавливают, проводя глухой опыт через все ступени хода анализа и вливая в раствор точно такое же количество раствора соли Мора, какое было прилито при анализе пробы.

Примечания. 1. Раствор пробы предварительно окисляют висмутатом натрия для разрушения органических веществ, образовавшихся из углерода при растворении пробы, которые иначе вступили бы затем в реакцию с ионами $MnO_4^-$, полученными при действии висмутата.

2. Концентрация $HNO_3$ во время окисления должна быть не менее 10%-ной по объему, лучше всего 20%-ной. Анализируемый раствор может содержать 50 *мг* марганца в 100 *мл*, даже 100 *мг* марганца, если фильтрование раствора производится быстро после его окисления. Для количественного окисления 10 *мг* марганца требуется 0,25 *г* 80%-ного висмута натрия.

3. В отсутствие хрома окисление марганца можно производить при комнатной температуре (до 25°), но лучше охлаждать раствор до 10—15°. Окисление полностью заканчивается в 1 мин., если раствор перемешивают и соблюдают все указанные выше условия. Более продолжительное стояние раствора до фильтрования не вредит.

4. Остаток висмутата натрия надо промыть разбавленной $HNO_3$ очень тщательно, так как он может удерживать перманганат, особенно при высоких концентрациях последнего.

5. После фильтрования прозрачный раствор надо титровать немедленно, так как марганцовая кислота может разложиться.

**2. Персульфатно-арсенитный метод.** В присутствии ионов $Ag^+$ (катализатор) соли марганца (II) в горячем кислом растворе окисляются персульфатами щелочных металлов до перманганата:

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

Если раствор содержит еще фосфорную кислоту, то таким путем можно легко окислить до 100 *мг* марганца [1]. Образующийся перманганат можно титровать раствором арсенита натрия. Реакция между перманганатом и арсенитом не проходит стехиометрически, и потому титр раствора арсенита устанавливают, титруя известное количество перманганата в тех же условиях, в каких титруют анализируемый раствор. Mn VII восстанавливается арсенитом в среднем до валентности, приблизительно выражаемой числом 3,3. Получающийся раствор имеет окраску от желтой до коричневой. Конечная точка титрования не очень отчетлива, в особенности, когда титруемый раствор содержит относительно большие количества марганца, но метод этот имеет то преимущество перед другими, что он очень быстр. Можно также титрование производить раствором, содержащим арсенат натрия и $NaNO_2$ в эквивалентных количествах [2]. В этих условиях перманганат восстанавливается почти стехиометрически до ионов $Mn^{2+}$ (если серебро предварительно осаждать хлоридом), розовый цвет раствора в конце титрования исчезает, причем раствор становится совершенно бесцветным, что дает более отчетливую точку перехода, чем при титровании одним арсенитом натрия. Титр раствора смеси арсенита и нитрита надо устанавливать по раствору с известным содержанием марганца, окисленному в тех же условиях, в каких окисляют пробу.

*Ход анализа* [1]

*Реактивы.* 1) Кислотная смесь

| | |
|---|---|
| Вода . . . . . | 525 *мл* |
| Серная кислота, конц. (уд. вес 1,84) . . . . | 100 „ |
| Фосфорная кислота 85%-ная . . . . . | 125 „ |
| Азотная кислота, конц. (уд. вес 1,42) . . . | 250 „ |

Сначала приливают к воде серную кислоту, охлаждают и потом добавляют азотную и фосфорную кислоты.

2) 0,1*М* раствор нитрата серебра.

3) Раствор персульфата аммония. 25 *г* (в расчете на 95%-ную соль) растворяют в 80 *мл* воды. Персульфат аммония в растворе медленно разлагается, поэтому растворы его надо хранить не более 2—3 дней.

---

[1] H. Bright, C. Larabee, Bur. Standards, J. Research **3**, 573 (1929)

[2] E. Sandell, I. Kolthoff, J. Lingane. Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **7** 256 (1935).

* Метод был у нас очень тщательно проверен Б. Генеровозовым [Зав. Лаб. **6**, 1431 (1937)], который пришел к выводу, что этот метод является лучшим методом определения марганца во всех углеродистых сталях (и чугунах). Одним и тем же раствором арсенитно-нитритной смеси можно с очень большой точностью титровать марганец при любом его содержании до 1,5%. В легированных сталях определение марганца лучше производить по Брайту и Ларабе, т. е. окислять его персульфатом в присутствии ионов серебра и относительно большого количества фосфорной кислоты, и титровать перманганат раствором одного арсенита (без нитрита).*

4) 0,2*M* раствор хлорида натрия.

5) 12*N* раствор серной кислоты.

*Титрованные растворы.* 1) 0,05*N* раствор смеси арсенита и нитрита натрия. 1,3 *г* чистой $As_2O_3$ растворяют в 25 *мл* 4*N* раствора NaOH, разбавляют до 200 *мл*, прибавляют разбавленную серную кислоту в количестве, слегка превышающем требуемое для нейтрализации щелочи, а затем для нейтрализации кислоты добавляют в небольшом избытке $NaHCO_3$ (раствор должен стать нейтральным по лакмусу). К полученному раствору прибавляют 0,85 *г* $NaNO_2$ и разбавляют водой до 1 *л*.

2) 0,05 *N* раствор перманганата. Раствор приготовляют обычным методом и устанавливают его титр по оксалату натрия.

*Установка титра раствора смеси арсенита и нитрита.* Отобрав пипеткой 10 *мл* титрованного 0,05*N* раствора $KMnO_4$, переносят их в коническую колбу емкостью 250 *мл*, добавляют 1,0 *г* электролитного железа (с известным содержанием в нем марганца) и 30 *мл* серно-фосфорно-азотной кислотной смеси, нагревают для ускорения растворения и кипятят 2—3 мин. для удаления окислов азота; затем добавляют 50 *мл* холодной воды, 5 *мл* раствора нитрата серебра и 10 *мл* раствора персульфата аммония, нагревают до кипения и кипятят от 30 до 45 сек. После этого сейчас же охлаждают колбу с ее содержимым до 20—25° в холодной воде. К охлажденному раствору приливают 5 *мл* раствора NaCl, 10 *мл* 12*N* $H_2SO_3$ и титруют его раствором смеси арсенита и нитрита. Раствор восстановителя надо прибавлять всегда с одинаковой скоростью, не превышающей 5—6 *мл* в минуту, и непрерывно перемешивать жидкость в колбе, пока цвет ее не станет бледнорозовым. Тогда продолжают добавление реактива, но с меньшей скоростью, выжидая примерно по 5 сек. после прибавления каждой капли. У самого конца титрования, когда цвет раствора становится очень бледнорозовым, промежуток между добавлениями капель или долей капли реактива растягивают до 10 сек. Такое медленное титрование требуется только лишь для последних нескольких капель.

Конечная точка достигается, когда цвет резко переходит в белый (суспендированный AgCl). Если титрование было выполнено правильно, то 1 капля 0,05*N* раствора $KMnO_4$, прибавленная к испытуемому раствору по окончании титрования, окрасит последний в розовый цвет, не исчезающий в течение, по крайней мере, трех минут.

*Выполнение анализа.* Навеску от 0,9 до 1,1 *г* стали растворяют в 30 *мл* кислотной смеси и продолжают дальше, как при установке титра (начиная со второй фразы текста).

Примечания. 1. Если не требуется точность, превышающая $\pm 0{,}01\%$, то добавление железа при установке титра можно опустить. Установку титра тогда производят следующим образом. В коническую колбу емкостью 250 *мл* наливают 30 *мл* кислотной смеси и прибавляют 50 *мл* воды, 1 *мл* раствора $AgNO_3$ и 10 *мл* раствора персульфата аммония. Затем

кипятят 1 мин., охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 10 *мл* 0,05*N* раствора перманганата калия и титруют смесью арсенита и нитрита, как описано выше.

2. Вместо электролитного железа можно при установке титра пользоваться эквивалентным количеством чистого $FeSO_4$ или $Fe_2(SO_4)_3$, по возможности не содержащего марганца (но не солью Мора и не железными квасцами). Во всех случаях содержание марганца в прибавленном железе или железной соли надо определять колориметрически, лучше всего периодатным методом (см. ниже § 3), и вводить соответствующую поправку.

3. При содержании марганца в пробе, большем чем 0,3—0,8% (навеска равна 1 *г*), титр раствора смеси арсенита и нитрита надо устанавливать по определенному объему титрованного раствора $KMnO_4$, содержащему приблизительно то же количество марганца, какое содержится в пробе. В разбавленном до 100 *мл* растворе перед титрованием должно быть не более 15 *мг* марганца; другими словами, при пользовании навеской в 1 *г* проба должна содержать не более 1,5% марганца.

4. Легирующие элементы, как, например хром, ванадий, никель и молибден, если они присутствуют в стали в обычных количествах, не мешают определению. Только конечная точка вследствие окрашивания раствора ионами этих элементов становится несколько менее отчетливой.

5. Чугуны можно анализировать этим же методом, надо только после растворения пробы отфильтровать графит.

**3. Колориметрический метод.** Этот метод применяется для определения малых количеств марганца; он основан на окислении марганца до перманганата и сравнении цвета полученного раствора с цветом раствора, содержащего известное количество марганца в виде перманганата. Для окисления марганца можно применять висмутат натрия, персульфат аммония вместе с $AgNO_3$, периодат калия и другие окислители. Лучшим реактивом является периодат калия[1]. В горячем кислом растворе периодат окисляет марганец до перманганата по уравнению:

$$2MnO^{2+} + 5JO_4^- + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5JO_3^- + 6H^+.$$

Раствор должен содержать фосфорную кислоту, которая предупреждает осаждение периодата или иодата трехвалентного железа и связывает трехвалентное железо в бесцветный комплекс.

*Ход анализа.* Навеску 0,5—1,0 *г* стали растворяют в 50 *мл* разбавленной (1 : 3) $HNO_3$ и кипятят раствор 1—2 мин. для удаления окислов азота. Затем добавляют около 1 *г* персульфата аммония и кипятят 10—15 мин. для окисления углеродистых соединений и разложения избытка персульфата. Если при этом выделится осадок окислов марганца или появится розовое окрашивание перманганата, добавляют несколько капель $H_2SO_3$ или раствора $Na_2SO_3$ (марганец при этом восстановится, и раствор станет прозрачным) и кипятят несколько минут для удаления избытка $SO_2$. Полученный раствор разбавляют приблизительно до 100 *мл*, прибавляют 5—10 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты и 0,5 *г* периодата калия, кипятят 3 мин., охлаждают и разбавляют раствор точно до 250 *мл*. Затем сравнивают в колори-

[1] H. Willard, L. Greathouse, J. Am. Ch. Soc. **39**, 2366 (1917).

метре этот раствор с раствором, содержащим известное количество марганца и обработанным подобным же образом. Для приготовления последнего раствора лучше всего пользоваться нормальным образцом стали. Если лаборатория не имеет таких нормалей, берут подходящий объем титрованного раствора перманганата, прибавляют к нему 50 *мл* разбавленной (1 : 3) $HNO_3$, восстанавливают перманганат добавлением небольшого количества сульфита, кипятят до удаления $SO_2$ и продолжают, как описано выше.

Примечания. 1. Колориметрическое сравнение окрасок можно производить с растворами, содержащими марганец в количестве, не превышающем 2 *мг* на 100 *мл* раствора.

2. В присутствии хрома и никеля, соли которых окрашивают раствор, надо в стандартный раствор прибавлять приблизительно такие же количества этих элементов, какие содержатся в растворе пробы.

3. Растворы перманганата, содержащие избыток периодата, сохраняются неопределенно долгое время.

## Фосфор

Фосфор находится в сталях в виде фосфида и перед определением его надо окислить фосфид до ортофосфата. Поэтому растворение навески следует производить в $HNO_3$ (при пользовании неокисляющими кислотами фосфор улетел бы в виде $PH_3$) и завершать окисление фосфора обработкой раствора $KMnO_4$. Затем добавляют молибдат аммония; выпадает осадок фосфоромолибдата аммония $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$. В полученном осадке можно определить содержание фосфора различными способами.

1. Растворить осадок в растворе аммиака и прибавить к полученному раствору магнезиальную смесь. Выпавший осадок фосфата магния и аммония прокалить и полученный пирофосфат магния взвесить (стр. 411).

2. а) Высушить осадок фосфоромолибдата аммония при 110° и взвесить его в виде $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (стр. 412).

б) Прокалить этот осадок при 450° и взвесить в виде $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ (стр. 412).

3. Растворить осадок фосфоромолибдата аммония в титрованном растворе щелочи, взятом в избытке, и оттитровать обратно этот избыток титрованным раствором кислоты.

**1. Магнезиальный метод.** Этот метод определения фосфора рассматривался уже нами в гл. XXIV.

*Реактивы*: 1) Молибдат аммония. Приготовляют два раствора:

а) 100 *г* молибдата аммония растворяют в смеси 400 *мл* воды и 80 *мл* концентрированного раствора аммиака.

б) К 100 *мл* концентрированной $HNO_3$ прибавляют 600 *мл* воды. Перед самым употреблением медленно вливают требуемый объем раствора (а) в двукратный объем раствора (б).

2) Магнезиальная смесь. 50 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 100 *г* $NH_4Cl$ растворяют в 500 *мл* воды. Раствор затем делают аммиачным, оставляют на ночь, фильтруют, если в нем выпал осадок, подкисляют HCl до очень слабокислой реакции и разбавляют водой до 1 *л*.

*Ход анализа.* Навеску около 3 *г* стали помещают в коническую колбу, прибавляют 75 *мл* 6*N* (3 : 5) $HNO_3$ и нагревают до растворения. Затем прибавляют 10 *мл* 2%-ного раствора $KMnO_4$ и кипятят несколько минут для осаждения $MnO_2$. Если осадок не появится, прибавляют еще перманганат. Осадок двуокиси марганца растворяют, прибавляя по каплям раствор $Na_2SO_3$, и кипятят для удаления окислов азота и $SO_2$. Охладив раствор приблизительно до 50°, приливают к нему 35 *мл* 6*N* (3 : 4) раствора аммиака [1] и 75 *мл* молибдата аммония, вставляют в колбу пробку и взбалтывают 5—10 мин. Затем вынимают пробку, обмывают ее над колбой и оставляют колбу на 2 часа или, лучше, на ночь.

Осадок отфильтровывают через плотный беззольный фильтр и промывают его сначала 2—3 раза разбавленной (1 : 100) $HNO_3$, а потом 5—6 раз 5%-ным раствором $NH_4NO_3$. Фильтрат и промывные воды соединяют и сохраняют, чтобы посмотреть, не выпадет ли еще осадок фосфоромолибдата. Промытый осадок растворяют на фильтре в 20 *мл* 6*N* раствора аммиака, содержащих 2 *г* лимонной кислоты. Раствор собирают в стакан емкостью 250 *мл*. Фильтр промывают еще 3—4 раза разбавленным (1 : 20) раствором аммиака, затем столько же раз горячей водой и, наконец, несколько раз разбавленной (1 : 20) HCl. (Если аммиачный раствор осадка при этом помутнеет, см. примечание 3). К полученному раствору прибавляют несколько капель метилкрасного и подкисляют его HCl. Затем приливают 20 *мл* магнезиальной смеси, охлаждают раствор в ледяной воде и подщелачивают аммиаком. Смесь перемешивают 5 мин. (если осадок не появляется, дают раствору постоять еще час), приливают к ней 10 *мл* концентрированного раствора аммиака и оставляют в холодном месте на ночь.

Выпавший осадок отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают три раза разбавленным (1 : 20) раствором аммиака. Затем ставят под воронку стакан, в котором производилось осаждение, растворяют осадок на фильтре, обливая его 20 *мл* 6*N* HCl, и тщательно промывают фильтр горячей соляной кислотой той же концентрации. К фильтрату, соединенному с промывными водами, прибавляют 0,5—1 *г* $NH_4Br$ и кипятят, пока объем раствора не уменьшится до 5—10 *мл*, но не дольше. Разбавив раствор до 50—75 *мл*, прибавляют к нему 0,1 *г* лимонной кислоты

---

[1] При добавлении аммиака раствор должен окраситься в темный красновато-коричневый цвет, но осадок гидроокиси железа не должен появляться (слишком много аммиака). Раствор аммиака надо приливать медленно при непрерывном перемешивании.

и 2—3 *мл* магнезиальной смеси, охлаждают в ледяной воде, подщелачивают аммиаком, перемешивают и оставляют на ночь. Полученный осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают его разбавленным (1 : 20) раствором аммиака, переносят фильтр с осадком во взвешенный тигель и озоляют фильтр при возможно более низкой температуре. Затем поднимают температуру до 1050—1100° и прокаливают до постоянного веса. Прокаленный остаток испытывают на чистоту, для чего добавляют 5 *мл* разбавленной (1 : 1) $HNO_3$ и 20 *мл* воды. Если не весь остаток перейдет в раствор, фильтруют, промывают нерастворившуюся часть остатка горячей водой, прокаливают ее в платиновом тигле и взвешивают. Затем приливают в тигель несколько капель плавиковой кислоты, выпаривают досуха, прокаливают и снова взвешивают. Разность в весе тигля (вес кремнекислоты) вычитают из веса нечистого пирофосфата магния.

Примечания. 1. Описанный метод применим ко всем углеродистым сталям и ко многим специальным сталям. При анализе чугуна, хромованадиевых сталей, вольфрамовых сталей и т. п. в метод вводят некоторые изменения (см. стр. 409 о веществах, мешающих осаждению фосфоромолибдата).

2. Лимонную кислоту прибавляют к аммиачному раствору фосфоромолибдата аммония для предупреждения загрязнения осадка $MgNH_4PO_4$ такими элементами, как железо, ванадий, титан и цирконий, которые могли быть в первом желтом осадке.

3. Если сталь содержит титан или цирконий, то фосфаты этих элементов могут оказаться в осадке фосфоромолибдата аммония. При обработке последнего аммиаком фосфаты титана и циркония останутся на фильтре, частично проходя сквозь фильтр и образуя мутный фильтрат. В этих случаях фильтрат нагревают до кипения и снова пропускают через фильтр; фильтр промывают горячей водой и озоляют в платиновом тигле. Остаток в тигле сплавляют с небольшим количеством $Na_2CO_3$, сплав выщелачивают водой, фильтруют и фильтрат присоединяют к аммиачному раствору фосфоромолибдата аммония. При сплавлении остатка фосфор из нерастворимого фосфата переходит в растворимый фосфат натрия.

4. Если раствор содержит мышьяк (а малые количества мышьяка часто присутствуют в сталях), то магнезиальная смесь выделит его в осадок вместе с фосфором и после прокаливания получится смесь пирофосфата магния и пироарсената магния. Поэтому надо удалить мышьяк перед последним осаждением фосфора. Это достигается кипячением раствора $MgNH_4PO_4$ в соляной кислоте с добавлением $NH_4Br$. Последний восстанавливает арсенат до трехвалентного мышьяка, который улетучивается в виде $AsCl_3$.

5. Растворение прокаленного остатка $Mg_2P_2O_7$ в кислоте, фильтрование и обработка нерастворимого остатка плавиковой кислотой производят для внесения поправки на небольшое количество кремнекислоты, которое может присутствовать в $Mg_2P_2O_7$.

6. Различия в составе осадка $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ не отражаются на результатах анализа, полученных этим методом.

**2. Взвешивание фосфора в виде $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$.** Как было указано выше, осадок фосфоромолибдата аммония можно высушивать при 110° до $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ или прокаливать при 450° до $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Последняя весовая форма лучше. Этим методом удобно пользоваться взамен алкалиметрического, когда определение фосфора проводят изредка. Малый фактор пересчета на фосфор является существенным преимуществом метода. О точности его см. на стр. 413.

*Ход анализа.* Осаждение фосфоромолибдата аммония проводят, как указано выше, при описании магнезиального метода [1]. Осадок отфильтровывают через взвешенный фарфоровый фильтрующий тигель или через тигель Гуча, предварительно прокаленный при 400—450°. Промыв осадок в тигле 5%-ным раствором $NH_4NO_3$, переносят тигель в электрическую муфельную печь и прокаливают при 400—450° в течение часа. Прокаливание повторяют до постоянного веса. При отсутствии в лаборатории муфельной печи можно прокаливать на горелке, для чего фильтрующий тигель с осадком вставляют в обыкновенный фарфоровый тигель и нагревают последний до темнокрасного каления. Остаток после прокаливания должен иметь сине-черный цвет; в нем не должно быть ни желтых частиц (неразложенный фосфоромолибдат аммония), ни белых частиц (слишком высокая температура прокаливания). Этот остаток гигроскопичен.

**3. Алкалиметрический метод.** В этом методе осадок фосфоромолибдата аммония растворяют в определенном количестве титрованного раствора NaOH и избыток последнего оттитровывают обратно раствором кислоты. Индикатором служит фенолфталеин. По числу миллилитров раствора NaOH, израсходованному на реакцию с осадком, можно вычислить содержание фосфора в осадке по уравнению:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 23NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow 11Na_2MoO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + NaNH_4HPO_4 + 11H_2O.$$

Такой расчет основан на предположении, что осадок имеет идеальный состав (т. е. отношение фосфора к окиси молибдена в нем равно 1 : 12) и не содержит $HNO_3$.

*Реактивы*: 1) едкий натр, 0,1*N* раствор. Концентрированный раствор NaOH, не содержащий карбоната, разбавляют прокипяченной и охлажденной водой до концентрации приблизительно равной 0,1*N* (стр. 571). Титр раствора устанавливают по бифталату с индикатором фенолфталеином (стр. 572).

2) Азотная кислота, 0,1*N* раствор азотной кислоты. 7 *мл* концентрированной $HNO_3$ разбавляют водой до 1 *л*. Титр этого раствора устанавливают по титрованному раствору NaOH (см. выше) с индикатором фенолфталеином.

*Ход анализа.* Навеску от 1 до 3 *г* стали (в зависимости от содержания фосфора) переносят в коническую колбу емкостью 250 *мл*, растворяют в $HNO_3$ и обрабатывают $KMnO_4$ и сульфитом, как описано выше (см. магнезиальный метод). После удаления $SO_2$ кипячением охлаждают раствор до 30°, прибавляют к нему 35 *мл* 6*N* раствора аммиака [2] и 40 *мл* молибденового

---

[1] Нерастворимый осадок должен быть отфильтрован перед добавлением молибденового реактива.

[2] Появившийся осадок гидроокиси железа должен при перемешивании полностью перейти в раствор.

реактива, закрывают колбу пробкой и взбалтывают 5—10 мин. Затем осадку дают собраться на дне колбы, декантируют прозрачную жидкость через плотный беззольный фильтр и промывают осадок в колбе и на фильтре сначала два раза порциями по 5 *мл* разбавленной (1 : 100) $HNO_3$, а затем 1%-ным раствором $KNO_3$ до исчезновения кислой реакции промывных вод (проба с метилоранжевым.

Фильтр с осадком переносят обратно в колбу, где производилось осаждение, прибавляют примерно 20 *мл* 0,1*N* раствора NaOH и взбалтывают для растворения осадка.

Если осадок полностью не растворится, добавляют еще NaOH и продолжают взбалтывание, пока все не перейдет в раствор. После этого приливают 50 *мл* не содержащей $CO_2$ воды, 5 капель 0,1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1*N* раствором $HNO_3$. Раствор $HNO_3$ добавляют с избытком в несколько капель и заканчивают титрование прибавлением раствора NaOH до появления слабого розового окрашивания.

Если титр раствора NaOH был установлен по бифталату и пересчитан на фосфор по уравнению реакции (т. е. 1P : 23NaOH), то нужно провести глухой опыт. Вместо этого можно пользоваться эмпирическим титром, найденным по стали с известным содержанием фосфора, состав которой близок к составу анализируемой стали.

Примечания. 1. Приведенный ход анализа применим ко всем углеродистым сталям и к некоторым специальным (легированным) сталям. Специальные стали, указанные в примечании 1 при описании магнезиального метода на стр. 743 требуют несколько иной обработки.

2. Очень важно, чтобы осадок фосфоромолибдата аммония, полученный при применении алкалиметрического метода, содержал в себе фосфор и окись молибдена в правильном отношении (т. е. 1 : 12). Поэтому необходимо обращать особое внимание на температуру раствора при осаждении. При слишком высокой температуре получится осадок со слишком большим содержанием $MoO_3$ и результаты для фосфора окажутся повышенными. Кроме того, при высоких температурах возрастает загрязнение осадка ванадием и мышьяком. Не следует поэтому нагревать раствор выше 45°.

В присутствии мешающих элементов, указанных в методе 1, промежуток времени между осаждением и фильтрованием следует увеличить и добавлять больше молибдата аммония.

3. Конечная точка титрования при пользовании фенолфталеином в качестве индикатора не очень резка. При pH около 8 молибдат все еще находится в форме $Na_2MoO_4$; дальнейшее добавление кислоты приводит к медленному понижению pH с образованием кислых комплексных молибдатов. Поэтому необходимо применение фенолфталеина. В конце титрования большая часть фосфора находится в виде $Na_2HPO_4$. Присутствие ионов $NH_4^+$ делает конечную точку несколько неотчетливой. Для нейтрализации всего аммиака до ионов $NH_4^+$ надо было бы пользоваться метилкрасным, но в нейтральной точке по метилкрасному значительная часть молибдатов перешла бы в кислые комплексы. К счастью, количество аммиака по сравнению с концентрацией молибдата так незначительно (см. уравнение, стр. 746), что ошибка, вводимая при применении фенолфталеина в качестве индикатора, очень мала.

4. Это — метод, наиболее часто применяемый в массовых анализах. Он дает достаточно правильные результаты в очень короткое время.

## Сера

Мы опишем здесь два метода определения серы. Первый из них, при котором сера взвешивается в виде $BaSO_4$, является наиболее точным.

**1. Весовой метод; взвешивание в виде сульфата бария.**

*Сущность метода.* Сталь растворяют в концентрированной $HNO_3$; сера, присутствующая в черных металлах в виде сульфидов, при этом окисляется до сульфата:

$$3FeS + 12HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 9NO + 6H_2O$$

$$(\text{или } FeS + 4H^+ + 3NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + 3NO + 2H_2O).$$

Так как ионы $NO_3^-$ и ионы $Fe^{3+}$ значительно захватываются осадком $BaSO_4$ (стр. 345), необходимо предварительное их удаление. Ионы $NO_3^-$ разрушают выпариванием раствора с соляной кислотой; выделяющуюся при этом кремнекислоту обезвоживают и затем отфильтровывают. Трехвалентное железо восстанавливают до двухвалентного обработкой металлическим цинком в кислом растворе. Избыток цинка отфильтровывают вместе с кремнекислотой. В фильтрате осаждают ионы $SO_4^{2-}$ добавлением хлорида бария.

Осадок $BaSO_4$ отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают.

*Ход анализа.* Навеску в 5 *г* пробы переносят в коническую колбу емкостью 250 *мл* и растворяют в 50 *мл* концентрированной $HNO_3$. Если растворение идет медленно, добавляют через известные промежутки времени по несколько капель соляной кислоты, всего около 5 *мл*. Когда вся проба растворится, прибавляют 0,5 *г* химически чистого NaCl, выпаривают раствор досуха и нагревают сухой остаток 10—15 мин. на горячей плитке. По охлаждении приливают 30 *мл* концентрированной HCl, выпаривают досуха и нагревают сухой остаток, как раньше. Затем снова приливают 30 *мл* HCl, выпаривают раствор до сиропообразного состояния и прибавляют еще 5 *мл* HCl, 25 *мл* воды и 5 *г* гранулированного (20—30 меш), не содержащего серы цинка. Поместив колбу на паровую баню, нагревают содержимое до полного восстановления трехвалентного железа и прекращения выделения водорода. Остаток цинка и кремнекислоту отфильтровывают через маленький фильтр, собирая фильтрат в стакан емкостью 250 *мл*. Фильтр с остатком промывают 50—75 *мл* разбавленной (1 : 50) HCl. Фильтрат нагревают до 70° и осаждают сульфат добавлением 10 *мл* 10%-ного раствора $BaCl_2$. Раствору с выпавшим осадком $BaSO_4$ дают постоять не меньше 18 час., отфильтровывают осадок через плотный беззольный фильтр (синяя лента) и промывают его сначала промывной жидкостью, в 1 *л* которой содержатся 10 *мл* HCl и 10 *мл* 10%-ного раствора $BaCl_2$ (для удаления железа), а затем холодной водой до удаления хлоридов (проба с $AgNO_3$). На последнее промывание должно пойти

не более 50—75 *мл* воды. Фильтрат с промывными водами тщательно просматривают, не прошли ли в него сквозь фильтр частицы осадка $BaSO_4$. Фильтр с осадком сжигают во взвешенном тигле и прокаливают до постоянного веса на горелке Теклю. При желании получить особо точные результаты осадок прокаливают в платиновом тигле, затем обрабатывают прокаленный и взвешенный осадок одной каплей 12*N* $H_2SO_4$ и 0,5—1 *мл* плавиковой кислоты, выпаривают досуха, снова прокаливают и взвешивают.

Глухой опыт в данном случае необходим, причем его проводят через все стадии анализа. Результат глухого опыта вычитают из результата анализа и рассчитывают процентное содержание серы в пробе.

Примечания. 1. Приведенный ход анализа может применяться ко всем углеродистым сталям, чугунам и большинству специальных сталей. Вольфрамовые стали требуют особой обработки.

2. Двухвалентное железо и хлорид цинка $ZnCl_2$ не захватываются заметно осадком $BaSO_4$. Осадок $BaSO_4$ все же никогда не получается совершенно чистым, он всегда содержит примеси, например, $BaCl_2$. При анализе специальных сталей некоторые составные их части (например хром и вольфрам) могут сильно загрязнить осадок; в этих случаях надо применять особые меры для предупреждения влияния этих примесей. Обычное же загрязнение осадка (хлоридом) в данном случае (когда содержание серы сравнительно невелико) серьезного значения не имеет.

3. Осадок надо сначала промывать разбавленным раствором HCl для предупреждения гидролиза солей тяжелых металлов. Так как $BaSO_4$ заметно растворим в разбавленных растворах кислот, даже в присутствии $BaCl_2$ (в первой промывной жидкости), то промывание надо производить по возможности малым объемом этой жидкости. При очень точной работе $BaSO_4$, перешедший в раствор во время промывания, выделяют, выпаривая промывные воды досуха и обрабатывая сухой остаток небольшим количеством воды, содержащей $BaCl_2$ и HCl. Остаток отфильтровывают, промывают и прокаливают. Согласно Ленделю, Гофману и Брайту, выделенный таким образом остаток соответствует 0,003% (или меньше) серы при навеске 4,57 *г* (факторный вес).

4. Следует избегать нагревания сосудов на газе (за исключением прокаливания $BaSO_4$), чтобы не вводить таким образом серу из газа в анализируемый раствор.

**2. Метод отгонки.** *Сущность метода.* В этом методе навеску пробы растворяют в соляной кислоте и поглощают выделившийся $H_2S$ аммиачным раствором $ZnSO_4$ или $CdCl_2$. Образующийся осадок ZnS или CdS титруют в кислом растворе титрованным раствором иода. Вместо последнего удобно пользоваться раствором смеси $KJO_3$ и KJ; в кислой среде эти две соли реагируют друг с другом с выделением иода, который окисляет $H_2S$ до серы:

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O,$$

$$H_2S + J_2 \rightarrow S + 2J^- + 2H^+.$$

Конечная точка титрования определяется при помощи крахмала.

Этот метод анализа основан на предположении, что вся сера находится в пробе в виде сульфидов и что при обработке пробы

кислотой сера полностью выделяется в виде $H_2S$. Это бывает не всегда, и потому метод отгонки не дает таких правильных результатов, как весовой метод. Но так как первый метод очень быстрый, его постоянно применяют в заводских лабораториях, когд состав пробы заранее известен. Точность метода можно увеличить, устанавливая титр иода по стали с известным содержанием серы, причем такая сталь-нормаль должна быть возможно более близкой к анализируемой стали во всех отношениях.

*Прибор.* Колба для перегонки емкостью 250 *мл* с резиновой пробкой, имеющей два отверстия. В одно отверстие вставляют трубку, доходящую почти до дна колбы и снабженную воронкой наверху; в другое отверстие входит ловушка для улавливания брызг, соединенная с трубкой, погруженной в коническую колбу емкостью в 250 *мл* и доходящей почти до дна последней.

*Необходимые реактивы.* Аммиачный раствор сульфата цинка. 20 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды и прибавляют 100 *мл* концентрированного раствора аммиака. Если при стоянии полученного раствора выпадает осадок, последний отфильтровывают.

Раствор смеси иодата калия и иодида калия. Около 1,1 *г* чистого, сухого $KJO_3$, отвешенного с точностью до 1 *мг*, растворяют в воде, прибавляют 12 *г* KJ и разбавляют до 1 *л*. Титр полученного раствора в пересчете на серу вычисляют по количеству взятого $KJO_3$.

Крахмал, 0,2%-ный раствор (стр. 640). Этот раствор должен с иодом давать отчетливое изменение окраски.

*Ход анализа.* Навеску в 5 *г* стали помещают в колбу для перегонки, вставляют в последнюю пробку и погружают отводную трубку в коническую колбу, содержащую 100 *мл* воды и 10 *мл* аммиачного раствора $ZnSO_4$. Затем вливают через воронку в колбу для перегонки 80 *мл* разбавленной (1 : 1) HCl и нагревают колбу пламенем так, чтобы выделение газа происходило быстро и непрерывно. Когда вся проба перейдет в раствор, кипятят последний 1 мин. и отделяют отводную трубку так, чтобы она осталась в приемнике. К жидкости в приемнике прибавляют 5 *мл* 0,2%-ного крахмала, 40 *мл* разбавленной (1 : 1) HCl и сейчас же титруют раствором $KJO_3 + KJ$ до появления неисчезающего синего окрашивания.

Многие чугуны и некоторые специальные стали нельзя анализировать этим методом, так как при анализе их получаются неверные результаты.

Примечания. 1. Так как метод этот более или менее эмпирический, то при анализе надо строго придерживаться всех указаний. Нельзя, например, брать навеску, значительно отличающуюся от 5 *г* в ту или другую сторону, ибо в таких случаях можно получить результат, заметно отличающийся от действительного.

2. Ниже приведены результаты определения серы в нормальных образцах чугунов и сталей американского Бюро стандартов, произведенные методами окисления и отгонки.

| Анализируемый материал | Процентное содержание серы, найденное | |
|---|---|---|
| | взвешиванием в виде $BaSO_4$ | отгонкой в виде $H_2S$ |
| Чугун № 4d . . . . . | 0,075 | 0,072 |
| Бессемеровская сталь № 8d . . . . . | 0,083 | 0,084 |
| Основная мартеновская сталь № 11d . . | 0,041 | 0,041 |
| Хромо-ванадиевая сталь № 30c . . . . . | 0,014 | 0,013 |
| Никелевая сталь № 33b . . . . . | 0,032 | 0,031 |

## Кремний

*Сущность метода.* Сталь или чугун растворяют в $H_2SO_4$, $HClO_4$ или HCl (иногда при помощи окислителей, например $HNO_3$) и полученный раствор выпаривают до появления густых белых паров (в случае применения серной или хлорной кислот) или досуха (в случае применения соляной кислоты). Таким образом, кремневая кислота обезвоживается и становится почти нерастворимой. Затем прибавляют воду или кислоту для растворения растворимых солей и отфильтровывают кремнекислоту. Однократное выпаривание и обезвоживание кремнекислоты никогда не приводит к полному отделению последней; после второго выпаривания и обезвоживания раствор уже почти не содержит кремнекислоты. Однако для всех рядовых анализов (исключая особо точные определения) достаточно одного выпаривания, если анализируемый металл содержит не более 0,5% Si. Выделенный указанным методом остаток кремнекислоты никогда не бывает совершенно чистым. Его прокаливают при высокой температуре и взвешивают как $SiO_2$ + примеси. Затем остаток обрабатывают обычным путем плавиковой кислотой для удаления $SiO_2$ и остаток взвешивают. Потеря в весе показывает содержание кремнекислоты (стр. 421).

*Ход анализа* (сернокислотный метод). Навеску в 5 *г* пробы переносят в чашку емкостью 300 *мл* и растворяют в 125 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$. Для ускорения растворения чашку слегка подогревают. (Определение можно ускорить, растворяя металл в разбавленной HCl и добавляя затем $H_2SO_4$). Полученный раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, следя за тем, чтобы не было разбрызгивания. Примерно через 3 мин. после начала выделения паров $H_2SO_4$ снимают чашку с огня и дают ей несколько остыть. Затем прибавляют сразу 100 *мл* воды и нагревают до 40°. Жидкость перемешивают до растворения солей и, если нужно, подогревают, но не до кипения. Когда все, кроме кремнекислоты, перейдет в раствор, сейчас же приступают к фильтрованию. Фильтруют через неплотный фильтр (красная лента). Частицы кремнекислоты, приставшие к стенкам чашки, снимают с помощью стеклянной палочки с резиновой трубкой на

конце (* или, лучше, при помощи кусочка беззольной фильтровальной бумаги *). Осадок на фильтре промывают разбавленной (1 : 20) HCl, пока все соли железа не будут отмыты (шестикратного промывания достаточно), и потом несколько раз горячей водой. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, нагревают слабым пламенем для озоления и, когда весь уголь выгорит, прокаливают на полном пламени горелки Мекера. Если прокаливают в электрической муфельной печи, то ее температуру регулируют в пределах 1050—1150°. По достижении постоянного веса обливают остаток в тигле несколькими каплями разбавленной (1 : 1) $H_2SO_4$ и приблизительно 5 *мл* HF. Тигель переносят в радиатор и выпаривают сначала плавиковую, а потом серную кислоту и прокаливают тигель на горелке Мекера или в муфеле, как раньше. Разность в весе тигля с остатком до и после обработки соляной кислотой показывает содержание $SiO_2$. При очень точной работе проводят глухой опыт.

Примечания. 1. При анализе сталей, содержащих менее 0,5% кремния, берут навеску в 5 *г*. Если содержание кремния в стали выше, навеску соответственно уменьшают. При анализе чугуна навеску берут в 1 *г*. Специальные стали можно анализировать этим же методом, если их растворяют в $H_2SO_4$ или HCl; в других случаях пользуются для растворения навески азотной кислотой, одной или вместе с соляной кислотой (см. определение вольфрама, стр. 761).

2. Кремний в сталях и чугунах находится в виде силицида железа, но потери кремния в виде $SiH_4$ при растворении навески в неокисляющих кислотах можно не опасаться.

3. В табл. 60 приведены результаты определения кремния в сталях обезвоживанием кремнекислоты различными кислотами[1].

Таблица 60. *Содержание кремния, полученное однократным выпариванием*

| Сталь | Действительное содержание кремния % | Содержание кремния, найденное различными методами, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $H_2SO_4$ | $HNO_3$ | $HClO_4$ | HCl |
| Кремнистая сталь . | 4,70 | 4,66 | 4,60 | 4,67 | 4,63 |
| Кислая электросталь | 0,450 | 0,435 | 0,431 | 0,436 | 0,428 |
| Кислая мартеновская сталь . . . . . | 0,112 | 0,105 | 0,105 | 0,106 | 0,103 |

Главным преимуществом метода выпаривания с $HClO_4$ является легкая растворимость безводных перхлоратов. Пользование хлорной кислотой для обезвоживания кремнекислоты особенно удобно при анализе сталей, содержащих большие количества хрома или никеля, так как применение $H_2SO_4$ в этих случаях затруднено малой растворимостью сульфатов никеля и хрома.

4. Прокаленный остаток $SiO_2$ всегда содержит в себе посторонние примеси в разных количествах, в зависимости от состава стали и примененного метода. Из возможных загрязнений следует упомянуть: окись алюминия,

[1] R. Fowler, Ind. Eng. Ch. Anal. Ed. 4, 382 (1932).

окись титана, фосфат титана, окись железа и т. д. Вес чистой $SiO_2$ находят по разности после обработки прокаленного остатка плавиковой и серной кислотами. В присутствии фосфора в остатке надо серную кислоту после обработки $HF + H_2SO_4$ отгонять при возможно более низкой температуре, чтобы избежать потери фосфора. Если в остатке после обработки $HF + H_2SO_4$ содержится вольфрам, то последнее прокаливание надо производить ниже 800°, иначе возможно улетучивание $WO_3$.

## Никель

**Осаждение диметилглиоксимом.** Для точного определения никеля этот метод [1] применяется особенно часто.

*Сущность метода.* Кислый раствор стали, содержащий трехвалентное железо, обрабатывают винной кислотой и спиртовым раствором диметилглиоксима. При добавлении аммиака в небольшом избытке к этому раствору никель количественно выпадает в осадок в виде никель-диметилглиоксима, который отфильтровывают, промывают, высушивают при 100—120° и взвешивают (стр. 81).

Осадок нерастворим в разбавленных растворах аммиака, в уксусноацетатных растворах и в избытке реактива; он растворяется в сильнокислых растворах и в растворах, содержащих большое количество спирта. Добавление тартрата необходимо для предупреждения осаждения трехвалентного железа в аммиачном растворе; ионы $Fe^{3+}$ образуют с тартрат-ионами комплексные ионы, из которых железо не осаждается щелочами в виде гидроокиси.

Большие количества меди и кобальта замедляют осаждение никеля диметилглиоксимом, но это затруднение можно преодолеть, добавляя достаточно большой избыток диметилглиоксима и оставляя раствор после осаждения на более продолжительное время.

Излишне больших количеств реактива следует избегать, так как диметилглиоксим не очень хорошо растворяется в воде (и разбавленном спирте) и может выпасть в осадок. Кроме того, введение в раствор очень большого количества реактива (а, следовательно и спирта) может заметно повысить растворимость осадка. Приведенный ниже ход анализа применим к простым никелевым сталям.

*Ход анализа.* Навеску около 1 *г* стали помещают в стакан емкостью 400 *мл* и растворяют в 50 *мл* разбавленной (1 : 1) HCl. Если нужно ускорить растворение, смесь подогревают; затем осторожно прибавляют 10 *мл* разбавленной (1 : 1) $HNO_3$ и кипятят несколько минут для удаления окислов азота. Полученный раствор разбавляют до 200 *мл* и прибавляют к нему 7 *г* винной кислоты. По растворении винной кислоты нейтрализуют раствор концентрированным раствором аммиака и приливают 1 *мл* избытка последнего. Если в растворе будет заметен нерастворимый остаток (* углерод, кремнекислота и т. п. *), его отфильтровывают через

[1] Л. Чугаев. Ber. **38**, 2520 (1905); Z. anorg. ch. **46**, 144 (1905). O. Brunck, Z. angew. Ch. **20**, 834, 1844 (1907); **27**, 315 (1914).

бумажный фильтр и промывают горячей водой. Прозрачный фильтрат слегка подкисляют HCl, нагревают примерно до 80° и прибавляют 20 *мл* 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Затем приливают раствор аммиака до слабощелочной реакции и дают постоять от 30 до 60 мин., после чего фильтруют через взвешенный фильтрующий тигель и промывают осадок горячей водой, пока промывные воды не перестанут показывать реакцию на ионы $Cl^-$ при добавлении к ним $HNO_3$ и $AgNO_3$. Фильтрат проверяют на полноту осаждения, прибавляя к нему еще немного раствора диметилглиоксима. Тигель с осадком высушивают, нагревая его в сушильном шкафу при 110—120° в течение 1 часа. Нагревание повторяют до постоянного веса. Высушенный осадок содержит 20,32% никеля.

Примечания. 1. Величина навески рассчитана на стали, содержащие около 1% никеля. При большем или меньшем содержании никеля берут соответственно меньшие или большие навески.

2. Если содержание никеля очень мало, надо раствор оставить на ночь перед фильтрованием.

**Другие методы.** Никель можно также определять электролизом. При этом медь и кобальт выделяются вместе с никелем. Многие элементы, присутствующие в сталях, мешают электролитическому определению. Можно также определять никель объемным путем, титруя его раствором KCN (стр. 593).

## Хром

Почти все методы определения хрома в сталях основаны на окислении его до хромата и титровании последнего различными объемными способами (или определении хромата колориметрически, если содержание хрома невелико). Объемным путем хромат определяют, прибавляя к раствору отмеренное количество восстановителя, обычно $FeSO_4$, и обратно титруя избыток этого восстановителя перманганатом. Можно также непосредственно титровать хромат раствором $FeSO_4$, определяя конец титрования потенциометрическим способом. Во всех случаях хромат восстанавливается до трехвалентного хрома.

Окисление солей трехвалентного хрома до хромата в горячем кислом растворе (обычная среда, в которой производится это окисление) можно проводить многими окислителями, из которых следует упомянуть: персульфаты щелочных металлов в присутствии $AgNO_3$, $HClO_4$, $KMnO_4$ и $KBrO_3$. Избыток персульфата разрушается кипячением раствора, избыток $HClO_4$ превращают в неокисляющую форму простым разбавлением раствора водой. Если сталь содержит ванадий, то последний окисляется до ванадата $VO_4^{3-}$. При добавлении $FeSO_4$ ванадат восстанавливается до ванадила $VO^{2+}$, но ионы ванадила затем снова медленно окисляются до ванадата при обратном титровании раствора перманганатом.

Таким образом, присутствие ванадия серьезно не отражается на результатах определения, если титрование выполнять надле-

жащим методом. Однако, в присутствии V конечная точка получается не очень удовлетворительной. Лучше в этих случаях заменять $FeSO_4$ титрованным раствором арсенита.

Так как ванадий в хромовых сталях встречается очень часто, удобно определение обоих элементов производить из одной навески.

## Ванадий

Объемное определение ванадия включает или: а) восстановление ванадата до ванадила, или б) окисление соли ванадила до ванадата с учетом возможного мешающего влияния других элементов, присутствующих в стали. Так как определение ванадия чаще всего требуется при анализе хромованадиевых сталей, мы приведем здесь методы, дающие возможность одновременного определения обоих этих элементов. Таких методов имеется много. Мы выбираем из них два.

**1. Метод Виллярда и Юнга** [1]. В этом методе хром и ванадий окисляют до хромата и ванадата при помощи $HClO_4$, затем раствор разбавляют водой, что приводит к уничтожению окисляющих свойств хлорной кислоты, и к нему прибавляют в избытке отмеренное количество $FeSO_4$ для восстановления хромовой и ванадиевой кислот. Избыток $FeSO_4$ затем определяют титрованием раствора перманганатом калия с применением комплекса *о*-фенантролина и двухвалентного железа (* ферроина *) в качестве окислительно-восстановительного индикатора (стр. 509). Реакция между ионами ванадила и перманганатом в сильнокислом растворе, в каком производится это титрование, идет настолько медленно, что конечная точка титрования железа получается очень отчетливой. После титрования избытка $FeSO_4$ кислотность раствора снижают и титруют ионы ванадила перманганатом при 50°. При этой температуре реакция между солью ванадила и перманганатом идет быстро и с тем же индикатором получается вторая конечная точка титрования (ванадиевая кислота не имеет настолько высокого окислительного потенциала, чтобы она могла повлиять на цвет индикатора).

*Необходимые растворы.* 0,05*N* раствор перманганата калия. Раствор приготовляют и устанавливают его титр обычным методом.

0,1*N* раствор соли Мора, содержащей 20 *мл* $H_2SO_4$ в 1 *л*. Титр раствора устанавливают перед самым определением. Для этого его титруют раствором перманганата в присутствии хлорной кислоты с *о*-фенантролин-железным комплексом в качестве индикатора. Установка титра производится так же, как и титрование двухвалентного железа при определении (см. ниже, ход анализа).

Индикатор: комплекс *о*-фенантролина и двухвалентного железа, 0,025*M* раствор.

[1] H. Willard, Ph. Young, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **6**, 48 (1934).

*Ход анализа.* Подходящую навеску пробы (2 *г* при анализе сталей с низким содержанием хрома) переносят в стакан емкостью 500—600 *мл*, прибавляют 20—25 *мл* 70%-ной $HClO_4$, покрывают часовым стеклом и слегка нагревают. Если реакция начинает итти слишком бурно, стакан сейчас же снимают с огня. По растворении навески раствор кипятят еще 15—20 мин. и охлаждают стакан сначала некоторое время на воздухе, затем в холодной воде. К охлажденному раствору приливают 25 *мл* воды (обмывая ею часовое стекло) и кипятят раствор 3 мин., после чего его разбавляют до 250—300 *мл* и охлаждают до комнатной температуры. К полученному раствору (*содержащему хром в виде хромата *) прибавляют 20 *мл* 6*М* фосфорной кислоты и затем вливают из бюретки отмеренное количество раствора соли Мора, так чтобы последняя оказалась в избытке. После добавления 3 капель индикатора раствор титруют перманганатом до перехода окраски из красной в чисто зеленую.

После этого добавляют к раствору такое количество твердого ацетата натрия, чтобы его хватило на реакцию со свободной $HClO_4$, присутствующей в растворе. Необходимое количество ацетата натрия можно рассчитать, предполагая, что на растворение и окисление каждого грамма стали расходуется 5,4 *мл* 70%-ной $HClO_4$ и что на каждый *мл* оставшейся $HClO_4$ требуется 1,6 *г* ацетата натрия. Можно также прибавлять ацетат натрия маленькими порциями (нагревая в то же время раствор) до момента, когда дальнейшее добавление ацетата вызвало бы образование неисчезающего осадка фосфата железа (III). Затем нагревают раствор до 50° (пользуются термометром) и медленно титруют перманганатом. В конце титрования окраска изменяется от красной к зеленой. Красный цвет не должен появляться обратно в течение по крайней мере 1 мин. По числу миллилитров перманганата, израсходованному в каждом из этих двух титрований и по числу миллилитров прибавленного в начале раствора соли Мора рассчитывают процентное содержание хрома и ванадия в стали.

**2. Метод Кольтгофа и Сендэла** [1]. В этом методе окисление хрома и ванадия производят в кислом растворе броматом калия [2]. Избыток последнего, а также продукты окисления марганца восстанавливают кипячением раствора с $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии небольшого количества HCl. По охлаждении к раствору прибавляют отмеренное количество титрованного раствора мышьяковистой кислоты; хромовая кислота при этом восстанавливается до соли трехвалентного хрома, а ванадат остается без изменения (см. примечание 1). Избыток мышьяковистой кислоты оттитровывают обратно перманганатом в присутствии следов иодида, действующего как катализатор (примечание 2). Таким образом определяют хром. Ванадий определяют в том же растворе, ти-

[1] I. Kolthoff, E. Sandell, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **2**, 140 (1936).

[2] Вместо $KBrO_3$ можно, конечно, применять и другие окислители, например $HClO_4$ или $K_2S_2O_8$.

труя его раствором соли Мора с дифенилбензидином в качестве индикатора ($VO_4^{3-} \rightarrow VO^{2+}$).

*Реактивы.* 0,1000*N* раствор мышьяковистой кислоты. Навеску в 4,947 *г* чистого $As_2O_3$ растворяют в 50 *мл* 1*N* NaOH, разбавляют почти до 1 *л*, нейтрализуют или слегка подкисляют HCl и затем снова разбавляют точно до 1 *л*. Если чистого мышьяковистого ангидрида в лаборатории нет, можно приготовить приблизительно 0,1*N* раствор и затем установить его титр по перманганату.

0,025*N* раствор перманганата калия. Титр этого раствора устанавливают по титрованному раствору мышьяковистой кислотой (этот последний раствор подкисляют HCl так, чтобы он стал 1*N* по содержанию HCl, добавляют 1 каплю 0,002*N* раствора KJ и титруют перманганатом до появления неисчезающего розового окрашивания). Можно титр перманганата устанавливать и по оксалату натрия.

Соль Мора, 0,025*N* раствор примерно в 0,5*N* $H_2SO_4$.

KJ, 0,002*N* раствор. Катализатор.

Дифенилбензидин, 0,1%-ный раствор этого индикатора в концентрированной $H_2SO_4$.

*Ход анализа.* Навеску от 2 до 3 *г* стали (при содержании хрома, равно 1%) переносят в коническую колбу емкостью 250 *мл*, прибавляют 25 *мл* воды, затем по 1,5 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ на каждый грамм стали и сверх того избыток $H_2SO_4$ в 1—2 *мл* и, наконец, 3—4 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты. Для ускорения растворения жидкость подогревают. Когда вся сталь растворится, добавляют по каплям 1 *мл* концентрированной $HNO_3$ на каждый грамм стали. Затем раствор кипятят для удаления окислов азота, разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют 1,5 *г* чистого $KBrO_3$ и снова кипятят 5 мин. После этого прибавляют осторожно 5 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и кипятят до удаления большей части брома. Затем приливают 10 *мл* 1*N* HCl и продолжают кипячение, пока иодокрахмальная бумажка, помещенная у горлышка колбы, не перестанет окрашиваться в синий цвет, что указывает на полное удаление брома. Во время кипячения объем раствора надо сохранять в пределах 75—100 *мл*, прибавляя, если нужно, воды. Охладив раствор до комнатной температуры, прибавляют к нему 6—8 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты, 1—2 капли 0,002*N* раствора KJ и вливают из бюретки титрованный раствор мышьяковистой кислоты, пока цвет раствора в колбе не станет зеленым (полное восстановление хромовой кислоты), и еще избыток в несколько миллилитров. Через 3—5 мин. избыток мышьяковистой кислоты обратно оттитровывают $KMnO_4$; конец титрования определяется резким переходом окраски раствора в темный голубовато-зеленый цвет.

Для восстановления избытка перманганата к оттитрованному раствору добавляют 1 каплю раствора мышьяковистой кислоты и затем столько ацетата натрия, сколько требуется для реакции с присутствующей в растворе свободной кислотой (примерно по

5 *г* $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ на каждый миллилитр концентрированной $H_2SO_4$, включая кислоту индикатора, который будет затем прибавлен, и по 1,5 *г* той же соли на каждый миллилитр 12*N* HCl). При этом не должен образовываться осадок. Прибавив еще от 0,5 до 1,0 *мл* 0,1%-ного раствора индикатора дифенилбензидина, дают жидкости постоять около 5 мин. и титруют ее медленно 0,025*N* раствором $FeSO_4$. В конце титрования окраска раствора переходит из синей в зеленую или голубовато-зеленую. К объему израсходованного на титрование 0,025*N* раствора $FeSO_4$ прибавляют поправку на индикатор, равную 0,03 *мл* на каждую 0,1 *мл* прибавленного 0,1%-ного раствора дифенилбензидина.

Примечания. 1. Небольшое восстановление ванадата мышьяковистой кислотой не приведет к ошибке, так как при обратном титровании раствора $KMnO_4$ ион ванадила снова окисляется до ванадата.

2. В отсутствие следов иодида (или иодата), являющегося катализатором при титровании арсенит-ионов перманганатом, количественное восстановление последнего до двухвалентного марганца невозможно; получается коричневый раствор, содержащий трехвалентный и четырехвалентный марганец. В присутствии следов KJ и небольшого количества хлоридов реакция проходит гладко и быстро; конец титрования очень отчетливый.

3. При особо точной работе ошибку титрования надо определять экспериментально как при титровании хромовой кислоты, так и при титровании ванадата.

4. О применении окисленной дифениламинсульфоновой кислоты и дифениламина в качестве индикаторов при определении ванадия см. [1].

При пользовании дифениламинсульфоновой кислотой ванадий можно титровать в присутствии вольфрама.

## Молибден

Хороший и быстрый метод определения молибдена в сталях был предложен Ноульзом [2]. В этом методе молибден количественно осаждают из кислого раствора добавлением α-бензоиноксима и полученный осадок прокаливают до окиси молибдена $MoO_3$. Из других элементов этим реактивом в минеральнокислом растворе осаждаются только вольфрам, шестивалентный хром, пятивалентный ванадий, палладий и тантал.

Хром и ванадий восстанавливают: первый до трехвалентного, второй — до четырехвалентного состояния; в восстановленном виде оба эти элемента не осаждаются α-бензоиноксимом. Вольфрам осаждают вместе с молибденом, а затем вводят на него поправку, как описано ниже.

*Реактивы.* 1) 2%-ный раствор α-бензоиноксима в 95%-ном спирте.

2) Промывная жидкость: раствор, в 1 *л* которого содержатся 50 *мл* реактива 1 и 10 *мл* $H_2SO_4$.

*Ход анализа.* Навеску в 1 *г* стали растворяют в 50 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$ и полученный горячий раствор обраба-

[1] Willard, Young, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **5**, 154, 158 (1933).
[2] H. Knowles, Bur. of Standards, J. of Research, **9**, 1 (1932).

тывают минимальным количеством азотной кислоты, необходимым для окисления молибдена и разложения карбидов (на 1 *г* навески достаточно 1 *мл* $HNO_3$). Раствор затем кипятят для удаления окислов азота, фильтруют, если он не вполне прозрачный, разбавляют до 100 *мл*, охлаждают и добавляют раствор соли Мора в количестве, достаточном для восстановления ванадиевой и хромовой кислот. После этого охлаждают раствор до 5—10°, прибавляют 10 *мл* раствора α-бензоиноксима, потом бромной воды, пока жидкость не окрасится в желтый цвет, и затем еще несколько миллилитров реактива. Через 10 мин. смесь фильтруют через неплотный беззольный фильтр (красная лента) и промывают осадок 150 *мл* холодной свежеприготовленной промывной жидкости. Фильтр с промытым осадком переносят во взвешенный тигель и озоляют при низкой температуре. Затем тигель прокаливают до постоянного веса при 500—525° в электрической муфельной печи.

Прокаленный остаток обрабатывают несколькими миллилитрами горячего разбавленного (1 : 3) раствора аммиака, фильтруют через маленький фильтр и тщательно промывают остаток горячей водой, содержащей немного аммиака. Фильтр с остатком сжигают, прокаливают и взвешивают. Найденный вес вычитают из веса прокаленной $MoO_3$. Фильтрат с промывными водами исследуют на содержание в нем вольфрама, для чего прибавляют в избытке соляную кислоту и немного раствора цинхонина (см. ниже «Вольфрам») и оставляют на ночь. Если выпадет осадок вольфрамата цинхонина, его отфильтровывают, промывают и прокаливают до окиси при 525°. Вес $WO_3$ вычитают из веса $MoO_3$.

Примечания. 1. Осаждение молибдена в холодном растворе производят в присутствии брома для предупреждения возможного восстановления молибдена до его низших степеней валентности действием самого α-бензоиноксима, в результате чего при первом добавлении реактива могло бы быть неполное осаждение.

На осаждение требуется от двух- до пятикратного количества α-бензоиноксима по сравнению с теоретическим. 5 *мл* раствора реактива достаточно для осаждения 0,01 *г* молибдена.

После добавления реактива раствор нельзя оставлять надолго перед его фильтрованием. Если фильтрование начнется через полчаса, то результаты получатся пониженными, само же осаждение происходит полностью в течение нескольких минут.

Высушивать осадок молибден-α-бензоиноксима и взвешивать его в этой весовой форме невозможно.

2. За температурой прокаливания $MoO_3$ надо внимательно следить. Окись молибдена начинает улетучиваться при 550°, но до 600° скорость этого улетучивания очень мала. Наиболее подходящая температура прокаливания 500—525°.

3. Обработка прокаленной и взвешенной $MoO_3$ раствором аммиака служит для внесения поправки на присутствие в ней таких веществ, как окись железа и кремнекислота, которые могли быть увлечены осадком при осаждении. Эти вещества не растворимы в аммиаке, а окись молибдена (и окись вольфрама, если таковая присутствует) легко растворяется в нем с образованием молибдата аммония.

4. Если сталь содержит вольфрам, то этот элемент будет осажден реактивом. Его надо выделить из аммиачного раствора прокаленного и

взвешенного осадка $MoO_3$( + $WO_3$) добавлением соляной кислоты и цинхонина, прокалить до окиси вольфрама и вес $WO_3$ вычесть из веса нечистой $MoO_3$.

5. Нижеследующие результаты были получены Ноульзом при анализе нормальных образцов сталей Американского бюро стандартов этим методом:

| Сталь | Действительное содержание молибдена в стали (или введенное) % | Найдено молибдена % |
|---|---|---|
| Хромо-молибденовая сталь № 72 . . . . | 0,149 | 0,166<br>0,160 |
| Основная мартеновская сталь № 11d . . | 0,51<br>5,13 | 0,152<br>5,15 |

## Вольфрам

*Сущность метода.* Сталь обрабатывают соляной или серной кислотой и затем, добавляя $HNO_3$, окисляют вольфрам до вольфрамовой кислоты $H_2WO_4$. Вольфрамовая кислота, будучи очень мало растворимой в кислых растворах, выделяется при нагревании на водяной бане почти полностью. Добавлением алкалоида цинхонина можно осаждение вольфрама сделать количественным, выделив из раствора в осадок последние малые количества вольфрама в виде вольфрамата цинхонина. Полученная таким образом $H_2WO_4$ никогда не бывает вполне чистой, в ней содержатся в больших или меньших количествах кремнекислота, окись железа и такие элементы, как хром, ванадий и молибден, если они были в стали. Осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают, промывают, прокаливают при низкой температуре и обрабатывают HF и $H_2SO_4$; кремнекислота улетучивается в виде $SiF_4$:

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O.$$

Вольфрам при этой обработке не улетучивается. Остаток прокаливают при не слишком высокой температуре и взвешивают. Прокаленный остаток является нечистой $WO_3$, содержащей указанные выше загрязнения. Для нахождения веса чистой $WO_3$ надо определить вес всех примесей и вычесть его из веса прокаленного остатка. Для этого остаток сплавляют с $Na_2CO_3$. Вольфрамовый ангидрид превращается в растворимый в воде вольфрамат натрия, а железо остается в виде нерастворимой окиси железа (III), которую можно отфильтровать, промыть, прокалить, взвесить и вес ее вычесть из веса нечистой $WO_3$.

Если в прокаленном остатке $WO_3$ находились такие элементы, как хром, ванадий и молибден, то при сплавлении остатка с $Na_2CO_3$ эти элементы превратятся в растворимые хромат натрия, ванадат натрия и молибдат натрия, которые определяют в фильтрате колориметрическими методами.

*Ход анализа.* Навеску около 2 *г* пробы помещают в стакан емкостью 400 *мл*, приливают 50 *мл* разбавленной (1 : 1) HCl и нагревают. Когда разложение пробы закончится, снимают стакан с огня и осторожно вливают в него 10 *мл* разбавленной (1 : 1) $HNO_3$. Смесь нагревают при 90—100°, пока выделенная $H_2WO_4$ не станет яркожелтой; темных частиц в стакане не должно быть. Затем разбавляют жидкость до 100 *мл*, прибавляют 5 *мл* раствора цинхонина [10%-ный раствор в HCl (1 : 1] и нагревают 30—45 мин. при температуре, близкой к точке кипения. Осадок отфильтровывают через плотный беззольный фильтр и тщательно промывают его цинхониновой промывной жидкостью (25 *мл* указанного выше реактивного раствора цинхонина разбавляют водой до 1 *л*). Фильтр с промытым осадком складывают, помещают во взвешенный платиновый тигель, высушивают, нагревая маленьким пламенем, затем озоляют и сжигают весь углерод при возможно более низкой температуре. После этого охлаждают тигель, вливают в него 1—2 капли разбавленной (1 : 1) $H_2SO_4$ и около 2 *мл* плавиковой кислоты, переносят тигель в радиатор и выпаривают сначала плавиковую, потом серную кислоты. Остаток прокаливают при 750—850°, лучше всего в муфельной печи. При отсутствии последней можно производить прокаливание на горелке Теклю; надо тогда накрыть тигель крышкой и нагревать его при темнокрасном калении. По охлаждении тигель взвешивают; так получают вес $WO_3 + Fe_2O_3 + \ldots$ и т. д. Затем сплавляют взвешенный остаток с 5 *г* чистейшего безводного $Na_2CO_3$, выщелачивают охлажденный сплав 75—100 *мл* воды, отфильтровывают не перешедший в раствор остаток через беззольный фильтр, тщательно обмывают тигель и хорошо промывают фильтр с остатком водой. Фильтр с остатком переносят затем в тигель, озоляют, сжигают углерод и остаток снова сплавляют с 0,5—1 *г*. $Na_2CO_3$. Охлажденный сплав обрабатывают 25 *мл* воды, фильтруют и промывают тигель и фильтр с остатком горячей водой. Полученный второй фильтрат соединяют с первым фильтратом и сохраняют для определения в них хрома, ванадия и молибдена (см. примечание 1). Фильтр с остатком помещают в тигель, сжигают, прокаливают и взвешивают. Таким образом получают вес $Fe_2O_3$, который вычитают из веса нечистой окиси вольфрама. Разность показывает содержание $WO_3$, по которому рассчитывают процентное содержание вольфрама в стали.

Примечания. 1. Если сталь содержит в заметных количествах хром, ванадий или молибден, то эти элементы могут оказаться в прокаленном остатке нечистой $WO_3$. Их определяют в фильтрате, полученном после сплавления прокаленного остатка с $Na_2CO_3$ и выщелачивания сплава водой и затем вводят соответствующие поправки[1] в вес $WO_3$.

2. При очень точной работе надо провести глухой опыт с $Na_2CO_3$, чтобы определить содержание в нем нерастворимых примесей.

---

[1] Подробности см.: Лендель, Гофман, Брайт, Анализ черных металлов, стр. 327, М. 1934.

## Одновременное определение кремния и вольфрама

Иногда бывает удобно определять кремний и вольфрам в стали из одной и той же навески. Это можно сделать осаждением вольфрамовой и кремневой кислот, прокаливанием осадка и взвешиванием суммы $SiO_2 + WO_3$, обработкой прокаленного остатка плавиковой и серной кислотами для удаления $SiO_2$ и вторичным взвешиванием. Потеря в весе показывает содержание $SiO_2$, вес остатка дает содержание $WO_3$ ($Fe_2O_3$ и т. п.).

*Ход анализа.* Навеску в 2 *г* стали обрабатывают кислотами и осаждают $H_2WO_4$ цинхонином, как описано выше. Осадок отфильтровывают, промывают и сохраняют. Фильтрат с промывными водами выпаривают досуха и нагревают остаток в течение часа при 105—110°. Затем остаток обливают 10 *мл* концентрированной HCl, нагревают несколько минут, разбавляют водой до 100 *мл* и нагревают до растворения всех солей. Остаток кремнекислоты отфильтровывают и промывают сначала разбавленной (1 : 20) HCl, потом 1—2 раза разбавленной (1 : 50) $H_2SO_4$.

Кремний. Оба фильтра с осадками $H_2WO_4$ и $SiO_2$ помещают во взвешенный платиновый тигель, высушивают и озоляют фильтры и сжигают углерод при низкой температуре. Затем прокаливают тигель при 750—850° в электрической муфельной печи или (что менее желательно) на горелке Теклю. По охлаждении тигель с его содержимым взвешивают, вливают в него 1—2 капли разбавленной (1 : 1) $H_2SO_4$ и 3 *мл* HF, выпаривают HF так, чтобы жидкость в тигле не кипела, и удаляют нагреванием при высокой температуре всю $H_2SO_4$. Остаток прокаливают при 750—850°. Потеря в весе показывает содержание $SiO_2$ в остатке. Вычисляют процент кремния в стали.

Вольфрам. Остаток в тигле представляет собой не чистую окись вольфрама. В вес этого остатка вносят поправку на содержание в нем $Fe_2O_3$ и т. п., как описано выше (см. определение вольфрама), и вычисляют процентное содержание вольфрама в пробе.

Примечание. Если содержание кремния в вольфрамовой стали надо определить с большой точностью, то не следует соединять это определение с определением вольфрама, так как для удаления последних следов влаги из кремнекислоты требуется температура в 1000—1100° или даже выше, а $WO_3$ при такой температуре улетучивается.

### ЛИТЕРАТУРА
### ПО АНАЛИЗУ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Bauer O., Deiss E., Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl. Вторая часть этой книги („Анализ железа и стали") имеется в русском переводе, Л. 1928.

Ледебур А., Руководство для железоделательных лабораторий, М. 1927.

Лендель Г., Дж. Гофман, Г. Брайт, Анализ черных металлов, М. 1934.

* Герке К., Руководство по химическому анализу специальных сталей весовым и объемным путем, изд. 3-е, М. 1932.

Дымов А., Технический анализ руд и металлов. Руководство для химических лабораторий, изд., 4-е М., 1944.

Монастырский Д., Примеры технического анализа в металлургическом производстве, ч. I, Л. 1935.

Цинберг С., Руководство по химическому анализу в металлургическом производстве, изд. 2-е, Л. 1931.

Круг К., Практическое руководство для работ в металлургических лабораториях, Харьков — Киев 1933.

Прянишников С., Елисеев А., Химический анализ в производстве спецстали. Экспресс-анализ, М. 1932.

Американское общество испытания материалов. Стандартные методы химического анализа металлов, Л. 1931.

ГОСТ 1367-42 и ГОСТ 2887-45. Химический анализ углеродистых, легированных сталей и чугунов и химический анализ ферросплавов. *

## *ЗАДАЧИ*

1. Почему присутствие HCl и HF недопустимо при применении висмутатного метода определения марганца?
2. Придумайте метод определения активного кислорода в висмутате натрия.
3. Какой объем 4*N* $HNO_3$ требуется для растворения 1 *г* железа, если принять, что $HNO_3$ при этой реакции восстанавливается до NO?
4. Марганцовая кислота, полученная окислением раствора 1,010 *г* стали висмутатным методом, была обработана 50,00 *мл* 0,0320*N* раствора соли Мора. Чему равно процентное содержание марганца в пробе, если на обратное титрование двухвалентного железа было израсходовано 10,18 *мл* 0,0203*N* раствора $KMnO_4$?
5. Осадок $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, полученный из навески стали в 1,000 *г*, был растворен в 10,00 *мл* 0,1022*N* раствора NaOH и избыток щелочи был оттитрован обратно титрованным раствором $HNO_3$ с фенолфталеином в качестве индикатора. На обратное титрование пошло 6,05 *мл* 0,1010*N* кислоты. Чему равно процентное содержание фосфора в пробе?
6. Какой величины навеску стали надо взять при определении фосфора, чтобы каждый миллиграмм прокаленного остатка пирофосфата магния соответствовал 0,01% фосфора в пробе?
7. Для определения серы в стали методом отгонки была взята навеска в 5,00 *г*. На титрование сульфида цинка после подкисления раствора было израсходовано 5,2 *мл* раствора смеси иодида (1,000 *г* $KJO_3$ и 10,00 *г* KJ в литре). Вычислите процентное содержание серы в стали.
8. Почему перед осаждением никеля диметилглиоксимом надо окислить железо до трехвалентного состояния?
9. Напишите уравнения важнейших реакций, происходящих при определении хрома и ванадия описанными выше двумя методами.
10. а) Какую надо брать навеску при определении ванадия титрованием солью закисного железа, чтобы каждый миллилитр 0,020 *N* раствора соли Мора соответствовал 0,100% ванадия? б) Какой объем раствора арсенита натрия, содержащего 5,000 *г* $As_2O_3$ в литре, требуется для восстановления бихромата, полученного из 2,00 *г* стали, содержащей 1,00% хрома?

ГЛАВА XLV

# АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

## Общие сведения

Анализ силикатных горных пород является одним из наиболее трудных отделов количественного анализа. Он может служить примером того, как производить анализ сложных неорганических материалов, если надо определить большое число элементов. Приводимый ниже ход анализа силикатных горных пород может быть применен с небольшими видоизменениями и к анализу таких промышленных продуктов, как стекло, цемент, огнеупорные изделия. Минеральный анализ воды проводится по той же схеме. Анализ силикатных минералов в общем не отличается от анализа силикатных горных пород, хотя нередко при анализе минералов приходится вводить изменения, связанные с иным отношением между содержанием различных элементов в минералах, чем в горных породах, или с присутствием в минералах элементов, которые в горных породах в заметных количествах не встречаются.

Указания, которые мы даем ниже, имеют в виду анализ изверженных силикатных горных пород, хотя этот ход анализа можно приложить без изменений или с небольшими изменениями и к анализу большинства метаморфических и осадочных силикатных пород. Более подробное изложение анализа горных пород можно найти в специальной литературе [1].

### Состав силикатных горных пород

Табл. 61 показывает средний состав изверженных горных пород в мире, важнейшего класса силикатных горных пород. Из этой таблицы видно, какие элементы встречаются в силикатных породах и в каких относительных количествах. Окислы кремния, алюминия, двухвалентного и трехвалентного железа, магния, кальция, натрия, калия и водорода составляют в сумме более 98% всей массы изверженных горных пород. Все эти компоненты

[1] См. особенно: В. Гиллебранд и Г. Лендель, loc. cit. В. Гиллебранд, Химия силикатов, Л., 1929; H. Washington, The Chemical Analysis of Rocks, 4 th ed., N. Y. 1930. Методы анализа, описанные в этой главе, в основном взяты из книг Гиллебранда и Вашингтона.

встречаются практически в каждом образце силикатной породы; кроме того, в малых количествах почти всюду находятся титан, фосфор и марганец. Большинство других элементов встречается в горных породах в чрезвычайно малых количествах.

Таблица 61. *Средний состав изверженных горных пород* [1]

| Составная часть | Содержание % | Составная часть | Содержание % | Составная часть | Содержание % |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 59,14 | $TiO_2$ | 1,05 | MnO | 0,124 |
| $Al_2O_3$ | 15,34 | $ZrO_2$ | 0,039 | NiO | 0,025 |
| $Fe_2O_3$ | 3 08 | $CO_2$ | 0,101 | BaO | 0,055 |
| FeO | 3,80 | Cl | 0,048 | SrO | 0,022 |
| MgO | 3,49 | F | 0,030 | $Li_2O$ | 0,008 |
| CaO | 5,08 | S | 0,052 | Cu | 0,010 |
| $Na_2O$ | 3,84 | $P_2O_5$ | 0,299 | Zn | 0,004 |
| $K_2O$ | 3,13 | $Cr_2O_3$ | 0,055 | Pb | 0,002 |
| $H_2O$ | 1,15 | $V_2O_3$ | 0,026 | | |

Процентное содержание основных компонентов силикатных горных пород может изменяться в довольно широких пределах. Кремнекислота, главная составная часть этих пород, всегда присутствует в больших количествах, обычно от 40 до 80%. Содержание других окисей сильно изменяется в зависимости от происхождения анализируемой горной породы, практически от нуля до следующих пределов: 30% $Al_2O_3$; 25% CaO; 50% Mg; 35% FeO; 18% $K_2O$. Некоторые из менее важных составных частей обычно встречаются в заметных количествах только в горных породах определенного типа. Так, хром находится почти исключительно в железо-магнезиальных горных породах, цирконий — в породах, богатых кремнекислотой, особенно в тех, которые содержат, кроме того, много натрия и т. д.

### Компоненты, определяемые при анализе горных пород

Из составных частей горных пород одни имеют большее значение, другие меньшее, и их удобно поэтому разделить на две группы: главных и второстепенных компонентов горных пород. Обычно разделяют их следующим образом [2]:

Главные компоненты: $SiO_2$, $TiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, FeO, MnO, MgO, CaO, $Na_2O$, $K_2O$, $H_2O+$ ($>110°$), $H_2O-$ ($<110°$) и $P_2O_5$.

Второстепенные компоненты [3]: $CO_2$, $ZrO_2$, $(Ce, Y)_2O_3$, $Cr_2O_3$, $V_2O_3$, NiO, CoO, BaO, SrO, BeO, CuO, F, Cl, $SO_3$, S и $B_2O_3$.

---

[1] H. Washington, The Chemical Analysis of Rocks, стр. 11.

[2]* $ZrO_2$ прибавлен к списку Вашингтона нами*.

[3] F. Clarke, Data of Geochemistry, Bull. U. S. Geol. Survey № 770, p. 29, 1924.

В достаточно полном анализе горной породы должны быть определены все 13 главных компонентов. В этой главе мы приводим методы определения всех главных компонентов и некоторых второстепенных.

## Подготовка пробы к анализу

В зависимости от величины зерна горной породы средняя проба ее должна иметь минимальный вес от 25 до 100 *г*. Из этой средней пробы обычно надо получить не менее 10 *г* измельченного до 100 меш порошка. Такого количества вполне достаточно для определения всех рассматриваемых здесь компонентов горных пород, и кроме того, еще останется часть измельченной пробы для повторения отдельных определений, если это потребуется. В редких случаях, когда требуется определение большого числа второстепенных компонентов, приготовляют большее количество измельченной пробы.

*Ход работы.* Пробу горной породы сначала измельчают на кусочки диаметром в 0,5—1 *см*, помещая более крупные куски на пластинку из закаленной стали и ударяя по ним стальным молотком. При этом стараются избежать по возможности потери осколков породы. Затем измельчают всю пробу до грубозернистого порошка в ступке Абиха (иначе называемой «ступкой Платнера», «алмазной ступкой»; см. рис. 41), поместив последнюю на прочном фундаменте. Вложив в ступку 1—2 кусочка породы, вставляют пестик и легко ударяют по нему молотком, пока кусочки не превратятся в довольно грубый порошок. При этом следует избегать *растирания* порошка; пестик надо держать в руке вертикально и не позволять ему вращаться. Удары молотка должны быть также вертикальными. После измельчения каждой порции ее переносят на большой лист глянцевой бумаги, стараясь при этом не поднимать пыль. Так продолжают до тех пор, пока вся проба (от 25 до 75 *г* или более) не будет превращена в порошок и перенесена на бумагу. Затем перемешивают порошок, поднимая кверху один за другим углы бумаги и заставляя этим крупинки породы перекатываться на бумаге от одного края к другому. Собрав весь порошок в центре бумаги, прижимают кучку сверху, чтобы получился усеченный конус, и делят последний шпателем на четыре части (так называемое «квартование»). Две противоположные четверти отбрасывают, а остальное или сразу переносят в сито на 100 меш (если проба весит 25 *г*) или, если проба весит больше, то снова собирают ее в конус и повторяют квартование, пока не останется около 25 *г*.

Просеивание пробы через сито [1] производят очень осторожно, чтобы не поднять пыли, и собирают тонкий порошок, прошедший

[1] Лучше всего сито из шелковой ткани, но можно пользоваться металлическими ситами, если пробу не анализируют на содержание в ней тех металлов, из которых сделано сито.

сквозь сито, на листе глянцевой бумаги. Во время просеивания сито должно быть очень близко к бумаге. Оставшуюся на сите часть пробы переносят в агатовую ступку [1], растирают в ней и снова просеивают в сите. Так продолжают, пока вся проба не пройдет сквозь сито. Тонкий порошок затем очень тщательно перемешивают на бумаге, пересыпают в банку и закрывают пробкой.

## Определение кремнекислоты, алюминия, общего содержания железа, титана, кальция и магния

### Сущность метода

Все эти компоненты горных пород определяются из одной навески пробы, так называемой «главной порции». Навеску разлагают сплавлением с $Na_2CO_3$, лепешку сплава обрабатывают соляной кислотой, обезвоживают кремнекислоту обычным методом, отфильтровывают ее, прокаливают, взвешивают, обрабатывают плавиковой и серной кислотами, снова прокаливают и взвешивают. Разность в весе показывает содержание $SiO_2$ (стр. 421). К найденной цифре надо еще прибавить небольшое количество кремнекислоты, которое остается в фильтрате после отделения главной массы кремнекислоты и захватывается затем осадком водных окисей, получаемым при добавлении аммиака.

Фильтрат после отделения кремнекислоты обрабатывают аммиаком для осаждения железа, алюминия, титана, циркония и фосфора [2]. Осадок водных окисей растворяют в HCl и снова осаждают аммиаком. Двукратное осаждение необходимо для минимального соосаждения магния, кальция и натрия. Осадок прокаливают и получают вес суммы окислов $Al_2O_3 + Fe_2O_3 +$

---

[1] Если порошок пробы настолько груб, что его нельзя легко растирать в агатовой ступке, его приходится снова измельчать в стальной ступке. Часть пробы, измельченной в ступке Абиха, но не прошедшей через агатовую ступку, сохраняют на тот случай, если тонко измельченная часть будет израсходована.

[2] Присутствие марганца вносит здесь некоторые затруднения. Было бы желательно осадить марганец вместе с водными окисями железа, алюминия и т. п., но это не так легко сделать. Применение бромной воды для окисления марганца нельзя рекомендовать, так как окисление марганца бромом, а следовательно и его осаждение, происходит не полностью (особенно потому, что требуется переосаждение осадка гидроокисей). Персульфат аммония — лучший окислитель по сравнению с бромом, но введение больших количеств сульфат-ионов (получающихся при разложении персульфата) вносит некоторые затруднения в анализ. В приводимом ниже ходе анализа марганец оставляют в фильтрате. При том малом количестве марганца, какое обычно встречается в горных породах, осадок от аммиака после второго осаждения практически не содержит марганца, если только все требуемые условия осаждения были точно соблюдены. Большая часть оставшегося в растворе марганца выпадает впоследствии вместе с фосфатом магния и аммония; при точной работе надо этот марганец определить, чтобы вычислить истинное содержание магния.

$+ TiO_2 + ZrO_2 + P_2O_5$. Эти окислы затем превращают в сульфаты сплавлением с пиросульфатом калия или натрия и растворением сплава в разбавленной $H_2SO_4$. Небольшие количества кремнекислоты, оставшиеся после отделения главной ее массы в начале анализа и захваченные осадком водных окисей, теперь, после прокаливания и сплавления с пиросульфатом, останутся нерастворимыми в разбавленной $H_2SO_4$. Этот остаток отфильтровывают и определяют в нем кремнекислоту.

В растворе сульфатов определяют общее содержание железа, восстанавливая его сероводородом (или каким-либо другим восстановителем) и титруя перманганатом. Титан можно определить в растворе после титрования железа, добавляя к нему перекись водорода и сравнивая интенсивность окраски полученного желтого раствора с окраской раствора с известным содержанием титана, к которому также добавляют перекись водорода. Прямое определение алюминия в сложном осадке от аммиака настолько трудно, что обычно содержание алюминия вычисляют по разности, определив в отдельной навеске содержание фосфора (а возможно и других компонентов прокаленного остатка суммы окислов), как описано ниже.

В соединенных фильтратах после осаждения аммиаком находится кальций, магний и марганец. Кальций осаждают из раствора обычным методом в виде оксалата, производят двукратное осаждение. Соединив фильтраты, осаждают в них магний фосфатом аммония или 8-оксихинолином. При определении магния надо ввести поправку на захваченный осадком марганец, определив последний колориметрически.

### Разложение пробы

Навеску около 1,0 *г* тонко измельченной воздушно-сухой пробы помещают в платиновый тигель (емкостью 30 *мл*) и сплавляют там с чистейшим $Na_2CO_3$, как описано на стр. 423, применяя 5—6 *г* карбоната натрия при анализе горных пород с большим содержанием кремнекислоты, например гранитов, и 8—9 *г*— при анализе горных пород с низким содержанием кремнекислоты.

### Кремнекислота

Определение кремнекислоты производят, как описано на стр. 423 и сл. Выпаривание досуха для обезвоживания кремнекислоты производят два раза [1]. Прокаленный и взвешенный остаток кремнекислоты обрабатывают HF и $H_2SO_4$ и определяют $SiO_2$ по разности веса тигля с остатком до и после этой обработки. Тигель с маленьким остатком окисей железа, титана и

[1] Выпаривание лучше производить в платиновой чашке, но при отсутствии последней можно пользоваться и фарфоровой. Если применяется платиновая чашка, то перед выпариванием с соляной кислотой следует прибавить несколько капель спирта.

т. п. сохраняют. К найденному весу $SiO_2$ следует еще добавить вес небольшого количества двуокиси кремния, выделенного из осадка водных окисей (стр. 772).

### Осаждение водных окисей алюминия, железа, титана вместе с фосфором и некоторыми другими элементами. Прокаливание осадка [1]

Если выпаривание солянокислого раствора досуха для обезвоживания кремнекислоты производилось в платиновой посуде, то железо под действием платины могло частично восстановиться. Поэтому к соединенным фильтратам после отделения кремнекислоты прибавляют несколько капель воды, насыщенной бромом, и кипятят для удаления избытка брома. Объем раствора в этот момент должен быть равен примерно 250 *мл*. Если содержание HCl в нем недостаточно для получения в дальнейшем 2—3 *г* $NH_4Cl$ на каждые 100 *мл* раствора, то прибавляют к раствору соответствующее количество твердого $NH_4Cl$. Затем добавляют несколько капель метилкрасного, нагревают до кипения и осаждают водные окиси осторожным добавлением чистого разбавленного (1 : 1) раствора аммиака до перехода окраски индикатора из розовой в желтую [2]. Осадку дают осесть на дно стакана в течение 2—3 мин. и сейчас же фильтруют через неплотный фильтр (черная или красная лента, $d = 11$ *см*). Осадок на фильтре и в стакане промывают 4—5 раз горячим 2%-ным раствором $NH_4Cl$. Перенесение всего осадка из стакана на фильтр не обязательно. Стакан с фильтратом отставляют в сторону, а на его место под воронку ставят стакан, в котором производилось осаждение. Затем обливают осадок на фильтре горячей разбавленной (1 : 2) HCl, пока он весь не растворится, промывают фильтр несколько раз горячей водой и сохраняют его. Раствор разбавляют до 200 *мл*, нагревают до кипения и снова осаждают водные окиси алюминия, железа и т. д., как раньше. Сохраненный ранее фильтр опускают в стакан, содержащий раствор с выпавшим осадком, разбивают фильтр на волокна при помощи стеклянной палочки, все хорошо перемешивают, отфильтровывают осадок вместе с бумажной массой через

---

[1] Если проба содержит металлы, осаждаемые сероводородом, то надо выделить их в этой стадии анализа, т. е. перед осаждением аммиаком. Изверженные горные породы обычно содержат следы металлов сероводородной группы. Поэтому при анализе таких пород можно обработку сероводородом опустить. Удаление сероводородом платины, введенной в раствор из посуды, в этом месте хода анализа не обязательно.

[2] При большом количестве железа в анализируемом растворе надо прокипятить раствор 1—2 мин., для лучшей коагуляции осадка, затем дать осадку собраться на дне стакана и тогда цвет прозрачной жидкости над осадком будет ясно виден. Если жидкость окажется розовой, добавляют еще немного аммиака. Метилкрасный является наиболее подходящим индикатором при этом соосаждении; фенолкрасный менее пригоден из-за возможного осаждения марганца (стр. 74).

новый фильтр и тщательно промывают его 2%-ным раствором $NH_4Cl$. (Если известно, что анализируемая проба содержит большое количество магния, желательно еще одно переосаждение).

Промытый осадок переносят во взвешенный платиновый тигель, содержащий остаток после обработки кремнекислоты смесью фтористоводородной и серной кислот, помещают туда же фильтр с маленьким осадком, о котором будет сказано дальше, и прокаливают на горелке Мекера или паяльной лампе, соблюдая предосторожности, упомянутые на стр. 341. По охлаждении тигель взвешивают и получают вес суммы $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$. Этот остаток сохраняют.

Фильтраты и промывные воды после осаждения аммиаком соединяют, слегка подкисляют и выпаривают досуха в большом стакане из стекла пайрекс. По охлаждении добавляют в избытке $HNO_3$ (3—4 *мл* концентрированной $HNO_3$ на каждый грамм $NH_4Cl$), покрывают стакан часовым стеклом, осторожно нагревают, пока не прекратится бурная реакция, затем выпаривают до объема в несколько миллилитров и разбавляют водой до 100 *мл*. Полученный раствор нагревают, приливают к нему разбавленный раствор аммиака в очень небольшом избытке и, если выделится небольшой осадок, его сейчас же отфильтровывают, промывают несколько раз горячим раствором $NH_4Cl$, растворяют в небольшом количестве разбавленной HCl, снова осаждают аммиаком, промывают и прокаливают вместе с главным осадком от аммиака [1].

Соединенные фильтраты сохраняют для определения в них кальция и магния.

### Сплавление прокаленного осадка суммы окислов с пиросульфатом калия

Сплавление прокаленного осадка от аммиака с пиросульфатом щелочного металла служит для двух целей: 1) превратить окиси в сульфаты, растворимые в воде, что необходимо для определения в них титана и общего содержания железа; 2) выделить то небольшое количество кремнекислоты, которое осталось в растворе (несмотря на двукратное выпаривание последнего

[1] Описанную выше обработку соединенных фильтратов после осаждения аммиаком можно опустить во всех случаях, кроме тех, когда требуются наиболее точные анализы. Цель этой обработки — выделить малые количества алюминия и железа, оставшиеся в фильтратах, но если осаждение аммиаком производилось правильно, то в фильтратах должно остаться очень незначительное количество указанных элементов. С другой стороны, описанная выше операция дает возможность одновременно удалить большое количество $NH_4Cl$, выпаривая раствор с $HNO_3$ (стр. 260). Хотя удаление аммонийных солей и не обязательно, все же присутствие их нежелательно при последующих определениях кальция и магния.

В тех случаях, когда аммонийные соли не удаляют, соединенные фильтраты после осаждения аммиаком подкисляют соляной кислотой, выпаривают до объема в 200—250 *мл* и осаждают кальций, как описано на стр. 778.

досуха и фильтрование в начале анализа) и затем было захвачено осадком от аммиака [1].

В платиновый тигель, содержащий остаток прокаленных окислов, помещают 5—7 *г* чистого безводного пиросульфата калия [2]. и нагревают тигель немного выше точки плавления пиросульфата, накрыв его платиновой крышкой. Во время сплавления пары $SO_3$ должны выделяться из-под крышки в самом ничтожном количестве, или, лучше, совсем не выделяться. Через 20—30 мин. после начала сплавления температуру несколько повышают. При этом не должно быть разбрызгивания сплава. Когда бóльшая часть остатка растворится в расплавленной массе, на что требуется около 1 часа, нагревают тигель сильнее, так чтобы дно его накалилось до темнокрасного цвета, и продолжают сплавление, пока в сплаве нельзя будет обнаружить частичек остатка окислов. Обычно нерастворенное в расплавленной массе вещество можно заметить, охлаждая открытый тигель при хорошем освещении сверху; во время охлаждения опалесценция в расплавленной массе будет уменьшаться и на момент эта масса станет совершенно прозрачной.

Когда сплавление закончится, дают тиглю остыть и переносят его содержимое в стакан емкостью 250 *мл* (если сплав плохо отделяется от стенок тигля, тигель помещают в стакан, положив его на бок на дне стакана). Затем приливают 75 *мл* воды и 2,5 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и нагревают, пока все, исключая нескольких хлопьев кремнекислоты, не перейдет в раствор [3].

Кремнекислоту отфильтровывают через маленький фильтр и тщательно промывают ее горячей водой. Фильтрат с промывными водами собирают в коническую колбу емкостью 250 *мл*.

---

[1] Следует подчеркнуть, что не вся кремнекислота захватывается осадком от аммиака, но если первоначальное выделение кремнекислоты двукратным выпариванием раствора и обезвоживанием остатка производилось тщательно и если осадок от аммиака достаточно большой, то после этого осаждения в растворе может остаться лишь самое ничтожное количество кремнекислоты.

[2] Лучше перенести остаток окислов насколько возможно полнее в другой платиновый тигель (емкостью 25 *мл*), растворить то, что осталось в первом тигле, непродолжительным сплавлением с небольшим количеством пиросульфата, вылить полученный сплав во второй тигель и там произвести главное сплавление. Таким путем можно определить потерю в весе первого тигля, происшедшую во время прокаливания в нем окислов при высокой температуре. В очень точных анализах эту потерю в весе тигля надо всегда учитывать. Ее нельзя определить после выполнения в этом тигле сплавления с пиросульфатом, так как при обычном пиросульфатном сплавлении несколько миллиграммов платины переходят в сплав.

Сплавление с пиросульфатом во всех случаях, кроме наиболее точных анализов, можно производить также в тиглях из прозрачного плавленого кварца. При этом в сплав из тигля переходят только самые ничтожные количества кремнекислоты.

[3] Возможно, что при такой обработке не вся кремнекислота перейдет в нерастворимую форму. Для получения наиболее точных результатов надо выпарить подкисленный раствор в платиновой чашке до образования паров $H_2SO_4$, охладить, разбавить остаток водой и потом отфильтровать кремнекислоту.

Фильтр с кремнекислотой переносят в платиновый тигель, прокаливают, взвешивают, смачивают остаток 1 каплей разбавленной $H_2SO_4$ и несколькими каплями HF, выпаривают досуха, прокаливают и снова взвешивают. Потеря в весе тигля показывает содержание кремнекислоты, которое надо прибавить к найденному раньше (стр. 768). Маленький остаток в тигле сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, охлаждают, растворяют сплав в нескольких миллилитрах воды, содержащих 1—2 капли серной кислоты и присоединяют полученный раствор к фильтрату, находящемуся в конической колбе.

### Общее содержание железа

Определение общего содержания железа может быть произведено одним из следующих двух способов:

**1. Объемным методом,** титрованием восстановленного железа раствором перманганата калия.

Этот метод несколько менее точен, чем следующий далее, но он быстрее последнего и точность его в большинстве случаев вполне достаточна. Ванадий засчитывается за железо (см. примечание на стр. 773).

Восстановление трехвалентного железа до двухвалентного удобно производить сероводородом [1].

В раствор сульфатов железа, алюминия и т. п. (стр. 771), занимающий объем около 100 *мл* и содержащий 2,5% по объему $H_2SO_4$, пропускают полчаса сероводород. Затем нагревают раствор до кипения и продолжают пропускать сероводород еще 10—15 мин., после чего дают раствору остыть, не прекращая пропускание газа. Восстановленный раствор фильтруют через фильтрующий тигель или через бумажный фильтр, предварительно промытый разбавленной $H_2SO_4$ для удаления окисляемых органических веществ. Осадок серы и сульфида платины промывают на фильтре сероводородной водой, подкисленной небольшим количеством серной кислоты [2]. К фильтрату, который собирают в колбу подходящего размера [3], прибавляют 15 *мг* разбавленной (1 : 1)

---

[1] Гиллебранд и Лендель (loc. cit., стр. 335) предпочитают восстанавливать трехвалентное железо сернистым ангидридом (удаляя предварительно платину сероводородом), так как при применении $H_2S$ для восстановления железа образуются устойчивые соединения серы (политионовые кислоты), которые титруются затем перманганатом, что приводит к несколько повышенным результатам [см. G. Lundell, H. Knowles J. Am. Ch. Soc. 43, 1560 (1921)]. При восстановлении сероводородом, предлагаемым нами методом, ошибка всегда положительна и равна 0,1—0,3 *мг* железа.

[2] На опалесценцию фильтрата (вследствие прохождения в него следов серы) можно не обращать внимания.

[3] Пользуются колбой, снабженной пробкой с двумя отверстиями; в одно вставляют трубку, доходящую почти до дна колбы, в другое — короткую отводную трубку. Резиновых пробок следует избегать, так как во время кипячения из них могут быть выщелочены органические вещества. Лучше всего пользоваться для этой цели промывалкой, в которой все части сделаны из стекла.

$H_2SO_4$ и пропускают через раствор $CO_2$, очищенную от кислорода и сероводорода прохождением через соответствующие поглотители. Затем нагревают раствор до кипения и продолжают кипятить 20 мин., не прекращая тока $CO_2$, для полного удаления $H_2S$, в чем убеждаются, поместив у отверстия отводной трубки бумагу, пропитанную ацетатом свинца. Раствор после этого охлаждают, погрузив колбу в сосуд с водой, но продолжают в то же время пропускать $CO_2$ для предупреждения проникновения воздуха внутрь колбы. Затем разбавляют раствор [1] до 150 *мл* и титруют его 0,05*N* или 0,1*N* раствором $KMnO_4$ (стр. 611).

Можно также титровать раствором бихромата калия с дифениламинсульфонатом в качестве индикатора. В этом случае присутствие в растворе четырехвалентного ванадия не отразится на результатах титрования, но оттитрованный раствор нельзя использовать для определения в нем титана.

Примечание. Восстановление железа нельзя производить амальгированным цинком, так как при этом будет восстановлен и титан (стр. 517). $SnCl_2$ нельзя пользоваться в тех случаях, когда надо затем в том же растворе определять титан и когда приходится вводить поправку на ванадий, так как степень окисления ванадия перед титрованием при пользовании этим восстановителем точно неизвестна. Таким образом, восстановление может быть выполнено только сероводородом или двуокисью серы. Оба эти вещества восстанавливают ванадий до четырехвалентного состояния. При титровании $KMnO_4$ ванадий снова переходит в пятивалентную форму. Следовательно, в присутствии ванадия результаты для железа получатся повышенными, если не будет внесена соответствующая поправка. Если содержание ванадия было определено в отдельной навеске, можно принять, что весь он будет в осадке от аммиака и, следовательно, эквивалентное ему количество перманганата можно вычесть из числа миллилитров $KMnO_4$, израсходованного на титрование железа. Обычно содержание ванадия в горных породах настолько незначительно, что в большинстве случаев можно его не определять и соответствующей поправки в результат, найденный для железа, не вводить.

Предложено [2] восстанавливать железо до двухвалентного состояния пропусканием солянокислого раствора через редуктор, наполненный металлическим серебром, и, затем титровать железо сульфатом церия (IV) с ферроином (фенантролин + двухвалентное железо) в качестве индикатора. В этих условиях железо можно определять непосредственно в присутствии ванадия, титана и хрома. Титан и хром не восстанавливаются металлическим серебром; ванадий восстанавливается серебром до четырехвалентного, но потом не титруется $Ce(SO_4)_2$ при той высокой кислотности, при какой проводится это титрование. Колориметрическое определение титана в растворе после титрования невозможно, так как этот раствор будет содержать в себе церий.

Если железо определяют этим методом, надо перенести раствор сульфатов железа, алюминия и титана в мерную колбу, разбавить водой до метки, в аликвотной порции (малой по объему) определить колориметрически титан, а остальной раствор обработать HCl и пропустить через редуктор с металлическим серебром. Можно также определить титан в отдельной навеске, разложив последнюю HF и $H_2SO_4$, как описано на стр. 777.

---

[1] Рекомендуется проверить раствор на содержание в нем $Fe^{III}$, поместив одну каплю раствора на фарфоровую пластинку или крышку тигля и присоединив каплю раствора KCNS.

[2] G. Walden, Jr., L. Hammet, S. Edmons, J. Am. Ch. Soc. **56**, 350 (1934).

**2. Весовым методом**, осаждением в виде водной окиси железа, после отделения железа в виде сульфида из аммиачного раствора, содержащего тартрат-ионы.

К раствору сульфатов железа, алюминия и т. п. после отделения кремнекислоты и разбавления примерно до 10 *мл* прибавляют винную кислоту в количестве, в 4 или 5 раз превышающем вес суммы окислов, и подщелачивают раствор аммиаком. Раствор должен остаться прозрачным. Затем подкисляют раствор разбавленной (1 : 2) $H_2SO_4$ и вливают 2 *мл* избытка последней.

Кислый раствор насыщают сероводородом; железо при этом восстанавливается, а платина, попавшая в раствор из платиновой посуды, осаждается в виде сульфида платины. Осадок (сульфид платины и сера) отфильтровывают, к фильтрату приливают большой избыток аммиака и пропускают через него $H_2S$. Образующийся осадок сульфида двухвалентного железа отфильтровывают через бумажный фильтр. Во время фильтрования фильтр держат все время наполненным жидкостью, чтобы предупредить возможность окисления сульфида железа. Затем промывают осадок разбавленным раствором сульфида аммония, содержащим немного тартрата аммония (около 1%). (Если осадок велик или требуется особенно большая точность, надо осадок сульфида железа растворить и осадить вновь.)

Сульфид железа растворяют на фильтре, обливая его горячей разбавленной HCl (воронку покрывают часовым стеклом), и хорошо промывают фильтр той же кислотой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан емкостью в 250 *мл*. Полученный кислый раствор $FeCl_2$ нагревают до кипения, прибавляют 1 *мл* концентрированной $HNO_3$ и продолжают кипятить несколько минут для окисления железа до трехвалентного состояния (стр. 336). Раствор разбавляют до 150 *мл* и осаждают железо добавлением раствора аммиака в небольшом избытке. В стакан спускают фильтр и разбивают его стеклянной палочкой на волокна, чтобы получилась бумажная масса.

Затем отфильтровывают осадок водной окиси железа, промывают его несколько раз горячей водой и прокаливают до $Fe_2O_3$ (стр. 336).

Примечание. Описанное отделение железа в виде сульфида от других элементов, входящих в состав осадка от аммиака, основано на том, что ни один из этих элементов не осаждается аммиаком в присутствии достаточного количества тартрат-ионов вследствие образования с последними комплексных соединений. Комплекс железа с тартрат-ионами разрушается сероводородом вследствие очень малой растворимости сульфида железа (II) в аммиачной среде.

Другие элементы не образуют в этих условиях сульфидов и остаются в растворе.

Это прекрасный метод отделения железа от алюминия, титана, циркония, хрома, фосфора и ванадия, а также и от более редких элементов: бериллия, ниобия и тантала.

## Окись железа (III)

Для получения содержания $Fe_2O_3$ в пробе вычитают из общего содержания железа то количество его, которое находится в виде FeO (стр. 781), пересчитав предварительно последнее на $Fe_2O_3$.

## Титан

Для определения малых количеств титана, какие обычно встречаются в горных породах, лучше всего пользоваться колориметрическим методом с перекисью водорода в качестве реактива.

**Приготовление стандартного раствора соли титана.** Стандартный раствор соли титана, необходимый для колориметрического сравнения с анализируемым раствором, приготовляют из фторотитаната калия, из двойного оксалата титана и калия и из двуокиси титана. Первые два реактива лучше подходят для этой цели и мы опишем здесь подробно методы приготовления из них стандартного раствора.

а) *Из фторотитаната калия.* Навеску 1,62 *г* чистого $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ [1] переносят в платиновую чашку, прибавляют 50 *мл* разбавленной (1 : 1) $H_2SO_4$ и выпаривают почти досуха. По охлаждении чашки обмывают ее внутренние стенки водой, прибавляют еще $H_2SO_4$ и вторично выпаривают до удаления большей части $H_2SO_4$. Операцию эту повторяют третий раз для полной уверенности в удалении всего фтора, присутствие которого даже в малых количествах недопустимо (см. примечание 3). К остатку в чашке прибавляют столько концентрированной $H_2SO_4$, чтобы концентрация последней после разбавления до 500 *мл* стала равной 5% по объему, прибавляют немного воды, нагревают до растворения, количественно переносят раствор в мерную колбу емкостью 500 *мл*, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Содержание $TiO_2$ в 1 *мл* полученного раствора будет равно точно 1,00 *мг*, если взятая для приготовления этого раствора соль была чиста и содержание кристаллизационной воды в ней соответствовало формуле. Так как в этом не всегда можно быть уверенным, лучше установить титр полученного раствора. Для этого 50 *мл* раствора (берут 2—3 параллельные пробы) разбавляют водой до 150—200 *мл* водой, нагревают почти до кипения и осаждают титан избытком раствора аммиака. Осадок $TiO_2 \cdot xH_2O$ отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают горячей водой и прокаливают до $TiO_2$. По весу прокаленного осадка рассчитывают содержание $TiO_2$ в 1 *мл* стандартного раствора.

б) *Из комплексного оксалата титана и калия* [2]. 4,5 *г* чистого $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, полученного перекристаллизацией продаж-

[1] Соль эту можно очистить перекристаллизацией из водного раствора. После высушивания при 105° фторотитанат калия обезвоживается полностью.

[2] W. Thornton, Jr., R. Roseman, Am. J. Sci. **20**. 14 (1930).

ной соли из водного раствора, помещают в небольшую колбу Кьельдаля. Прибавляют туда же 8 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и 50 *мл* концентрированной $H_2SO_4$, медленно нагревают смесь до кипения и кипятят ее 10 мин. для разрушения щавелевой кислоты. По охлаждении вливают раствор в 700—800 *мл* воды и разбавляют примерно до 1 *л*. Титр полученного раствора устанавливают, как описано в п. а.

Этот метод приготовления стандартного раствора титана следует предпочесть предыдущему, так как здесь совершенно устранена возможность присутствия в растворе ионов $F^-$, сильно мешающих колориметрическому определению титана.

**Колориметрическое определение.** *а) Если общее содержание железа было определено объемным путем — титрованием перманганатом.* К раствору после титрования железа перманганатом приливают 10 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и затем после охлаждения добавляют 5 *мл* 3%-ной $H_2O_2$. Раствор переносят в мерную колбу, емкостью 250 *мл*[1], разбавляют до метки водой и хорошо перемешивают. Типовой раствор для сравнения окраски приготовляют следующим образом. В другую мерную колбу емкостью 250 *мл* наливают почти до метки холодную разбавленную $H_2SO_4$ примерно той же концентрации, какую имеет в отношении $H_2SO_4$ анализируемый раствор, прибавляют столько же $H_2O_2$, сколько было прибавлено в анализируемый раствор, и хорошо перемешивают. Затем вливают в этот раствор из бюретки стандартный раствор соли титана, пока после перемешивания цвет обоих растворов, типового и анализируемого, не будет *приблизительно* одинаковым. Записывают объем израсходованного стандартного раствора титана. Типовой раствор в мерной колбе разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Сравнение цветов обоих растворов производят в колориметре, как описано на стр. 678.

*б) Если определение общего содержания железа производилось весовым путем — осаждением в виде сульфида из аммиачно-тартратного раствора.*

В этом случае титан надо определять в отдельной навеске пробы: навеску в 0,3—0,4 *г* порошка анализируемой горной породы переносят в платиновый тигель, перемешивают с четырехкратным по весу количеством безводного $Na_2CO_3$ и сплавляют (стр. 423). По охлаждении извлекают из тигля лепешку сплава и выщелачивают ее в стакане водой (около 50 *мл*). Затем фильтруют через маленький фильтр, стараясь по возможности удержать остаток в стакане. Остаток и фильтр промывают 1%-ным раствором $Na_2CO_3$. Фильтрат с промывными водами отбрасывают, а остаток, как находящийся в стакане, так и перешедший

[1] Если желтый цвет полученного раствора слишком слаб, раствор выпаривают до объема менее 100 *мл*, прибавляют еще $H_2O_2$ и разбавляют в мерной колбе емкостью 100 *мл* до метки. При анализе руд, содержащих более 0,5% $TiO_2$, разбавление раствора производят в мерной колбе емкостью 500 *мл*.

на фильтр, растворяют в 50 *мл* разбавленной (1 : 20) $H_2SO_4$. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 *мл*, прибавляют 3—5 *мл* 3%-ной $H_2O_2$ и разбавляют до метки разбавленной (1 : 20) $H_2SO_4$. После перемешивания производят колориметрическое сравнение окрасок, как описано в п. а.

Примечания. 1. Кислые растворы солей титана становятся желтыми или оранжевыми при добавлении к ним перекиси водорода, по всей вероятности, вследствие образования ионов $[TiO_2(SO_4)_2]^{2-}$. При стоянии раствора, окисленного перекисью водорода, цвет его ослабевает.

2. Ванадий, молибден и церий также образуют с $H_2O_2$ окрашенные растворы, но обычно эти элементы встречаются в горных породах в таких малых количествах, что не мешают определению титана. Железо, когда оно находится в растворе в большом количестве, мешает своим цветом. Если содержание железа в пробе превышает 10% $Fe_2O_3$, его влияние должно быть устранено добавлением к типовому раствору приблизительно такого же количества железа (в виде железной соли), какое содержится в анализируемом растворе. Можно также прибавить к анализируемому и типовому растворам одинаковое *небольшое* количество фосфорной кислоты. При малых количествах железа в пробе влияние его цвета можно не принимать в расчет. 0,1 *г* $Fe_2O_3$ в 100 *мл* раствора, 5%-ного по содержанию в нем серной кислоты, дает окраску, интенсивность которой соответствует 0,2 *мг* окисленной перекисью водорода двуокиси титана, что при навеске в 1 *г* составляет ошибку в 0,02% $TiO_2$.

3. HF уничтожает желтую окраску раствора. Даже следы фторидов заметно отражаются на цвете надтитановой кислоты и поэтому они должны совершенно отсутствовать. При приготовлении стандартного раствора титана из фторотитаната калия следует многократно выпаривать раствор с $H_2SO_4$, чтобы HF была удалена из раствора полностью. Сульфаты щелочных металлов также ослабляют желтую окраску окисленных $H_2O_2$ растворов титана, хотя и в значительно меньшей степени, чем фториды[1]. Чем больше концентрация $H_2SO_4$ в растворе, тем меньше сказывается влияние сульфатов. При малых количествах титана, если в 100 *мл* раствора содержатся сульфаты в количестве, соответствующем 6 *г* $K_2S_2O_7$ и 10% по объему концентрированной $H_2SO_4$, — ошибка будет равна только 3% от содержания $TiO_2$.

Фосфорная кислота также ослабляет окраску раствора.

4. Так как точность колориметрического метода не превышает $\pm 3\%$, то при содержании титана в пробе, превышающем 1—2% (что встречается редко в горных породах), лучше определять его весовым методом[2]. Железо удаляют сульфидом аммония в присутствии тартратов (см. выше определение железа), а затем осаждают титан из кислого раствора купферроном[3] (стр. 82). Цирконий осаждается вместе с титаном, и если содержание первого значительно, его надо вычесть из полученного результата.

---

[1] H. Merwin, Am. J. Sci. (4), 28, 119 (1909).

[2*] Большие количества титана значительно удобнее определять объемными методами; точность получаемых результатов не меньше, чем при применении весового метода. Из объемных методов лучшие: 1) восстановление цинком в редукторе Джонса с поглощением восстановленного раствора раствором соли трехвалентного железа; затем титрование перманганатом; так определяется содержание титана и железа в пробе; определив железо в другой навеске или в другой аликвотной части той же навески, по разности находят содержание титана; 2) восстановление титана производят также в редукторе Джонса, но восстановленный раствор собирают в атмосфере $CO_2$ и титруют раствором метиленовой синей до неисчезающего голубого окрашивания. Железо в этих условиях не титруется*.

[3] W. Thornton, Titanum with Special Reference to the Analysis of Titaniferous Substances, p. 90. N. Y. 1927.

## Алюминий

Для получения веса окиси алюминия надо из веса прокаленного остатка смеси окислов вычесть общее содержание железа в пересчете на $Fe_2O_3$, $TiO_2$, $P_2O_5$ (определение которого см. ниже) и малые количества $SiO_2$, извлеченные из сплава с пиросульфатом [1].

При очень точной работе надо еще определить содержание платины в прокаленном остатке смеси окислов. Для этого промытый осадок серы и сульфида платины (стр. 772) прокаливают и взвешивают. Из найденного веса металлической платины надо вычесть платину, которая перешла в раствор из тигля при сплавлении в нем смеси окислов с пиросульфатом калия. Вес этой платины легко найти, взвешивая тигель до и после сплавления.

Большая часть платины в осадке гидроокисей попадает в последний вследствие выпаривания солянокислого раствора в платиновой чашке для обезвоживания кремнекислоты.

Мы уже отмечали, что платина слегка разъедается ионами $Fe^{3+}$ в присутствии соляной кислоты. Количество переходящей таким образом в раствор платины зависит от многих факторов и прежде всего от содержания железа [2].

## Кальций

Соединенные фильтраты после осаждения аммиаком (стр. 769) подкисляют соляной кислотой [3], выпаривают (или разбавляют) до требуемого объема, осаждают оксалат кальция добавлением растворов оксалата аммония и аммиака и фильтруют (стр. 376).

Осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте, раствор разбавляют, нагревают и снова осаждают кальций добавлением аммиака и небольшого количества оксалата аммония. Отфильтровав осадок, промывают его разбавленным раствором оксалата аммония (стр. 376) и заканчивают определение кальция взвешиванием его в виде карбоната (стр. 369) или окиси (стр. 371), как описано в гл. XXI.

Если прокаленный остаток имеет коричневый или зеленый цвет, что указывает на присутствие в нем марганца, вводят

---

[1] Следует также вычесть содержание $ZrO_2$, $Cr_2O_3$, $V_2O_3$ и окислов редких земель, если компоненты были обнаружены в исследуемой горной породе.

[2] Чтобы дать представление о величине поправки на платину, приведем данные, полученные Стенгером (V. Stenger, частное сообщение) при анализе золы торфа. Для анализа была взята навеска золы в 1,1 *г*. Содержание $Fe_2O_3$ было равно 2,9%. Прокаливание осадка сульфида, платины и серы дало 3,3 *мг* платины. Из этого количества 0,8 *мг* попало в сплав смеси окислов с пиросульфатом из тигля во время сплавления. Остальные 2,5 *мг* платины были извлечены из платиновой чашки при двукратном выпаривании в ней раствора пробы для обезвоживания кремнекислоты. Это составляет около 0,2% от взятой навески.

[3] Если аммонийные соли были разрушены выпариванием с $HNO_3$, то приливают 10 *мл* избытка концентрированной HCl.

соответствующую поправку, приняв, что марганец находится в осадке в виде $Mn_3O_4$. Для этого растворяют осадок в разбавленной $HNO_3$ и определяют марганец колориметрически периодатным методом (стр. 742). Обычно оксалат кальция захватывает такие ничтожные количества марганца, что ими можно вполне пренебречь.

### Стронций

Метод определения стронция в горных породах, считавшийся долгое время стандартным, состоит в растворении взвешенного остатка окиси (или карбоната) кальция в $HNO_3$, выпаривании раствора досуха, нагревании остатка до 150° для удаления всей влаги и экстрагировании остатка смесью абсолютного этилового спирта и эфира; $Ca(NO_3)_2$ выщелачивается, $Sr(NO_3)_2$ остается. Однако не так давно было показано [1], что этот метод не дает очень хороших результатов при определении таких малых количеств стронция, какие встречаются в горных породах; автор предложил для определения последних несколько видоизмененный метод [2], по которому высушенные нитраты кальция и стронция экстрагируются $HNO_3$ плотностью 1,445. $Ca(NO_3)_2$ растворяется в этой кислоте, $Sr(NO_3)_2$ остается. Таким образом, достигается удовлетворительное разделение этих элементов. Так как стронций соосаждается с оксалатом кальция не полностью, к соединенным фильтратам от осаждения оксалата кальция надо прибавить немного чистой соли кальция, осадить его в виде оксалата и присоединить этот осадок к главному осадку $CaC_2O_4$. Таким образом извлекается большая часть оставшегося в растворе стронция.

Более точный метод определения стронция, при котором одновременно определяют и барий, состоит в осаждении бария и стронция в виде сульфатов из спиртового раствора остатка, получаемого после разложения горной породы плавиковой и серной кислотами. Сульфаты затем превращаются в карбонаты сплавлением их с $Na_2CO_3$; карбонаты растворяют в $HNO_3$ и кальций отделяется методом Роусона. После этого осаждают барий в виде хромата, из фильтрата после осаждения бария осаждают стронций в виде карбоната, превращают последний в сульфат и взвешивают $SrSO_4$. Подробности этого метода см. в руководстве Гроувса [3]. Можно также определять стронций спектрографически [4].

### Магний

В соединенных фильтратах после осаждения оксалата кальция определяют магний, осаждая его фосфатом аммония (стр. 387) или 8-оксихинолином (стр. 389). Последний метод сле-

[1] W. Noll, Z. anorg. Ch. **199**, 193 (1931).
[2] S. Rawson, J. Soc. Ch. Ind. **16**, 113 (1897).
[3] A. Groves, Silicate Analysis, p. 138, London 1937.
[4] W. Noll, Ch. Erde **8**, 507 (1934).

дует предпочесть при анализе горных пород, содержащих относительно мало магния.

Большая часть присутствовавшего в пробе марганца будет осаждена вместе с магнием, какой бы метод ни применялся — фосфатный или оксихинолиновый. Поэтому в обоих случаях надо ввести поправку на содержание марганца в осадке. Если содержание марганца в анализируемой горной породе невелико, то будет достаточно точным, если мы примем, что весь марганец выпал в осадок вместе с $MgNH_4PO_4$, и вычтем из веса $Mg_2P_2O_7$ количество содержащегося в нем $Mn_2P_2O_7$, вычислив последнее по содержанию марганца в анализируемой горной породе (стр. 791).

Если же содержание марганца в пробе велико или требуется очень большая точность, то содержание марганца в прокаленном остатке $Mg_2P_2O_7$ определяют экспериментально, как описано ниже.

Попутно определяют и небольшие количества кальция и возможно бария, которые также имеются в этом остатке (но не в осадке оксихинолята магния). Поступают следующим образом: взвешенный остаток пирофосфата магния переносят в маленький стакан и растворяют его в небольшом количестве $HNO_3$. Прибавляют 3 *мл* разбавленной (1 : 3) $H_2SO_4$ и выпаривают до паров последней для удаления всей $HNO_3$. К остатку после охлаждения приливают 15 *мл* воды, перемешивают до растворения всех растворимых солей, прибавляют 70 *мл* 95%-ного этилового спирта (этих количеств достаточно при весе $Mg_2P_2O_7$, не превышающем 0,3 *г*) и оставляют на ночь. Затем отфильтровывают осадок $CaSO_4$, промывают его водно-спиртовой смесью (15 : 70), растворяют в небольшом объеме разбавленной соляной кислоты и осаждают кальций в виде оксалата обычным способом из возможно меньшего объема раствора. Осадок оксалата кальция прокаливают до CaO. Найденный вес CaO пересчитывают на $Ca_3(PO_4)_2$ и вычитают из веса прокаленного остатка $Mg_2P_2O_7$.

В соединенных фильтрате и промывных водах после осаждения $CaSO_4$ определяют марганец. Спиртовой раствор выпаривают до появления паров $H_2SO_4$, охлаждают, промывают 20 *мл* разбавленной (1 : 3) $H_2SO_4$ и 10 *мл* $HNO_3$, разбавляют водой до 50 *мл*, добавляют 0,2 *г* периодата калия, кипятят одну минуту и оставляют горячим около 5 мин. Затем охлаждают раствор до комнатной температуры, разбавляют до 100 *мл* и колориметрируют марганец, как описано на стр. 792.

Если магний был взвешен в виде оксихинолята, переносят высушенный осадок в фарфоровый тигель и осторожно нагревают, чтобы сжечь все органические вещества. Остаток растворяют в смеси кислот, как указано выше, добавляя очень небольшие количества $NaHSO_3$. Кипятят для удаления $SO_2$, окисляют марганец периодатом и продолжают дальше, как при анализе пирофосфата магния.

# Определения в отдельных навесках: двухвалентного железа, щелочных металлов, воды, фосфора, марганца, двуокиси углерода и хлора

## Двухвалентное железо

*Сущность метода.* Навеску пробы переводят в раствор, обрабатывая ее HF и $H_2SO_4$ в условиях, препятствующих окислению железа кислородом воздуха. Затем титруют двухвалентное железо титрованным раствором перманганата или бихромата.

*Ход анализа.* Навеску в 0,5 *г* измельченной до 100 меш горной породы переносят в платиновый тигель емкостью 30 *мл* или в тигель еще большей емкости, если такой имеется. Затем прибавляют 1—2 *мл* воды и вращают тигель, чтобы вода смочила навеску. Приливают 10 *мл* разбавленной (1 : 1) $H_2SO_4$, покрывают тигель крышкой и нагревают его содержимое до кипения на горелке Теклю (под тягой) [1]. Затем сдвигают слегка крышку на сторону и осторожно вливают в тигель 5 *мл* HF. Поместив крышку снова на место, сейчас же нагревают жидкость до кипения и с л а б о кипятят ее в течение 10 мин. Кипячение должно происходить непрерывно, для чего пламя защищают от ветра. Когда проба будет разложена, наливают в стакан емкостью 400 *мл* 200 *мл* холодной воды, добавляют туда же 15 *мл* разбавленной (1 : 2) $H_2SO_4$ и 10 *мл* насыщенного раствора борной кислоты, берут щипцами (только не железными) тигель и быстро опускают его вместе с крышкой в стакан. Затем перемешивают палочкой, чтобы содержимое тигля хорошо смешалось с жидкостью в стакане, и сейчас же титруют 0,03*N* (или 0,05*N*) раствором перманганата (или бихромата). При титровании бихроматом надо предварительно прибавить к раствору в стакане 10 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты и 6 капель дифениламинсульфоната (стр. 629).

По окончании титрования внимательно осматривают стакан, нет ли на дне его темных частичек, указывающих на неполное разложение пробы. Если такие частички будут обнаружены, определение повторяют еще раз, измельчив пробу до более тонкого порошка [2].

Примечания. Определение двухвалентного железа в силикатах связано с большим числом источников возможных ошибок. Поэтому очень точное определение этого компонента чрезвычайно затруднительно. Перечислим важнейшие из возможных источников ошибок.

---

[1] Для предупреждения толчков и разбрызгивания смеси во время нагревания желательно опустить внутрь тигля 1—2 витка платиновой проволоки.

[2] Описанный очень простой метод определения двухвалентного железа в большинстве случаев приводит к хорошим результатам. Можно, однако, совершенно исключить возможность окисления двухвалентного железа кислородом воздуха, применяя тигель с бакелитовой крышкой, снаб-

1. Окисление двухвалентного железа до трехвалентного во время измельчения пробы в ступке и при разложении ее HF. Мы уже отмечали, что при очень тонком измельчении силикатов заметные количества двухвалентного железа в них могут окислиться кислородом воздуха. Обычно нет необходимости в таком тонком измельчении горной породы, если она затем должна обрабатываться горячей HF. Когда измельчение продолжается не более 15 мин., эта ошибка обычно не принимает серьезных размеров.

Можно растирать пробу в ступке под слоем спирта, что значительно уменьшает окисление железа кислородом воздуха, но к этому редко приходится прибегать.

Большее значение имеет возможность окисления двухвалентного железа во время разложения пробы плавиковой кислотой. Фториды образуют с трехвалентным железом очень мало диссоциирующиеся комплексные ионы и потому в присутствии избытка фторидов окислительный потенциал системы $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ сильно понижается, вследствие чего окисление двухвалентного железа воздухом облегчается. Следует особенно внимательно следить, чтобы порошок горной породы не соприкасался с воздухом во все время разложения. По окончании разложения можно устранить влияние фторид-ионов, связав их борной кислотой в ионы фтороборной кислоты, и этим избежать возможности окисления двухвалентного железа кислородом воздуха во время титрования. В присутствии избытка $H_3BO_3$ ионы $BF_4^-$ диссоциируют с образованием ионов $F^-$ в самой незначительной мере [1]. Добавление борной кислоты имеет еще одно важное значение: борная кислота предупреждает мешающее действие ионов $Mn^{2+}$ при титровании двухвалентного железа перманганатом. В отсутствии борной кислоты $KMnO_4$ вступает в реакцию с ионами $Mn^{2+}$ (получающимися при титровании $Fe^{2+}$) с образованием мало ионизированного фторида трехвалентного марганца. В результате розовая окраска в конце титрования быстро исчезает, особенно если титруется большое количество железа. $H_3BO_3$ связывает ионы $F^-$, предупреждая этим возможность образования $MnF_3$, и изменение цвета раствора в конце титрования становится очень отчетливым.

Если титрование двухвалентного железа производится $K_2Cr_2O_7$, последнее затруднение отпадает, но борную кислоту все же следует прибавлять для предупреждения окисления железа воздухом во время титрования. Чтобы изменение окраски в конце титрования при пользовании дифениламином или дифениламинсульфонатом (стр. 629) в качестве индикаторов было отчетливым и совпадало с точкой эквивалентности (стр. 508), надо в этом случае прибавить фосфорную кислоту.

2. Присутствие сульфидов ванадия (в виде $V^{III}$) и органических веществ. Результаты определения $Fe^{2+}$ в этом случае получаются повышенными. Пирит железа ($FeS_2$) так мало растворим в этих условиях в смеси $H_2SO_4$ и HF, что присутствием его можно пренебречь. Пирротин [2] растворяется и восстанавливает при этом трехвалентное железо до двухвалентного. Количество сульфидов в изверженных горных породах обычно настолько мало, что на указанный источник ошибок можно не обращать внимания. Ванадий в низших степенях окисления будет принят за двухвалентное железо, но и эта ошибка в большинстве случаев ничтожна. Если анализируемая порода содержит орга-

---

женной бакелитовой трубкой для впускания $CO_2$ и воронкой для вливания HF. Перед добавлением последней вытесняют воздух из тигля, пропуская $CO_2$. Титрование можно производить в самом тигле, если он достаточно велик. Такой прибор был описан Сарвером [L. Sarver, J. Am. Ch. Soc. 49, 1472 (1927)] и Шолленбергером [C. Schoellenberger, J. Am. Ch. Soc. 53, 96 (1931)]. *Метод Шолленбергера приведен в дополнении редактора в книге Гилл<бранда и Ленделя loc. cit., стр. 832.*

[1] O. Barneby, J. Am. Ch. Soc. 37, 1481 (1915).

[2] Пирротин — минерал, являющийся сульфидом железа (II), содержащим различные количества серы в твердом растворе. При обработке пирротина неокисляющими кислотами избыток серы выделяется в свободном виде. Состав пирротина приближается к формуле $Fe_7S_8$.

нические вещества, последние скорее окисляются перманганатом калия, чем бихроматом.

3. Присутствие металлического железа, попавшего в пробу из стальной ступки. Если приготовление пробы производилось со всеми требуемыми предосторожностями, эта ошибка будет очень малой или даже совсем ничтожной.

4. Неполное разложение некоторых силикатов (турмалина, ставролита, аксинита и др.). Такие силикаты можно разложить сплавлением их с метафтороборатом натрия в пробирке из стекла пайрекс. Сплав можно растворить в солянокислом растворе монохлорида иода и оттитровать полученный раствор [1] $KJO_3$.

## Натрий и калий

*Сущность метода.* Для определения щелочных металлов навеску горной породы чаще всего разлагают по методу Лоуренс-Смита [2]. Тонко измельченный порошок породы нагревают со смесью $CaCO_3$ и $NH_4Cl$, в результате чего калий и натрий переходят в растворимые в воде соединения. Спекшуюся массу выщелачивают водой и отфильтровывают. Кремнекислота, алюминий, магний, железо и т. п. остаются в нерастворимом остатке, щелочные металлы, а также значительная часть кальция переходят в раствор в виде хлоридов и гидроокисей. Кальций затем выделяют из фильтрата осаждением его $(NH_4)_2CO_3$, а аммонийные соли удаляют возгонкой. Остающиеся хлориды щелочных металлов взвешивают и затем один из двух металлов, калий или натрий, определяют объемными методами, а другой находят по разности.

*Ход анализа.* Проба должна быть очень тонко измельчена, иначе разложение не будет полным [3]. Отвесив грубо 0,5 *г* или несколько больше измельченной до 100 меш пробы, помещают ее в агатовую ступку и там тщательно растирают в очень тонкий порошок. Затем берут точную навеску (около 0,5 *г*) этого порошка, переносят в платиновую чашку или в фарфоровую чашку емкостью в 100 *мл* и очень тщательно смешивают с 0,5 *г* чистого $NH_4Cl$ при помощи агатового пестика. Отвесив на часовом стекле 4 *г* (с точностью до 0,1 *г*) $CaCO_3$, не содержащего щелочных металлов [4], переносят маленькими порциями $^3/_4$ этого количества в сосуд, содержащий навеску пробы, все время тща-

---

[1] M. Hey, Mineralog. Mag. **26**, 116 (1941); H. Rowledge, J. Roy. Soc. W. Australia **20**, 165 (1934).

[2] J. Lawrence Smith, Am. J. Sci. [2], **50**, 269 (1871).

[3] Согласно Ламару, Гацелю и О'Лири [M. Lamar, W. Hazel, W. O'Leary, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 429 (1935)], плохо поддающиеся разложению силикаты можно разложить однократной обработкой, если их измельчать до 200 меш. При измельчении до 100 меш разложение может пройти не полностью.

[4] Этот реактив лучше всего приготовлять в лаборатории. Для этого растворяют возможно более чистый $CaCO_3$ в соляной кислоте, разбавляют раствор водой и осаждают кальций при температуре кипения избытком аммиака и карбоната аммония. Осадок отфильтровывают, хорошо промывают горячей водой и сохраняют исключительно для определения щелочных металлов в силикатах.

тельно перемешивая смесь [1]. При этом не следует сильно нажимать пестиком, чтобы не поцарапать порошком стенки чашки. Когда перемешивание будет закончено, кладут пестик на часовое стекло, содержащее остаток $CaCO_3$ и переносят смесь при помощи шпателя в специальный тигель Лоуренс-Смита [2] (рис. 133) или в обыкновенный платиновый тигель емкостью 30 *мл*. На дно того или другого тигля следует сначала насыпать немного $CaCO_3$, чтобы избежать прилипания к стенкам тигля спекшейся массы в конце прокаливания. Если пользуются тиглем Лоуренс-Смита, порошок смеси сначала переносят на листок глянцевой бумаги и с него пересыпают в тигель. Оставшийся на часовом стекле $CaCO_3$ всыпают в чашку, растирают его пестиком, чтобы снять таким образом с пестика приставшие к нему частицы, и, наконец, переносят в тигель, содержащий смесь.



Рис. 133. Тигель Лоуренс-Смита.

При пользовании тиглем Лауренс-Смита вставляют последний в отверстие, проделанное в асбестовом картоне, расположенном почти вертикально так, чтобы тигель выдавался из картона примерно на $^1/_3$ длины, считая от конца, где находится колпачок. При пользовании обыкновенным тиглем его также вставляют в асбестовый картон (расположенный горизонтально) так, чтобы около $^1/_3$ тигля было над асбестом. Эти асбестовые щиты необходимы для предупреждения возможной потери хлоридов щелочных металлов вследствие улетучивания их при последующем сильном прокаливании. Тигель покрывают колпачком или крышкой и ставят на крышку обыкновенного тигля маленький стакан (емкостью 50 *мл*), содержащий в себе воду. Затем нагревают тигель небольшим пламенем при температуре не выше темнокрасного каления 10—15 мин. или до исчезновения запаха аммиака. После этого увеличивают температуру так, чтобы нижняя треть тигля была яркокрасной. Пальцеобразный тигель можно нагревать полным пламенем горелки Теклю. Прокаливание продолжают $^3/_4$ или 1 час. Затем тиглю дают остыть, вливают в него воду в таком количестве, чтобы покрыть спекшуюся массу, оставляют на несколько минут, обмывают крышку и затем смывают содержимое тигля в кварцевую или маленькую фарфоровую чашку. Если спекание производилось в тигле Лоуренс-Смита, последний переворачивают кверху дном и, постукивая по тиглю, заставляют содержимое его выпасть

---

[1] Можно также смешивать пробу с заранее приготовленной тонко измельченной смесью $CaCO_3$ и $NH_4Cl$ (получаемой, например, истиранием смеси обоих веществ в шаровой мельнице).

Тигель Лоуренс-Смита следует предпочесть, так как в нем разложение пробы можно проводить при высокой температуре, не опасаясь потери щелочных металлов от улетучивания. Можно, однако, получить прекрасные результаты и при пользовании обыкновенным тиглем, если нагревание производить осторожно.

в чашку. К спекшейся массе в чашке приливают воду до объема в 50—75 *мл* и растирают массу маленьким агатовым пестиком до исчезновения всех комков. Затем нагревают жидкость до кипения, поддерживают эту температуру несколько минут и декантируют раствор через быстро фильтрующий бумажный фильтр, стараясь возможно больше остатка оставить в чашке. Фильтрат собирают в стакан из стекла пайрекс емкостью 400 *мл* или лучше в большую кварцевую чашку. К остатку в первой чашке приливают 50 *мл* горячей воды, нагревают до кипения, растирают массу несколько минут пестиком и снова декантируют. Последнюю операцию повторяют еще 3 раза. Наконец промывают осадок на фильтре 50 *мл* горячей воды или горячего насыщенного раствора $Ca(OH)_2$. Остаток в чашке проверяют на полноту разложения, обработав часть его разбавленной соляной кислотой. Все должно перейти в раствор, исключая, быть может, нескольких частичек железо-рудных минералов.

К раствору в стакане приливают несколько миллилитров концентрированного раствора аммиака, нагревают и осаждают кальций, прибавляя в избытке $(NH_4)_2CO_3$ (2 *г* растворенных в 25 *мл* холодной воды). Раствор нагревают до кипения, дают осадку собраться на дне стакана и фильтруют через бумажный фильтр. Фильтрат собирают в большую фарфоровую или кварцевую чашку. Осадок тщательно промывают горячей водой [1] и затем выпаривают фильтрат с промывными водами на паровой бане досуха.

Сухой остаток осторожно нагревают для удаления аммонийных солей, следя за тем, чтобы вследствие слишком сильного нагревания [2] не улетучились частично хлориды щелочных металлов. Остаток будет окрашен в темный цвет, но на это не следует обращать внимания. Его растворяют в 5 *мл* воды, прибавляют 1 каплю 10%-ного раствора $BaCl_2$ и дают постоять несколько минут. Затем прибавляют несколько капель раствора аммиака и 1 *мл* насыщенного на холоду раствора $(NH_4)_2CO_3$ и выпаривают на паровой бане досуха. Остаток растворяют в нескольких миллилитрах холодной воды и полученный раствор фильтруют через маленький фильтр, собирая фильтрат в платиновый тигель емкостью 30—35 *мл* или в маленькую платиновую чашку. Первую чашку и фильтр тщательно промывают маленькими порциями (по 2—3 *мл*) горячей воды, к 20 *мл* которой прибавляют по 1 капле растворов аммиака и карбоната аммония (насыщенного). Всего на промывание должно пойти 20—25 *мл*. Фильтрат с промывными водами выпаривают на паровой бане досуха и прока-

---

[1] При особо точной работе надо растворить $CaCO_3$ в соляной кислоте и вновь осадить его, добавляя $(NH_4)_2CO_3$. Таким путем извлекаются из осадка незначительные количества соосажденных хлоридов щелочных металлов.

[2] Удаление аммонийных солей лучше производить в платиновой чашке. Поэтому, когда объем раствора сильно уменьшится, его можно перевести количественно в платиновую чашку и закончить выпаривание в последней.

ливают тигель (или чашку) очень осторожно для удаления аммонийных солей. В начале прокаливания тигель покрывают крышкой для предупреждения потери твердого вещества от разбрызгивания. По охлаждении смачивают остаток 1 каплей разбавленной HCl и обмывают крышку, если на ней имеются частицы остатка. После этого снова выпаривают содержимое тигля досуха с теми же предосторожностями, какие были применены раньше и нагревают остаток хлоридов щелочных металлов до начала плавления. По охлаждении тигель с остатком взвешивают. Нагревание до начала плавления и взвешивание повторяют, пока не будет достигнут постоянный вес. Затем растворяют образовавшиеся соли в 5—10 *мл* воды, отфильтровывают нерастворимый остаток, если таковой обнаружится, промывают его, сжигают фильтр с остатком в том же тигле и снова взвешивают для нахождения веса нерастворимых в воде примесей.

Раствор хлоридов щелочных металлов переносят в мерную колбу емкостью 100 *мл*, разбавляют водой до метки, перемешивают и переносят пипеткой 25 *мл* полученного раствора в стаканчик из стекла пайрекс емкостью 50 *мл*. Раствор выпаривают почти досуха и определяют в нем натрий, осаждая его двойным ацетатом цинка и уранила, как описано на стр. 436 [1]. Содержание калия находят по разности, после внесения поправки на глухой опыт. При проведении последнего отвешивают такие же количества $NH_4Cl$ и $CaCO_3$, какие были взяты при анализе пробы, и повторяют все ступени анализа, стараясь по возможности ни в чем не отступить от того, как производился анализ пробы.

Примечания. 1. Действующими реагентами в методе разложения силикатов по Лоуренс-Смиту являются CaO и $CaCl_2$. $NH_4Cl$ вступает в реакцию с $CaCO_3$, образуя хлорид кальция:

$$CaCO_3 + 2NH_4Cl \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Окись кальция (получающаяся при нагревании избытка $CaCO_3$) вместе с $CaCl_2$ при высокой температуре вытесняет щелочные металлы из силикатов. Получаются хлориды щелочных металлов и богатые кальцием силикаты, которые не растворяются в воде. При выщелачивании спекшейся массы водой в раствор переходят только хлориды щелочных металлов, избыток $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$ (из CaO). Магний перешел бы частично в раствор, если бы не присутствие гидроокиси кальция, которая осаждает его в виде $Mg(OH)_2$. Вместе с щелочными металлами в раствор переходят бор, молибден и частично фтор. Если эти элементы присутствуют в заметных количествах, то их надо отделить соответствующей обработкой [2]. Литий частично остается в остатке после выщелачивания спекшейся массы, часть его также теряется в осадке карбоната кальция. Так как смесь реактивов и силиката не плавится, очень важно, чтобы все вещества были тонко измельчены и хорошо перемешаны, иначе разложение может быть неполным. Если проба содержит большое количество железа, то смесь

[1] Можно также определять калий, как описано на стр. 430, затем вычислить содержание натрия по разности или же разделить раствор хлоридов на две части и определить прямым методом каждый из этих элементов.

[2] См. Lundell, Hoffman, Outlines of Methods of Chemical Analysis p. 76.

может частично расплавиться и тогда после сплавления будет трудно извлечь всю массу из тигля. Это затруднение можно преодолеть, увеличив относительное количество $CaCO_3$ в реактивной смеси.

Силикаты можно разложить и одним хлоридом кальция [1].

Очевидно, лучше всего производить разложение силиката непосредственно смесью $CaCO_3$ и $CaCl_2$ [2]. Ход анализа по ван-Тонгерену следующий. Навеску пробы помещают в агатовую ступку, туда же вливают раствор $CaCl_2$, приготовленный нейтрализацией 0,5 *г* чистого карбоната кальция соляной кислотой (нейтрализуют не до конца, чтобы осталось немного $CaCO_3$). Пробу в ступке растирают несколько минут под этим раствором, прибавляют небольшими порциями, не прекращая перемешивания, большую часть отвешенных 4 *г* карбоната кальция и добавляют постепенно спирт, пока масса не примет консистенции теста. Ее переносят с помощью шпателя в тигель (обыкновенный или пальцеобразный тигель Лоуренс-Смита), дно которого предварительно покрывают слоем $CaCO_3$ и «обмывают» ступку при помощи оставшегося $CaCO_3$, который всыпают затем в тот же тигель. После этого помещают тигель в сушильный шкаф и, когда содержимое его высохнет, переносят тигель на горелку и сразу нагревают до температуры разложения силиката.

Навеску горной породы берут до ее окончательного измельчения, чтобы избежать изменения веса, связанного с поглощением влаги из атмосферы и с возможным окислением двухвалентного железа. При растирании пробы под водой, как описано выше, устраняется опасность потери порошка от распыления и на измельчение расходуется значительно меньше времени, чем при измельчении пробы в сухом виде.

Было предложено также [3] заменить $NH_4Cl$ в методе Смита на хлорид бария. Смесь тогда можно нагревать быстрее, хлориды щелочных металлов получаются свободными от сульфатов, и пробы горных пород, содержащих сульфаты (например алунитов), не плавятся, как это наблюдается в обычном методе. Точность нового варианта метода равна точности старого.

2. До появления метода Лоуренс-Смита разложение силикатов для определения в них щелочных металлов обычно производили методом Берцелиуса. В этом методе навеску пробы нагревают с HF и $H_2SO_4$ [4], избыток HF отгоняют, оставшиеся сульфаты переводят в раствор и превращают их в хлориды обработкой избытком хлорида бария[5]. Магний отделяют осаждением гидроокисью бария, а избыток бария вместе с железом, алюминием, кальцием и т. п. удаляют, прибавляя аммиак и карбонат аммония и отфильтровывая осадок.

Калий можно определять в силикатах непосредственно, разлагая их плавиковой и хлорной кислотами, отгоняя с паром весь фтор ($AlF_3$ не полностью разлагается выпариванием с $HClO_4$ до паров последней) и отделяя перхлорат калия обычным способом (стр. 431)[6].

Если для анализа имеется только ограниченное количество пробы (что часто встречается при анализе минералов и вряд ли когда-нибудь бывает при анализе горных пород), может возникнуть необходимость в определении по возможности всех компонентов из одной навески пробы. В этих случаях силикат разлагают сплавлением с борным ангидридом (метод Янаша) окисью свинца или окисью висмута. Для широкого пользования эти способы сплавления мало пригодны.

---

[1] E. Mäkinen, Z. anorg. Ch. **74**, 74 (1912).

[2] W. van Tongeren, Ch. Weekbl. **32**, 224 (1935).

[3] R. Stevens, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **12**, 413 (1940).

[4] Некоторые силикаты смесью $HF + H_2SO_4$ полностью не разлагаются.

[5] Если определяется только один натрий (осаждением в виде тройного ацетата), то сульфаты можно не удалять.

[6] H. Willard, Z. Liggett, H. Diehl, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **14**, 234 (1942).

## Вода

О состояниях, в которых вода присутствует в горных породах, см. на стр. 149. Влияние степени измельчения пробы на содержание в ней воды было обсуждено на стр. 250.

**Гигроскопическая вода ($H_2O$ —).** Гигроскопическая вода в большей или меньшей степени совпадает с «не стехиометрической» водой, о которой сообщалось на стр. 149. Ее определяют по потере в весе пробы, высушивая ее при 105 или 110°.

*Ход анализа.* В платиновом тигле[1] отвешивают около 1 *г* порошка пробы и высушивают в нем пробу в сушильном шкафу при 105—110° в течение 30 или 45 мин. По охлаждении в эксикаторе тигель взвешивают и повторяют высушивание (каждый раз по 30 мин.) до постоянного веса.

**Связанная вода ($H_2O$ +).** Для определения связанной воды в силикатных горных породах можно рекомендовать метод[2], который приводит к очень хорошим результатам. В этом простом и прямом методе определения воды порошок горной породы сильно прокаливают в длинной стеклянной трубке, запаянной с одного конца. Когда вся вода из пробы испарится и сконденсируется на холодных стенках трубки, размягчают на пламени ту часть трубки, в которой находится проба, оттягивают ее и отбрасывают. Остальную часть трубки, содержащую воду, взвешивают, удаляют воду нагреванием и пропусканием воздуха и пустую трубку снова взвешивают. Разность в весе показывает общее содержание воды в пробе. Для получения содержания связанной воды надо из найденного веса вычесть гигроскопическую воду.

*Ход анализа.* Для анализа требуется стеклянная трубка из довольно тугоплавкого стекла длиною 150—200 *мм* и внутренним диаметром 5—6 *мм*. Трубка должна быть запаянной с одного конца. Желательно, чтобы, примерно, на середине трубки было расширение.

Сначала трубку высушивают, пропуская через нее воздух с помощью узенькой трубки, которую вставляют в первую трубку до самого ее дна. Одновременно трубку нагревают. Высушенную трубку охлаждают и взвешивают. Затем с помощью сухой воронки всыпают в трубку от 0,5 до 1,0 *г* порошка породы. Воронку вынимают осторожно, чтобы не оставить на стенках трубки частичек порошка. Вся проба должна быть у запаянного конца трубки. Трубку с порошком породы взвешивают и таким образом находят величину навески. После этого закрепляют трубку при помощи зажима почти в горизонтальном положении с небольшим уклоном в сторону открытого конца и постукивают по трубке осторожно пальцем, чтобы над порошком у запаянного

---

[1] Можно пользоваться и фарфоровым тиглем, если высушенная навеска не будет применена для других определений.

[2] S. Panfield, Am. J. Sci. (3), **48**, 30 (1894). Метод еще раньше был применен Брашем (G. Brush).

конца оказалось свободное пространство. Расширенную часть трубки обвертывают узкой полоской ткани или фильтровальной бумаги, заходя при этом на несколько сантиметров дальше в сторону открытого конца, и смачивают ткань или бумагу водой. Влажность ткани надо поддерживать во все время последующего нагревания, но при этом следить, чтобы капли воды не потекли по трубке к ее открытому концу.

Нагревание производят горелкой, держа ее в руке и осторожно обводя ею запаянный конец трубки. Сначала нагревают слабо, потом полным пламенем горелки. Трубку надо поворачивать, чтобы раскаленное докрасна стекло не осело. Сильное прокаливание продолжают 15 мин. и затем переводят в широкую часть трубки капли воды, которые сконденсировались между запаянными концом и расширением, для чего проводят пламенем горелки несколько раз по этой части трубки. После этого ставят горелку по середине между запаянным концом и расширением и, вращая трубку, оттягивают ту часть ее, где находится проба [1]. В оставшейся главной части трубки не должно быть крупинок порошка. Если после оттягивания запаянного конца на главной части трубки останутся нити стекла, их оплавляют горелкой. Покрыв трубку влажной тканью, дают ей остыть в горизонтальном положении. Заплавленную часть трубки с навеской отбрасывают.

Когда главная часть трубки охладится до комнатной температуры, влажную ткань снимают, тщательно обтирают трубку снаружи сухой тканью и взвешивают. Затем вставляют снова трубку в зажим и осторожно нагревают ее, удаляя водяные пары при помощи узкой стеклянной трубки, которую вставляют в главную трубку так, чтобы она доходила до самого дна последней; другой конец узкой трубки присоединяют к отсасывающей установке. Когда вся трубка будет высушена, ее охлаждают и снова взвешивают. Разность в весе трубки до и после высушивания показывает общее содержание влаги в пробе. Из этого количества вычитают гигроскопическую воду и находят содержание связанной воды.

Примечания. 1. Описанный метод приводит к хорошим результатам при отсутствии минералов, отдающих всю свою влагу только при очень высоких температурах.

Удовлетворительные результаты получаются даже при анализе пород, содержащих большое количество карбонатов. В этом случае трубку с водой наклоняют отверстием вниз, чтобы $CO_2$ в ней заместился воздухом.

При определении воды в минералах, прочно удерживающих ее при высоких температурах ($>1000°$) [2] или выделяющих окислы серы и другие летучие вещества, следует применять специальные плавни; плавни эти способствуют разложению пробы и связывают летучие продукты. Для этой цели применяют окись свинца (вместе с двуокисью свинца или без нее) [3],

[1] Запаянный конец трубки держат щипцами или приплавляют к нему отрезок стеклянной трубки, который служит ручкой.

[2] К минералам, требующим очень высокой температуры для полного отделения воды, относятся: слюды, турмалин, топаз, эпидот, ставролит и тальк. См., например, A. Smethurst, Mineralog. Mag. 24, 173 (1935).

[3] E. Dittler, H. Heuer, Z. anorg. allgem. Ch. 195, 50 (1931).

хромат свинца, карбонат натрия и другие вещества. Хромат свинца (темп. пл. 844°) был предложен недавно [1]. При его применении можно определить воду в породах, содержащих галогены, сульфаты, сульфиды и двухвалентное железо. Железо в двухвалентной форме при высоких температурах восстанавливает воду до водорода:

$$2FeO + H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + H_2.$$

Присутствие такого окислителя, как хромат, предупреждает эту реакцию.

Хромат свинца можно применять как в только что описанном методе, так и в прямом методе определения влаги, при котором она поглощается в трубке, содержащей высушивающее вещество (стр. 317). Детали последнего метода даны в цитированных выше руководствах Гроувса и Гиллебрандта и Ленделя [2].

Воду в силикатах можно определять и объемным путем (стр. 322) после выделения сильным прокаливанием [3].

2. Старый метод определения общего содержания воды по потере в весе пробы при ее прокаливании приводит только к приблизительным результатам. При прокаливании пробы из нее могут улетучиться и другие компоненты помимо воды, например $CO_2$, сера, хлор и т. д.; кроме того, во время прокаливания может произойти окисление, приводящее к увеличению в весе пробы. Особенно мешает двухвалентное железо, которое, окисляясь, приводит к получению пониженных результатов.

## Фосфор

*Сущность метода.* Навеску пробы разлагают азотной и плавиковой кислотами. Если после такой обработки останется кремнекислота, ее обезвоживают выпариванием раствора досуха и нагреванием. Остаток кипятят с $HNO_3$ (фосфор переходит в раствор в виде ортофосфата) и фильтруют. В фильтрате осаждают фосфор в виде фосфоромолибдата аммония, осадок отфильтровывают, высушивают его при 110° или, лучше, прокаливают до $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ и взвешивают. Можно также растворить осадок фосфоромолибдата в растворе аммиака, осадить фосфор в виде двойного фосфата магния и аммония и прокалить осадок до пирофосфата магния. Так как содержание фосфора в горных породах почти всегда очень мало, прокаливание желтого осадка до $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ приводит к вполне удовлетворительным результатам.

*Ход анализа.* Навеску около 0,5 *г* порошка горной породы помещают в маленькую платиновую чашку или большой платиновый тигель, прибавляют 5 *мл* воды, 3 *мл* концентрированной $HNO_3$ и 5 *мл* HF, хорошо перемешивают платиновой проволокой и выпаривают досуха на водяной бане или в радиаторе (стр. 196). К остатку прибавляют 1 *мл* концентрированной $HNO_3$ и снова выпаривают досуха. Выпаривание с $HNO_3$ повторяют еще раз или лучше еще два раза, чтобы быть уверенным в полном разло-

[1] M. Hartwig-Bendig, Z. angew. Mineral. **3**, 195 (1941).

[2] См. также M. Dittrich, W. Eitel, Z. anorg. allgem. Chem. **75**, 373 (1912); **77**, 365 (1912); **78**, 191 (1912).

[3] E. Dittler, H. Heuber, Z. anorg. allgem. Chem. **195**, 41 (1931); **199**, 17 (1931).

жении фторидов. Затем нагревают чашку или тигель на пламени, пока остаток не станет слегка коричневым, охлаждают, приливают 10 *мл* разбавленной (1 : 3) $HNO_3$, кипятят несколько минут и фильтруют через маленький фильтр, собирая фильтрат в стакан емкостью 150 *мл*. Остаток на фильтре промывают таким количеством горячей разбавленной (1 : 3) $HNO_3$, чтобы объем фильтрата с промывными водами не превысил 40 *мл*. Затем осаждают в фильтрате фосфор добавлением молибденового реактива, как описано на стр. 743, но соответственно уменьшив объемы, дают постоять несколько часов и отфильтровывают желтый осадок через взвешенный тигель Гуча или фарфоровый фильтрующий тигель. Осадок в тигле промывают кислым раствором $NH_4NO_3$ (40—50 *мл* достаточно), высушивают при низкой температуре (100°) и затем помещают тигель в печь, где медленно нагревают его до 450°, поддерживая эту температуру 15—20 мин. При отсутствии электрической печи вставляют тигель с осадком в капсуль или в обыкновенный фарфоровый тигель и нагревают последний при температуре темнокрасного каления, пока осадок не станет весь зеленовато-черным. Выше температуры темнокрасного каления нагревать не следует. Прокаленный тигель охлаждают, взвешивают и повторяют прокаливание до постоянного веса. Прокаленный остаток имеет состав $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$.

Если горная порода содержит большое количество ванадия,— что встречается редко, — осадок фосфоромолибдата аммония будет загрязнен ванадомолибдатом аммония и результат определения получится повышенным.

## Марганец

*Сущность метода.* Для определения малых количеств марганца, какие содержатся обычно в горных породах, лучше всего подходит колориметрический метод. Горную породу разлагают плавиковой и серной кислотами. Если после такой обработки остается нерастворимое вещество, его отфильтровывают. В фильтрате окисляют марганец до марганцовой кислоты добавлением периодата калия или другого подходящего окислителя. Концентрацию марганца в окисленном растворе находят, сравнивая интенсивность полученной окраски с окраской раствора $KMnO_4$ известной концентрации.

*Ход анализа.* Навеску около 0,5 *г* порошка горной породы помещают в большой платиновый тигель, приливают 5 *мл* разбавленной (1 : 1) $H_2SO_4$ и 5 *мл* HF, вращают тигель, чтобы хорошо перемешать его содержимое, ставят его в радиатор и нагревают сначала осторожно, потом усиливая пламя, пока не начнется обильное выделение густых паров серной кислоты. Затем тигель охлаждают, прибавляют еще 2—3 *мл* $H_2SO_4$ и повторяют выпаривание, пока большая часть $H_2SO_4$ не будет отогнана. Чтобы быть уверенным в полном удалении HF, добавляют еще 2—3 *мл* разбавленной (1 : 1) $H_2SO_4$ и выпаривают почти досуха. К остатку

приливают 10—15 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$, немного нагревают, перемешивают нерастворимый остаток палочкой и отфильтровывают его через маленький фильтр, собирая фильтрат в колбу емкостью 100 *мл*. Остаток на фильтре промывают горячей водой, следя за тем, чтобы объем фильтрата с промывными водами не превысил 50 *мл*. К полученному раствору прибавляют 3 *мл* $H_2SO_4$, 1 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты и 0,2—0,3 *г* периодата калия [1], нагревают до кипения, кипятят 5 мин., охлаждают, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 *мл* [2], разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Сравнение окраски полученного раствора с окраской стандартного раствора производят, как описано на стр. 672, желательно в колориметре.

Стандартный раствор марганца приготовляют следующим образом. Из бюретки наливают в стакан такое количество титрованного раствора $KMnO_4$, чтобы оно соответствовало приблизительно 0,05 *г* MnO. Затем приливают 75 *мл* разбавленной (1 : 4) $H_2SO_4$ и прибавляют раствор сульфита натрия, не содержащего хлоридов, пока жидкость не обесцветится. Восстановленный раствор кипятят до удаления $SO_2$, прибавляют к нему 1 *г* периодата калия, кипятят 5 или 10 мин., охлаждают, переливают раствор в мерную колбу емкостью 500 *мл* и разбавляют водой до метки.

Так получают устойчивый, стандартный раствор $KMnO_4$, 1 *мл* которого соответствует 0,1 *мг* MnO. Точную концентрацию этого раствора вычисляют по титру и числу миллилитров титрованного раствора $KMnO_4$, взятого для его приготовления. Для получения типового раствора, имеющего концентрацию, приблизительно совпадающую с концентрацией анализируемого раствора, наливают в мерную колбу емкостью 100 *мл* около 75 *мл* разбавленной (1 : 20) $H_2SO_4$ [3] и столько стандартного раствора, чтобы цвет смеси приблизительно совпал с цветом анализируемого раствора. Затем разбавляют до метки водой, перемешивают и производят точное колориметрическое сравнение окраски полученного типового раствора с окраской анализируемого раствора. Концентрация того и другого раствора не должна превышать 2,5 *мг* MnO в 100 *мл*, иначе растворы будут слишком темными для колориметрии.

### Двуокись углерода

Перед определением в пробе $CO_2$ следует произвести качественное испытание на присутствие в ней карбонатов: нагреть

---

[1] При отсутствии периодата калия можно окислить марганец до марганцовой кислоты при помощи висмутата натрия или персульфата аммония. Ход анализа в этих случаях приведен на стр. 737 и 739.

[2] Если интенсивность окраски очень велика, пользуются колбой емкостью 200 или 250 *мл*.

[3] Кислота не должна содержать восстанавливающих веществ. Если такие вещества в $H_2SO_4$ имеются, к ней прибавляют разбавленный раствор перманганата до появления очень слабого розового окрашивания и сохраняют эту кислоту специально для колориметрического определения марганца.

порошок пробы с разбавленной соляной кислотой и отметить, происходит ли при этом выделение $CO_2$.

*Ход анализа.* Для анализа берут навеску от 2 до 3 *г* и определяют, как описано на стр. 403.

## Хлор

*Ход анализа.* Навеску около 1 *г* горной породы сплавляют с 5 *г* карбоната натрия, не содержащего хлора, выщелачивают сплав горячей водой, фильтруют, промывают остаток 1%-ным раствором $Na_2CO_3$; фильтрат подкисляют азотной кислотой[1] и осаждают хлор раствором $AgNO_3$ (стр. 327). Осадок AgCl отфильтровывают через фильтрующий тигель, промывают водой, подкисленной $HNO_3$, и высушивают при 110—150° (стр. 328 и 277).

## Определение бария, циркония, серы и хрома

Все эти элементы определяются из одной навески.

*Сущность метода.* Пробу сплавляют с $Na_2CO_3$ и небольшим количеством $KNO_3$. Окислительное сплавление служит для превращения сульфидной серы в сульфат и трехвалентного хрома в хромат. Сплав выщелачивают водой, обрабатывают небольшим количеством спирта для восстановления манганата и фильтруют. Основные элементы, переходящие в фильтрат, — *сера, хром,* кремний (частично) алюминий (частично), фосфор и ванадий. Остаток содержит: *барий, цирконий,* алюминий (частично) кремнекислоту (частично), почти все железо, титан, марганец, кальций, магний, редкие земли и т. п.

Хром определяют в фильтрате, сравнивая цвет последнего с цветом типового раствора $KCrO_4$. Сульфат осаждают в кислом растворе хлорида бария без предварительного отделения кремнекислоты.

Нерастворимый в воде остаток обрабатывают серной кислотой для превращения бария в $BaSO_4$. Осадок $BaSO_4$ вместе с $SrSO_4$ и небольшим количеством $CaSO_4$ после очищения взвешивают. Фильтрат от $BaSO_4$ сильно подкисляют $H_2SO_4$, прибавляют $H_2O_2$ для удержания титана в растворе, осаждают цирконий в виде фосфата, осадок прокаливают и полученный пирофосфат циркония взвешивают.

*Разложение пробы.* Навеску около 1 *г* пробы смешивают с 5 *г* $Na_2CO_3$ (по возможности не содержащего в себе сульфатов) и 0,2 *г* $KNO_3$ и сплавляют в платиновом тигле на горелке Мекера. Тигель вставляют в асбестовый картон, расположенный с некоторым наклоном к горизонтальному положению, чтобы предупредить возможность проникновения в тигель из пламени соединений серы. Сначала нагревают тигель при низкой температуре, потом полным пламенем горелки. Когда разложение за-

[1] Если раствор после подкисления не будет совершенно прозрачным, его фильтруют.

кончится, удаляют пламя, дают тиглю несколько остыть, затем берут его щипцами и осторожно вращают, чтобы жидкая масса затвердела тонким слоем на стенках тигля. Охлажденный сплав переносят в стакан емкостью 250 *мл*, прибавляют 50—75 *мл* воды и несколько капель спирта, ставят на водяную баню и оставляют на ней до полного разложения сплава и восстановления манганата. Разложение сплава можно ускорить, осторожно раздавливая его стеклянной палочкой, расплюснутой у одного конца. Затем раствор фильтруют, стараясь удержать в стакане возможно большее количество остатка; остаток промывают в стакане и на фильтре 1%-ным раствором $Na_2CO_3$. Фильтрат с промывными водами сохраняют для определения в них серы и хрома, в остатке определяют барий и цирконий.

### Барий

Не вынимая фильтра из воронки, смывают с него частицы остатка в стакан, содержащий главную часть последнего, разбавляют смесь до 75 *мл*, приливают 2 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и несколько капель $H_2SO_3$ и осторожно нагревают до растворения всего остатка за исключением сульфата бария. Раствору дают постоять час при комнатной температуре, отфильтровывают $BaSO_4$ через маленький фильтр и промывают его холодной водой. Фильтрат с промывными водами сохраняют для определения циркония.

Полученный таким образом $BaSO_4$ будет загрязнен $K_2SO_4$ и $SrSO_4$, если последний был в анализируемой горной породе. Очистку сульфата бария от этих примесей производят следующим образом. Фильтр с осадком сжигают в платиновом тигле, прибавляют к остатку 0,5 *г* $Na_2CO_3$, нагревают до плавления и поддерживают эту температуру 10 мин. По охлаждении выщелачивают сплав холодной водой, отфильтровывают остаток через маленький фильтр, хорошо промывают его холодной водой и растворяют на фильтре в нескольких каплях разбавленной соляной кислоты, собирая раствор в стакан емкостью 250 *мл*. Фильтр тщательно промывают, полученный раствор разбавляют до 100 *мл* и осаждают барий на холоду 10 *мл* разбавленной (1 : 5) $H_2SO_4$. Осадок через 1—2 часа отфильтровывают, промывают холодной водой, прокаливают (см. стр. 358) и взвешивают в виде $BaSO_4$.

Примечание. При большом содержании стронция в пробе значительная часть последнего остается в осадке $BaSO_4$ и после описанной очистки.

### Цирконий вместе с гафнием

К фильтрату после первого отделения $BaSO_4$ приливают столько концентрированной $H_2SO_4$, чтобы концентрация последней по объему стала равной 10%, прибавляют 5 *мл* 3%-ной $H_2O_2$ (для удержания титана в растворе), нагревают раствор до 50°

и осаждают цирконий добавлением раствора 1 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ в 10 *мл* воды. Жидкости дают постоять перед фильтрованием не менее 2 час., добавляя еще $H_2O_2$, если желтая окраска титана ослабеет. Фильтруют через маленький фильтр и промывают осадок холодным 5%-ным раствором $NH_4NO_3$. Фильтрат отбрасывают [1]. Осадок прокаливают на полном пламени горелки Мекера в течение 10 мин., охлаждают и взвешивают в виде $ZrP_2O_7$.

Примечание. Описанный метод определения циркония был разработан Ленделем и Ноульзом [2]. Осаждение фосфата циркония производят в присутствии большого количества свободной $H_2SO_4$ для предупреждения осаждения титана и других элементов. Осаждение происходит количественно даже в присутствии 20% по весу $H_2SO_4$. Состав осадка отвечает формуле $ZrH_2(PO_4)_2$. Осаждающий реактив надо прибавлять в 10—100-кратном избытке; последнее — в случае очень малого содержания циркония. При продолжительном промывании осадка он теряет часть фосфата вследствие гидролиза и результаты определения циркония получаются пониженными. В силикатных горных породах содержание циркония настолько мало, что этим источником ошибок можно пренебречь

### Хром

Если фильтрат после отделения нерастворимого в воде остатка от сплавления пробы с $Na_2CO_3$ имеет желтый цвет, то это указывает на присутствие в нем хрома. Для определения содержания хрома раствор концентрируют до 50 *мл* и сравнивают его цвет с цветом типового раствора $KCrO_4$. Это может быть очень просто сделано следующим образом. Анализируемый раствор переливают в мерный цилиндр на 50 *мл*. В другой такой же мерный цилиндр наливают воду в объеме, равном объему анализируемого раствора, прибавляют 1 *г* $Na_2CO_3$ и затем добавляют из бюретки по каплям при перемешивании разбавленный раствор $KCrO_4$, 1 *мл* которого соответствует 0,2 *мл* $Cr_2O_3$, пока цвета обоих растворов (анализируемого и типового) при рассматривании сверху на белом фоне не сравняются. Если определение хрома не производят, следует все же отметить присутствие или отсутствие желтого цвета хромата в растворе.

### Общее содержание серы

Производилось ли определение хрома или нет, в обоих случаях разбавляют фильтрат после выщелачивания сплава с $Na_2CO_3$ до 150 или 200 *мл*, добавляют несколько капель раствора метилоранжевого и медленно приливают разбавленную соляную кислоту до кислой реакции. Стакан должен быть прикрытым часовым стеклом, чтобы не произошла потеря раствора от разбрызги-

---

[1] Если анализируемая горная порода содержит редкие земли, последние будут в этом фильтрате. Определение их может быть выполнено по методу Гиллебранда. См. Гиллебранд, Химия силикатов, Л. 1929, стр. 182 или Гиллебранд, Лендель, loc. cit., стр. 801.

[2] G. Lundell, H. Knowles, J. Am. Ch. Soc. 41, 1801 (1919).

вания при выделении $CO_2$. Раствор нагревают затем почти до кипения, осаждают сульфат добавлением 25 *мл* 2%-ного раствора $BaCl_2$, дают остыть до комнатной температуры и оставляют еще на 1—2 часа. Затем отфильтровывают осадок через маленький фильтр, промывают его холодной водой, прокаливают $BaSO_4$ во взвешенном платиновом тигле, охлаждают, смачивают остаток каплей разбавленной $H_2SO_4$ и несколькими миллилитрами фтористоводородной кислоты, выпаривают и остаток снова прокаливают (стр. 358). По весу $BaSO_4$ вычисляют процентное содержание серы в пробе. При очень точной работе надо провести глухой опыт через все стадии анализа.

Примечания. 1. Сера встречается в горных породах как в виде сульфатов, так и в виде сульфидов. Окислительное сплавление превращает сульфиды в сульфаты и таким образом анализ приводит к определению общего содержания серы. Если неизвестно, в какой форме сера находится в горной породе, найденный результат представляют в виде сульфидной серы, так как в этой форме сера чаще всего встречается в горных породах. Методом, который мы не будем здесь описывать, можно в отдельной навеске определить сульфатную серу и затем вычислить содержание сульфидной серы по разности.

2. Содержание серы в горных породах очень незначительно и потому ошибкой, связанной с соосаждением, можно пренебречь.

3. Цель обработки плавиковой кислотой состоит в удалении небольших количеств кремнекислоты, которые иногда присутствуют в осадке сульфата бария.

### Ванадий, никель, кобальт, медь, цинк и свинец

В горных породах большей частью встречаются лишь следы этих элементов. Содержание их может быть определено колориметрически [1].

### Представление результатов анализа

Результаты анализа горных пород принято представлять в виде содержания в них окислов (основных окислов и кислотных радикалов), элементов, присутствующих в породе.

Запись этих результатов логически удобно производить в следующем порядке [2]:

$$SiO_2,\ TiO_2,\ Al_2O_3,\ Fe_2O_3,\ FeO,\ MnO,\ MgO,\ CaO,\ Na_2O,$$

$$K_2O,\ P_2O_5,\ H_2O^+,\ H_2O^-,\ CO_2,\ ZrO_2,\ F,\ Cl,\ SO_3,\ S,$$

$$(Ce, Y)_2O_3,\ Cr_2O_3,\ V_2O_3,\ NiO,\ CoO,\ BaO,\ SrO,\ BeO,\ CuO,\ Li_2O,\ B_2O_3.$$

Для удобства сравнения результатов анализов различных горных пород этого порядка следует всегда придерживаться.

---

[1] Об определении ванадия (и малых количеств хрома и молибдена) см.: E. Sandell, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **8**, 336 (1936); об определении никеля и кобальта; E. Sandell, R. Perlich, там же **11**, 309 (1939); об определении меди, цинка и свинца: E. Sandell, там же **9**, 464 (1937).

[2] H. Washington, The Chemical Analysis of Rocks, 4d ed. p. 23.

Если содержание какого-либо компонента не определялось, в соответствующем месте таблицы результатов надо поставить тире или буквы Н. О. («не определялось»). Если определение производилось, но искомая составная часть пробы не была обнаружена, это записывают цифрой 0,00 или словами «нет», «не обнаружено». При нахождении невесомых количеств определяемого компонента ($< 0{,}1$ *мг*) этот результат записывают словом «следы».

Процентное содержание каждого компонента должно быть отмечено с точностью до двух знаков после запятой, соответственно правилу указывать первую цифру, которая может вызывать сомнения. Расчет процентного содержания производят по отношению к воздушно-сухой пробе.

## Суммирование результатов

Если сумма всех результатов анализа дает число, близкое к 100%, это не является всегда доказательством того, что анализ был выполнен правильно. С другой стороны, получение суммы немного ниже 100% является определенным указанием на ошибку в определении одного или нескольких компонентов или на пропуск какого-нибудь из них.

Гиллебранд [1] считает, что анализ можно признать удовлетворительным, если сумма всех результатов находится в пределах от 99,75% до 100,50%. Вашингтон [2] раздвигает эти границы до 99,50—100,75%. Учащиеся, впервые приступающие к анализу горных пород, возможно при ограниченном количестве платиновой посуды, могут быть вполне довольны, если сумма найденных ими результатов будет в допустимых пределах по Вашингтону.

При определении всех составных частей пробы обычно получают сумму, несколько превышающую 100%. Это вызывается присутствием малых количеств обычно определяемых компонентов в употребляемых реактивах, разъеданием посуды и присутствием небольших количеств примесей (например воды) во взвешиваемых осадках и остатках.

Следует отметить, что при суммировании результатов анализа, содержащих кислотные радикалы, выраженные не в виде окислов (F, Cl, S), надо вычесть из суммы эквивалентное им количество кислорода.

---

[1] *Гиллебранд, Химия силикатов, стр. 21, Л. 1929.*

[2] H. Washington, The Chemical Analysis of Rocks, 4d ed. p. 144.

## *ПРИЛОЖЕНИЯ*

### 1. Плотность воды[1] при разных температурах
(при нормальном давлении 760 *мм* рт. ст.).

| Температура °С | Плотность *г/мл* | Температура °С | Плотность *г/мл* | Температура °С | Плотность *г/мл* |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 0,99913 | 22 | 0,99780 | 29 | 0,99598 |
| 16 | 0,99897 | 23 | 0,99757 | 30 | 0,99568 |
| 17 | 0,99880 | 24 | 0,99733 | 31 | 0,99537 |
| 18 | 0,99862 | 25 | 0,99708 | 32 | 0,99506 |
| 19 | 0,99843 | 26 | 0,99682 | 33 | 0,99473 |
| 20 | 0,99823 | 27 | 0,99655 | 34 | 0,99400 |
| 21 | 0,99802 | 28 | 0,99627 | 35 | 0,99406 |

### 2. Удельные веса и молярные концентрации продажных концентрированных кислот и раствора аммиака

| | Процент по весу | Уд. вес | Молярная концентрация |
|---|---|---|---|
| Азотная кислота . . . . . | 71,0 | 1,425 | 16,0 |
| Азотная кислота[2] . . . . . | 65,3 | 1,4 | 14,5 |
| Аммиака раствор . . . . . | 27 ($NH_3$) | 0,904 | 14,3 |
| Аммиака раствор[2] . . . . . | 25 ($NH_3$) | 0,910 | 13,4 |
| Плавиковая кислота . . . . . | 48 | 1,15 | 27,6 |
| Серная кислота . . . . . | 95,6 | 1,84 | 17,9 |
| Соляная кислота . . . . . | 35,4 | 1,18 | 11,5 |
| Соляная кислота[2] . . . . . | 37,2 | 1,19 | 12,2 |
| Уксусная кислота . . . . . | 99,5 | 1,05 | 17,4 |
| Уксусная кислота[2] . . . . . | 80 | 1,075 | 14,3 |
| Фосфорная кислота . . . . . | 85 | 1,69 | 14,7 |
| Хлорная кислота . . . . . | 70 | 1,66 | 11,6 |

[1] P. Chappuis, Travaux et memoires du Bureau International des Poids et Mesures, v. 13, 1907.

[2] *Дополнение редактора.*

## 3. Четырехзначные логарифмы

| N | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 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 | 26 | 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 | 16 | 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 | 4 | 5 | 7 | 9 | 10 | 12 | 14 | 16 |
| 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 | 12 | 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 | 4698 | 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 | 5 | 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 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 |
| 34 | 5315 | 5328 | 5340 | 5353 | 5366 | 5378 | 5391 | 5403 | 5416 | 5428 | 1 | 2 | 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 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 |
| 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 |
| N | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

| N | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 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 | 6 | 7 | 7 | 8 |
| 48 | 6812 | 6821 | 6830 | 6839 | 6848 | 6857 | 6866 | 6875 | 6884 | 6893 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 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 | 3 | 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 | 1 | 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 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 62 | 7924 | 7931 | 7938 | 7945 | 7952 | 7959 | 7966 | 7973 | 7980 | 7987 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 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 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| N | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

| N | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **70** | 8451 | 8457 | 8463 | 8470 | 8476 | 8482 | 8488 | 8494 | 8500 | 8506 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 71 | 8513 | 8519 | 8525 | 8531 | 8537 | 8543 | 8549 | 8555 | 8561 | 8567 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 72 | 8573 | 8579 | 8585 | 8591 | 8597 | 8603 | 8609 | 8615 | 8621 | 8627 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 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 | 4 | 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 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 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 | 9863 | 9872 | 9877 | 9881 | 9886 | 9890 | 9894 | 9899 | 9903 | 9908 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 98 | 9912 | 9917 | 9926 | 9921 | 9930 | 9934 | 9939 | 9943 | 9948 | 9952 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 99 | 9956 | 9961 | 9965 | 9969 | 9974 | 9978 | 9983 | 9987 | 9991 | 9996 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| N | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

## 4. Атомные веса

| Наименование элемента | Химический символ | Международный атомный вес (1947 г.) | Рациональный атомный вес [1] |
|---|---|---|---|
| Азот | N | 14,008 | 14,00 |
| Алюминий | Al | 26,97 | 26,96 |
| Аргон | A | 39,944 | — |
| Барий | Ba | 137,36 | 137,36 |
| Бериллий | Be | 9,02 | — |
| Бор | B | 10,82 | 10,81 |
| Бром | Br | 79,916 | 79,90 |
| Ванадий | V | 50,95 | 50,95 |
| Висмут | Bi | 209,00 | 209,01 |
| Водород | H | 1,0080 | 1,001 |
| Вольфрам | W | 183,92 | 183,9 |
| Гадолиний | Gd | 156,9 | — |
| Галлий | Ga | 69,72 | — |
| Гафний | Hf | 178,6 | — |
| Гелий | He | 4,003 | — |
| Германий | Ge | 72,60 | — |
| Гольмий | Ho | 164,94 | — |
| Диспрозий | Dy | 162,46 | — |
| Европий | Eu | 152,0 | — |
| Железо | Fu | 55,85 | 55,85 |
| Золото | Au | 197,2 | 197,2 |
| Индий | In | 114,76 | — |
| Иод | J | 126,92 | 126,90 |
| Иридий | Ir | 193,1 | — |
| Иттербий | Yb | 173,04 | — |
| Иттрий | Y | 88,92 | — |
| Кадмий | Cd | 112,41 | 112,41 |
| Калий | K | 39,096 | 39,076 |
| Кальций | Ca | 40,08 | 40,07 |
| Кислород | O | 16,0000 | 15,995 |
| Кобальт | Co | 58,94 | 58,94 |
| Кремний | Si | 28,06 | 28,06 |
| Криптон | Kr | 83,7 | — |
| Ксенон | Xe | 131,3 | — |
| Лантан | La | 138,92 | — |
| Литий | Li | 6,940 | 6,94 |
| Лютеций (Кассиопей) | Lu(Cp) | 174,99 | — |
| Магний | Mg | 24,32 | 24,32 |
| Марганец | Mn | 54,93 | 54,93 |
| Медь | Cu | 63,54 | 63,57 |
| Молибден | Mo | 95,95 | 95,95 |
| Мышьяк | As | 74,91 | 74,90 |

[1] См. стр. 230

*Продолжение*

| Наименование элемента | Химический символ | Международный атомный вес. (1947 г.) | Рациональный атомный вес [1] |
|---|---|---|---|
| Натрий | Na | 22,997 | 22,99 |
| Неодим | Nd | 144,27 | — |
| Неон | Ne | 20,183 | — |
| Никель | Ni | 58,69 | 58,69 |
| Ниобий (Колумбий) | Nb (Cb) | 92,91 | — |
| Олово | Sn | 118,70 | 118,70 |
| Осмий | Os | 190,2 | — |
| Палладий | Pd | 106,7 | — |
| Платина | Pf | 195,23 | 195,24 |
| Празеодим | Pr | 140,92 | — |
| Радий | Ra | 226,05 | — |
| Радон | Rn | 222 | — |
| Рений | Re | 186,31 | — |
| Родий | Rh | 102,91 | — |
| Ртуть | Hg | 200,61 | 200,61 |
| Рубидий | Rb | 85,48 | — |
| Рутений | Ru | 101,7 | — |
| Самарий | Sm | 150,43 | — |
| Свинец | Pb | 207,21 | 207,22 |
| Селен | Se | 78,96 | 78,96 |
| Сера | S | 32,066 | 32,045 |
| Серебро | Ag | 107,880 | 100,88 |
| Скандий | Sc | 45,10 | — |
| Стронций | Sr | 87,63 | 87,62 |
| Сурьма | Sb | 121,76 | 121,755 |
| Таллий | Tl | 204,39 | 204,39 |
| Тантал | Ta | 180,88 | — |
| Теллур | Te | 127,61 | 127,6 |
| Тербий | Tb | 159,2 | — |
| Титан | Ti | 47,90 | 47,9 |
| Торий | Th | 232,12 | — |
| Тулий | Tu | 169,4 | — |
| Углерод | C | 12,010 | 12,01 |
| Уран | U | 238,07 | 238,07 |
| Фосфор | P | 30,98 | 30,97 |
| Фтор | F | 19,00 | 18,99 |
| Хлор | Cl | 35,457 | 35,44 |
| Хром | Cr | 52,01 | 52,0 |
| Цезий | Cs | 132,91 | — |
| Церий | Ce | 140,13 | — |
| Цинк | Zn | 65,38 | 65,38 |
| Цирконий | Zr | 91,22 | — |
| Эрбий | Er | 167,2 | — |

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ


Абсолютно сухое вещество 251
*Авогадро*
закон 23
число 21
Агрегация, скорость 107
Адсорбционные индикаторы 490
применение 589, 590
Адсорбционные свойства осадков 103, 104, 123, 271
Адсорбционные трубки для двуокиси углерода 403, 736
— — — воды 319
Адсорбция
влаги при взвешивании 231
воды 144
изотермы 129, 130, 144
обменная 125, 126
поверхностная 128, 129
правило Панета-Фаянса-Гана 124
Азот, см. также Аммиак, Аммоний, Нитрат, Нитрит
определение в органических соединениях 583, 584
— восстановлением до аммиака 583
— по Кьельдалю 581, 582
Азотная кислота, плотность 798
Активная масса см. Масса активная
Активность 37, 59
коэфициент 59
Ализарин желтый 465
Алкалиметрия
применение 563
теория 462
Алундовые тигли 194
Алюминий
определение весовым методом в виде окиси 338
— — — в виде оксихинолята 342
— — — в горных породах 778
— объемным методом в виде оксихинолята 659
отделение от бериллия 342
— от железа 76, 77, 775
— от магния 342
— от фосфора 342
Алюминия водная окись 331, 338
амфотерные свойства 338
осаждение 338, 339
Алюминия водная окись
растворимость 339
соосаждение 340
Алюминия окись
применение для высушивания 202, 203
прокаливание 339
Амальгамы, применение в качестве восстановителей 517
β-Аминонафталид тиогликолевой кислоты 88
Аммиак
не содержащий карбонатов 182
образование комплексов 64, 74
определение ацидиметрическое 581
— колориметрическое 690
Аммиачный раствор
константа ионизации 42
кривая нейтрализации 473, 474
молярная концентрация 798
плотность 798
применение в качестве реактива 182
содержащий тартрат-ионы 776
титрование гипохлоритом 661
Аммоний
вещества, мешающие осаждению фосфоромолибдата 409
метаванадат, применение в количественном анализе 607
молибдат, применение в качестве катализатора 645
— применение в качестве реактива 412
осаждение фосфоромолибдата 407
персульфат 740
сульфид, осаждение при помощи тартрата 77, 775
Аммонийные соли, удаление 260
Аморфные осадки 107
Анализ
весовой 16, 28, 31
— классификация методов 28
внесение поправок в результаты 302
выражение результатов 23, 311
газовый 17, 703
газометрический 17, 703
графический метод 706 и сл.

Анализ
изменение условий 306
каталитические методы 704
качественный 13
колориметрический 17, 663
косвенные методы 29, 35, 308
макрометоды 17
методы отгонки 29
микрометоды 17
микроскопические методы 17, 719
нефелометрический 17, 712
объемный 16, 448 см. также Объемный анализ
осаждение 28, 31
— весовые формы 32
— формы осаждения 31
ошибки 279
параллельные определения 300
переход к другим методам 308
полярографический 709
предварительный качественный 13, 14
проверка точности 300
прямые методы 29
результаты 23, 24
рентгенографический 718
спектроскопический 17, 717
спектрофотометрический 17, 663, 712
суммирование результатов 301
термометрический 710
титрометрический 16
точность 15, 279, 302, 305
физико-химические методы 17, 702, 705
химическое выражение результатов 23
хронометрические методы 710
численное выражение результатов 24
Аналитическая работа, техника 244
Ангидрон 202
Ангстрем 97
Анилин 75
константа ионизации 42
Анод 152
Аргентометрия
определение конечной точки титрования 486
применение 586
теория 484
Асбест натронный 321, 403, 736
приготовл. для тиглей Гуча 198
Аскарит
применение 321, 403, 736
состав 321
Атомные веса 20, 802
международные 21
— таблица 802
рациональные 230
— таблица 802
«Аураний» 192
Ацетатный метод 75
Ацидиметрия
применение 563
теория 462

Бани паровые 196
Барий
гидроокись 569
определение в виде сульфата 355
— в горных породах 794
применение карбоната для осаждения 75
— окиси для высушивания 203
— перхлората для высушивания 203
произведение растворимости малорастворимых солей 57
Бария сульфат
загрязняющие осадок вещества 349, 387
ошибки в методе осаждения 345 сл.
произведение растворимости 58
прокаливание 355
размеры частиц 110
— — осадка 106
растворимость 110, 344
— в азотной кислоте 67
— в растворах нитрата калия (табл.) 60
— при разных температурах 61
фильтрование 113
Белильная известь см. Известь белильная, Кальция гипохлорит
Бензидин 696
Бензоатный метод 75
Бензоиноксим 79, 758
Бензойная кислота
константа ионизации 42
применение для установки титра щелочей 572
*Бера*
закон 666
отклонения 668
Бериллий
отделение от алюминия 342
— от железа 774
Бихромат калия см. Калия бихромат
*Борда* метод взвешивания 226
Бордо (краситель), применение в качестве индикатора 605, 661
Борная кислота
константа ионизации 42
титрование 578
Борный ангидрид, применение в качестве плавня 787
Бром, применение для осаждения марганца 394
Бромат, определение иодометрическое 644

Бромат калия см. Калия бромат
Бромиды
определение весовым методом 328
— меркуриметрическим методом 595
— объемным методом по Мору 488, 588
— — — по Фаянсу 490, 589
— — — по Фольгарду 492, 591
Бромкрезолзеленый 464
Бромтимолсиний 464
Бромфенолсиний 464
Бумага
беззольная 197
мацерированная 179
фильтровальная 197, 263
Бура
титрование 578
упругость водяного пара 142
установка титра кислот по ней 567
хранение 142
Буферное действие 49
Буферные
растворы 50, 75
смеси 75 и сл.
Бюкс 253
Бюретки 540, 542
весовые 561, 562
допустимые погрешности 545
калибрование 554, 555
отсчитывание показаний 543
применение 557
скорость вытекания жидкости 554, 558
с расширением в верхней части 561
специальные 561
*Бюхнера* воронка 201
с пластинкой из пористого стекла 201

Ванадат, окислительный потенциал 501
Ванадиевая кислота, титрование при помощи железа 629
Ванадий
восстановление 517
источник ошибок при определении фосфора 410, 791
— — при титровании железа 621, 774
определение в стали 755
Вероятности кривая 288
Вес
изменения во время взвешивания 231
приведение к пустоте 227
факторный 255
Веса
атомные 20, 802
соединительные 20
Весовой анализ см. Анализ весовой
Весовые бюретки см. Бюретки весовые
*Вестфаля* весы 206
Весы
аналитические с воздушным торможением 211
десятичные 212
микрохимические 212
неравноплечность 224, 226
нулевая точка 218
с магнитным торможением 211
с подвешенными на рычажках разновесами 211
правила обращения 241
правильность 212
пробирные 212
равноплечие, принцип взвешивания 207
устройство 208
уход 242
цепочные 211
чувствительность 213, 220
Взвешивание в воздухе
двойное 225
допустимые отклонения 299
источники ошибок 227, 231, 232
метод замещения 226
— качаний 218
— коротких качаний 223
— микрохимический 224
— одного отклонения 224
— перемещения 225
пользование поправками 301
поправки 227, 229
приведение к пустоте 227
прямое 218
точность 256
Весовые формы 32
Взятие пробы 248
горных пород 766
*Виллярда* и *Юнга* метод определения ванадия и хрома в сталях 755
Виннокаменная кислота, константа ионизации 42
Вискозиметрическое титрование 521
Висмут, произведение растворимости сульфида 68
Висмутатный метод определения марганца 737
Включения
газовые 148
жидкие 148
Влага, см. также Вода
адсорбция во время взвешивания 231
поглотители 202
Влажность относительная 140

Влияние общего иона 55
Вода
адсорбированная 144
включения 176
гигроскопическая 127, 145, 148
— потеря при измельчении 250
дистиллированная 183
— испытания 183
— приготовление 183
— примеси 184
диссоциация 43
имбибированная 146, 149
ионное произведение 44
конституционная 150
кристаллизационная 149
нестехиометрическая 148
окклюдированная 148
определение в бикарбонате натрия 319
— в горных породах 788, 789
— в дигидрате хлорида бария 316
— в органических соединениях 321
— в твердых веществах 321
— гигроскопичности 315, 789
— косвенные методы 315
— объемные методы 322
— прямые методы 317, 321
— поглощением 317
плотность 798
поверхностная конденсация (табл.) 145
потеря при измельчении вещества 250
равновесие с воздухом 570
сорбированная 144
сорбция 146
состояние в твердых телах 148
стехиометрическая 149
упругость водяного пара 138
чистая 44
Водная окись алюминия см. Алюминия водная окись
Водород
нестехиометрический 149
перекись см. Перекись водорода
перенапряжение 165
применение в качестве восстановителя 616
стехиометрический 150
цианистый см. Цианиды
Водородный электрод 157, 523
Водородных ионов концентрация см. Концентрация водородных ионов
— — показатель (см. также pH) 45
Возгонка, применение для разделения 91
Воздух, плотность 547
Вольфрам, определение в стали 760, 762
Вольфрамовая кислота
поправка на содержание примесей 760, 761
прокаливание 761
Воронка
Бюхнера 201
для тиглей Гуча 198
для фильтрования 197
Воспроизводимость
взвешивания 215
измерения 281
определения 279
Восстановители 607
Восстановление
в редукторе Джонса 617, 618
металлами 616, 617
методы 516
определение понятия 152
при помощи амальгам 517
солей трехвалентного железа 616, 618, 773
Выветривание кристаллов 141
Выпаривание 259
Выражение результатов анализа 23, 311
Высушивание
осадков 274, 277
пробы 251
Вычисления
в весовом анализе 33
в объемном анализе 456
точность 309
Вязкость 711
Газовый анализ 703
Газометрические методы анализа 17, 703
Газы, применение в качестве реактивов 184
Галлий, отделение от различных металлов 88
*Гаусса* метод взвешивания 225
Гафний в горных породах 794
Гексаметилентетрамин 75
Гексанитродифениламин 80
Гексацианоферрат (II)
окислительный потенциал 501
определение объемным методом 633
Гексацианоферрат (III)
окислительный потенциал 501
применение для установки титра тиосульфата 647
Гели 99
*Генера* цилиндры 676
Гигроскопическая вода 127, 145, 148
см. также Вода
определение 315
— в горных породах 789
Гигроскопичность 141, 142
Гигростат 142
Гидразин, константа ионизации 42

Гидразин-сульфат, применение для установки титра щелочей 573
Гидраты окисей, действие аммиака на них 74
Гидроксиламин, реакция с ионом трехвалентного железа 616
Гидроксил-ионы
в слабых основаниях 43
концентрация в воде 44
показатель 45
8-Гидроксихинолин 84, 85
применение для объемного анализа 83, 342, 389, 390, 659
Гидролиз
константа 47
растворов солей 46
Гидролитическое осаждение 480
Гидрометр 206
Гидроокиси
влияние аммиака на осаждение 74
определение понятия 331
осаждение и pH 73
разделение 72
Гидрорубеановая кислота 80
Гипобромит, окислительные свойства 606
Гипохлорит кальция см. Кальция гипохлорит
Глухой опыт 303
Горелка
Меккера 195
паяльная 195
Теклю 195
Тирриля 194
Горные породы
силикатные, анализ 765
состав 765
Грамм-атом 21, 453
Грамм-эквивалент 452
*Гуча* тигли 198

*Дальтона* закон 20
Двойной слой, электрический 100
Двуокись углерода
определение в дестиллированной воде 570
— в известняке 399
Дегидратирующие вещества см. Высушивание
Декантация 266
Денсиметрическое титрование 521
Дестиллированная вода см. Вода
Дестилляция
как метод очистки жидкостей 183
применение для разделения 90
*Джонса* редуктор 618
Диацетилдиоксим 81
5,7-Дибромоксихинолин 81
Дигерирование 262
Дииодфлюоресцеин, применение в качестве индикатора 590
Диметиламиноазобензол 464
Диметилглиоксим 81
применение для определения никеля в стали 753
Дипикриламин 80, 81
Диссоциация
в колориметрии 668
степень 39
термическая 40
электролитическая 40
Дитизон 697
Дифениламин 514
Дифениламинсульфоновая кислота 512
Дифенилбензидин 510
Дифенилкарбазид 595
Дифенилтиокарбазон 697
Дифенил-эндо-анило-гидротриазол 82, 83
Дихлорфлюоресцеин
применение в качестве индикатора 589, 590
теория 491
Диэлектрическая постоянная 709
Доломит 392
*Дюбоска* колориметр 677

Едкий натр см. Натр едкий
Едкое кали см. Кали едкое

Желатина, применение для осаждения кремнекислоты 117
Железа водная окись; см. также Железо трехвалентное
адсорбция 331, 333
коагуляция 102
осаждение 332
применение для адсорбции 331
промывание 331
растворимость 330
свойства 330
скорость ориентации при осаждении 107
Железа окись
определение в горных породах 772 сл.
прокаливание 333
свойства 332
Железные руды
состав 620
тигли 194
Железо
определение весовым методом 330
— в горных породах 773, 774, 782
— в железной руде 620, 621
— в латуни 729
— в соли Мора (железо-аммиачных квасцах) 335
— колориметрическим методом 693
— объемным методом 615, 628

Железо
осаждение аммиаком 115
отделение от других металлов 334
произведение растворимости сульфида 68
Железо двухвалентное
окисление при измельчении пробы 250, 782
окисляемость 608
определение в горных породах 782
применение солей в качестве восстановителей 608
титрование бихроматом 629
— перманганатом 615
— сульфатом четырехвалентного церия 506, 632
Железо трехвалентное
восстановление 616
определение весовым методом 330
— в горных породах 774
— иодометрическим методом 656
— колориметрическим методом 693
разделение экстрагированием 95
Журнал лабораторный 246

Закон
Авогадро 23
Бера 666
Дальтона 20
Ламберта 665
Ома 155
Рихтера и Пруста 20
Фарадея 154, 155

Известняк
анализ 392
определение кремнекислоты 395
— содержания двуокиси углерода 399
— суммы окислов 396
потеря при прокаливании 393
разложение 393, 399
состав 392
Известь белильная 648; см. также Кальция гипохлорит
Измельчение
влияние на состав пробы 204, 250
горной породы 766
Изотерма адсорбционная 129, 144
Изотопы 22
Имбибированная вода 146,147
Индикаторы 448, 462
адсорбционные 490, 589
внешние 449
Индикаторы
внутренние 449
— интервал перехода окраски 464, 465, 466
окислительно-восстановительные 509
— для определения конечной точки титрования 508
перемена цвета и структурные изменения 466
приготовление растворов 466
смешанные 467
Индуцированные реакции 451, 518
Интервал перехода окраски 464, 465, 466
Иод
коэфициент распределения между $H_2O$ и $CCl_4$ 93
окислительные свойства 603
окислительный потенциал 501
очистка 643
приготовление титрованного раствора 643
применение монохлорида в качестве катализатора 633
реакция с мышьяковистой кислотой 640
— с тиосульфатом 640
титрование 635
улетучивание из раствора 638
установка титра 644
чувствительность к крахмалу 639
Иодиды
кривые осаждения 486
окисление бромом 649
— нитритами 651
— растворов на воздухе 638
— хлором 649
окислительный потенциал 501
Иодиды
определение аргентометрическое по Мору 488, 588
— — по Фаянсу 490, 589
— — по Фольгарду 492, 590
— весовым методом 328
— в присутствии хлорида 590
— иодометрическим методом 651, 653
— потенциометрическим методом 527
Иодокрахмальная реакция, чувствительность 639
Иодометрия 635
источники ошибок 638
определение конечной точки титрования 639
Ион общий 55
Ионизации константы 61
кислот 40
оснований 42, 43

Ионная сила растворов 60
Ионное произведение воды 44
Ионные показатели 45, 46
Ионы
баланс 301
комплексные 62, 76
концентрация 40
— в растворах электролитов 40
Иридий, сплав с платиной 191
Кадмий
определение весовым методом в виде пирофосфата 389
произведение растворимости сульфида 68
Калибрование
бюреток 554
колб 551
мерной посуды 544, 545 сл., 551 сл.
— — таблица поправок 548
общий метод 546
пипеток 553
разновесок 216
— методом замещения 234
— — двойного взвешивания 238
Кали едкое, применение для высушивания 203
Калий
определение в виде кобальтинитрата 428
— в виде перхлората 431
— в виде сульфата 427
— в горных породах 783
— косвенным методом 436
— объемным методом 623
— хлорплатинатным методом 428 сл.
отделение от натрия 428, 431
Калия бииодат
применение для установки титра щелочей 573
Калия бикарбонат
применение для установки титра кислот 568
— — — — — щелочей 573
Калия битартрат
применение для установки титра кислот 568
— — — — — щелочей 573
Калия бихромат
окислительные свойства 603
окислительный потенциал 501
применение для титрования 628
— — установки титра тиосульфата 645
титрованный раствор, приготовление 628
Калия бромат
окислительные свойства 605
применение для окисления 658
— для титрования 658, 659
Калия бромат
применение для установки титра 659
— — — — — тиосульфата 644
проверка титра по мышьяковистой кислоте 659
Калия гексацианоферрат (II)
применение в качестве восстановителя 610
— для установки титра 646
титрованный раствор 610
Калия гексацианоферрат (III)
применение для установки титра тиосульфата 646
Калия иодат
окислительные свойства 604
применение для установки титра кислот 568
— — — — — тиосульфата 664
титрование в солянокислом растворе 604
Калия перманганат 600
окислительные свойства 601
окислительный потенциал 501
применение для проверки титра раствора тиосульфата 648
стойкость раствора 601
установка титра 611
Калия персульфат
окисление посредством его 516
применение при определении марганца 739
— для установки титра кислот 568
перхлорат 62, 431
пиросульфат, применение в качестве плавня 258, 771
роданид 587, 590
Калия сульфат
применение при высушивании 203
произведение растворимости 58
Калия фоторотитанат, титрованный раствор 776
Калия хлороплатинат 428
Каломельный электрод 525
Калориметрическое титрование 521
Кальций
весовые формы 368
давление диссоциации 370
определение весовым методом в виде карбоната 369
— — — в виде моногидрата оксалата 363, 365 сл., 374
— — — в виде окиси 371
— — — в виде сульфата 356, 372
— — — в виде фторида 372
— в горных породах 778
— в известняках 398
— объемным методом, перманганатометрическое 625
осаждение в виде оксалата 364

Кальций
отделение от бария 366
— от магния 372
— от стронция 365, 366
— от щелочных металлов 365, 366
Кальцит, применение для установки титра кислот 568
Кальция гипохлорит 606, 661; см. также Известь белильная
определение иодометрическим методом 648
применение для титрования 660, 661
Кальция карбонат, весовая форма кальция 369
— произведение растворимости 58
Кальция окись, весовая форма кальция 371
— применение в качестве осушителя 203
Кальция оксалат
осаждение 364
произведение растворимости 58
прокаливание 368 сл.
растворимость 362
— в растворах хлорида натрия 60
— формы гидратов 368
Кальция сульфат 372
таблицы эмпирических поправок при пользовании методом контрольных определений 306
Кальция фторид
весовая форма для кальция 372
произведение растворимости 58
Кальция хлорид 202, 203
Карбонат, титрование в присутствии бикарбоната 574
Карбонатная горная порода
анализ 392
состав 392
Кастрюли фарфоровые 190
Катализаторы 39
Каталитические методы анализа 704
Катод 152, 440
ртутный 168
Качаний метод взвешивания 218, 223
Качественный анализ, отношение к количественному 13
Квартование 767

Кварц
плавленый 188
посуда 189
стекло, действие различных растворителей (табл.) 189
Квасцы железные в качестве индикатора 591
Квасцы железо-аммиачные см. Мора соль

Кислота см. также Алкалиметрия, Ацидиметрия
двухосновные 42
константы ионизации 42
концентрированные (табл.) 798
кривые нейтрализации 469
многоосновные 474
определение иодометрическим методом 637
— кондуктометрическим методом 522
— потенциометрическим методом 522
плотность (табл.) 798
сильные 39
слабые 40
— титрование 472, 574
установка титра 564 сл.
Коагуляция
золя 99
концентрация 101
солей 100
Кобальт
определение с помощью нитрита калия 624
— электролитическое отделение при помощи α-нитрозо-β-нафтола 82
сульфид, произведение растворимости 68
Кобальтинитритный метод
определения калия 428, 623
— кобальта 624
Колбы мерные
допустимые погрешности 545
калибрование 551
применение 540
проверка 544
Коллоидные
осадки 99
растворы 98 см. Золи
Коллоиды 97
гидрофильные 98
гидрофобные 98
Колориметрические методы 672
— приборы 672
Колориметрическое определение
аммиака 690
железа 693
кремнекислоты 695
марганца в горных породах 792
— в стали 742
сравнением окрасок 672
титана в горных породах 776
титрование 674, 675
— хрома 796
Колориметрия 17, 663
абсолютная 680
источники ошибок 681
метод уравновешивания 676
— цветной шкалы 672

Колориметрия
реакции 671
теория 664
Колориметры 676
Дюбоска 677
применение 678
*Кольтгофа* и *Сендэла* метод определения ванадия и хрома в стали 756
Компоратор 682
Комплекс
константа диссоциации 65
— неустойчивости 65
Комплексные ионы и растворимость 62
Комплексообразование 480, 669
и ацидиметрия 480
и колориметрия 669
и разделения 76
Конденсация поверхностная 144
Кондуктометрическое титрование 522
приборы 531, 532
Константа
гидролиза 47
диссоциации комплекса 65
равновесия 38
скорости реакции 38
Конституционная вода 150
Контрольные определения 303
Концентрационная поляризация 170
Концентрация 38, 59
водородных ионов 41, 43
— — в буферных растворах 49
— — в воде 44
— — в растворах сильных электролитов 40
— — — — слабых кислот 40
— — — — слабых кислот и солей 50
— — — — слабых оснований 43
— — — — слабых оснований и солей 56
— — в растворе гидролизующей соли 46
гидроксильных ионов в растворах сильных оснований 39
и растворимость 66, 75
коагулирующая 101
полярная 40
связь с активностью 59
*Коппешаара* метод определения фенолов 606
Крахмал
в качестве индикатора 639
приготовление растворов 640
Крезолпурпур 464
Кремнекислота осажденная
загрязнение металлами 418
загрязнения 421
неосадившаяся 664
«нерастворимая» 417
Кремнекислота
обезвоживание 418
— соляной кислотой 418
— хлорной кислотой 420
обработка плавиковой кислотой 421
определение при анализе горных пород 659
— весовым методом 414
— в известняке 338
— в природных водах 596
— в силикатах 414, 423
— — — неразлагаемых кислотами 423
— колориметрическим методом 595
поведение как коллоида 417
прокаливание 421
промывание 419
растворимость 417
свойства 416
Кремний
одновременное определение в стали 762
определение в стали 751
— в виде четырехфтористого 423
Криоскопическое титрование 521
Кристаллизационная вода 149
Кристаллизация
заменой одного растворителя другим 180
изотермическая 177
ядра 110
Кристаллогидраты
выветривание 141
расплывание 141
упругость водяного пара 138
Кристаллы
включения 148
размеры и растворимость 108
смешанные, образование 118
— применение при очистке твердых веществ 178
Купрон 79, 82
Купферрон 82

Лабораторный журнал 246
*Ламберта* закон 665
Лантан, оксалат, соосаждение с ним 121
Латунь
анализ 720
обсуждение общего хода анализа 720
определение железа в латуни, выбор метода 730
Легирующие элементы в стали 733
*Ле Шателье-Вант-Гоффа* принцип 39
Лимонная кислота, константа ионизации 42

Литий
определение и отделение 427, 428
хлорплатинат в качестве реактива для калия 428
Ловушка Контат-Геккеля 608
Лодочка для сжигания 735
*Лоуренса-Смита* метод определения щелочных металлов 783

Магнезиальная смесь 411, 413
Магний
гидроксихинолят 387
гидроокись, произведение растворимости 58
карбонат, произведение растворимости 58
оксалат, окклюзия оксалатом кальция 374
— произведение растворимости 58
— растворимость 372
определение весовым методом в виде 8-гидроксихинолята 387
— — — в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 386
— — — в виде пирофосфата 389
— в горных породах 780
— в известняке 396
— объемным методом в виде оксихинолята 659
отделение от кальция 372, 373, 375, 387
— от щелочных металлов 387
ошибки в определении 381, 382, 383, 384, 387
перхлорат, применение в качестве осушителя 202, 203
пирофосфат, прокаливание 385
фторид, произведение растворимости 58
Магния и аммония фосфат
двукратное осаждение 383
осаждение 381 сл., 387, 410
прокаливание 385
промывание 381
растворимость 379
соосаждение с ним 381
Макро-методы анализа 17
Маннит, применение при титровании борной кислоты 578
Марганец
определение весовым методом в виде окиси 337
— — — в виде пирофосфата 389
— в горных породах 792
— в стали 737
определение колориметрическим методом 742, 792
— — — малых количеств 337
— персульфатно-арсенитным методом 739
— объемным методом с висмутатом 737
Марганец
осаждение в виде водной двуокиси 394
сульфид, произведение растворимости 68
Масса
активная 59
определение понятия 207
Медь двухвалентная 501, 654
дитизонат 697
иодид 58
одновременное выделение со свинцом 727
окислительный потенциал 501
определение 654
— в латуни 727
— объемным методом в виде роданида 728
— — — с иодидом 654
— — — в рудах 656
— фотометрическим методом 697
— электролитическим методом 442, 727
отделение от никеля 444
— от цинка 727
роданид, произведение растворимости 58
сульфид, произведение растворимости 68
Меркаптобензотиазол 82
Меркуриметрия
применение 593
теория 496, 497
Металлы
взятие пробы 244
применение для восстановления 617
нормальные потенциалы (табл.) 158
окиси, соосаждение 75
полнота выделения 166
сульфиды, произведение растворимости (табл.) 68
щелочные см. Щелочные металлы
— отделение в виде хлоридов, метод Барцелиуса 787
— — — — — метод Лоуренса-Смита 783
— — от кальция 783
— — от магния 783, 787
Метиламин, константа ионизации 42
Метилжелтый 464
Метилкрасный 464
Метилоранжевый 464
в качестве индикатора для бромата 605, 659
— — индикатора в алкалиметрии и ацидиметрии 474
и индигокармин 467
Микропересыщение 110

Микроскоп 206
Микроскопические методы 17, 719
Молибдат аммония см. Аммония молибдат
Молибдаты в качестве катализаторов 645
Молибден, определение в стали при помощи α-бензоиноксима 758
Моль, определение понятия 21
Молярная концентрация 38
Молярные концентрации концентрированных кислот и раствора аммиака (табл.) 798
Молярный коэфициент погашения 666
*Мора*
бюретки 542
соль в качестве основного вещества 614
титрование 587
— теория 488
Мостик соляной 525
Мочевина
определение при помощи гипобромита 607
применение для нейтрализации раствора 364
реакция с азотистой кислотой 651
*Мукро* тигли 199
Муравьиная кислота, константа ионизации 42
Мышьяк
определение в виде пироарсената 413
— в виде сульфида 413
Мышьяка (III) сульфид 101
Мышьяковистая кислота
в качестве восстановителя 610
— — основного вещества 610
окислительный потенциал 501
реакция с иодом 640
титрование перманганатом 613
титрованный раствор 610

Навеска пробы, взятие 252
Напряжение разложения 162
Натр едкий
приготовление не содержащего карбонат раствора 569
применение в качестве плавня 415
титрованный раствор 570, 571
Натрия
бикарбонат 574
висмутат 737
вольфрамат, применение для определения воды 316
карбонат безводный 415
— применение в качестве плавня 415
— — для установки титра 564
— титрование 574
Натрия
нитропруссид, индикатор 496
оксалат, в качестве восстановителя 610
— применение для установки титра перманганата 611
— — для установки титра кислот 568
отделение от калия 429, 433 сл.
перекись, применение в качестве флюса 416
пировольфрамат 316
тиосульфат в качестве восстановителя 609
— титрованный раствор 642
— устойчивость растворов 609
хлорид, включения воды в него 178
— применение для установки титра серебра 586
Натяжение поверхностное, метод титрования 711
Нейтрализация сильных кислот и оснований, кривые 462, 463
слабых кислот, кривые 473
— оснований, кривые 473
Нейтралькрасный 464
*Нернста* уравнение 157, 167
*Несслера* пробирки 673
Нефелометр 713
Нефелометрические методы 712
Нефелометрия 17, 712
Никель
определение аргентометрическим методом 593
— весовым методом в стали при помощи диметилглиоксима 753
— в стали 593
— по методу Мура 593
— объемным методом при помощи цианида 592
— электролитическим методом 444
отделение от меди 444
сульфид, произведение растворимости 68
Ниобий, отделение от тантала 89
Нитрат
определение ацидиметрическое 583
— с помощью сульфата железа (II) 608
Нитрит
определение с помощью гипохлорита 607
перманганатометрическое определение 623
α-Нитрозо-β-нафтол 82
Нитрозофенилгидроксиламин 83
Нитрон 83
Нихром 194
Нормали 305

Нормальная концентрация раствора 455
Нормальность 455
Нормальные растворы 452
Нормальный потенциал 157, 501
— — металлов (табл.) 158
Нулевая точка весов 218
Обратная электродвижущая сила 162
Объем осадка, определение 702
Объемный анализ
вычисления 456
метод 449
общие сведения 448
ограничение методов 450
Окисление
методы 516
определение понятия 152
Окислители 600
Окислительно-восстановительные индикаторы 509
Окислительный потенциал см. Потенциал окислительный
Окислы
определение суммы их в известняке 394
— — — при анализе горных пород 768, 769
Окись алюминия см. Алюминия окись
Окись железа см. Железа окись
Окклюдированная вода 148
Окклюзия 118, 130, 345
законы 131, 132
Оксидиметрия, применяющиеся реактивы 600
Оксин см. 8-Гидроксихинолин
*о*-Оксихинолин см. 8-Гидроксихинолин
Олово
двухвалентное, применение в качестве восстановителя 620
— иодометрическое определение 656
определение в латуни 721
четырехвалентное 656
*Ома* закон 155
Органические вещества, разрушение 619, 621
Органические основания, применение в осаждении 78
Ориентация, скорость 107
Осадки; см. также Соосаждение
адсорбционные свойства 123, 324
аморфные 107
высушивание 32, 274, 277
загрязнение 118
коагуляция 324
коллоидные 99, 128 сл.
настаивание 136, 137
образование 97, 105
прокаливание 32, 274, 277
промывание 265, 272
Осадки
размеры частиц 105
свойства 97, 105
старение 111, 324
фильтрование 111, 112, 265 сл.
Осаждающие реактивы органические 78
Осаждение
аммиаком 74
гидролитическое, реакции 480
купферроном 82
методы 28, 31
оксихинолином 83, 342, 389, 659
сероводородом 263
Осаждение
ацетатный метод 75
полнота 55
последующее 121
применения в объемном анализе 484
скорость агрегации 107
— ориентации 107
техника 261
формы 31
фракционное 69, 70
Осмий, четырехокись в качестве катализатора 633
Осмотические свойства растворов 712
Основания органические
применение в осаждении 78
слабые 43
установка титра 571
Основные вещества для установки титра 457
Осушители, применение 202, 203
Отбор средней пробы 248
Отгонка
метод определения серы в стали 749
методы 29
применение для разделения 90
Отделение
путем окисления или восстановления 77
— образования комплексных ионов 76
Отклонение измерения от среднего значения 280
Отклонение одного определения
вероятное 290
квадратичное 290
среднее 290
Отклонения, допустимые для разновесок 217
Очистка
реактивов 176 и сл.
стеклянной посуды 544
Ошибка
вероятная 291
взвешивания 227
допустимая 297, 299

Ошибка
квадратичная 291
относительная 280
постоянная 282
средняя абсолютная 282
средняя арифметического среднего 291
Ошибки
в объемном анализе 460
в количественном анализе 279
в колориметрии 681
классификация 282
кривая 288
личные 284
метода 284
неопределенные 286
оперативные 283
определенные 282
случайные 286
титрования 449

Пайрекс 186, 187
растворимость в различных растворах (табл.) 187
состав 186
«Палау» 191
Палладий, определение 81, 82
Палочки
для перемешивания 205
с резиновым наконечником 269
Параллакс, вызываемые им ошибки 543
Паяльная лампа 195
*Пенфильда* метод определения воды 789
Пептизация 102
Перекиси, определение иодометрическим методом 652
Перекись водорода
в качестве окислителя 516
определение иодометрическим методом 652
— перманганатометрическим методом 624
применение в качестве реактива для титана 777
реакция с гипохлоритом 607
Перекристаллизация как метод очистки реактивов 176
Перемещение, метод взвешивания 225
Перенапряжение 164
водорода 165
Переосаждение 129
Пересчета фактор 33
Пересыщение 111
раствора 105
Периодатный метод определения марганца 742
Персульфатно-арсенитный метод определения 739

Печи
муфельная 195
трубчатая 195
электрическая 195
pH 45, 66, 73
регулирование 50
значение при осаждении 51
— при титровании 51
и растворимость 66, 74
Пикнометр 206
Пикралоновая кислота 87
Пипетка 540, 541
допустимые погрешности 545
калибрование 558
применение 553, 557
Пиридин
константа ионизации 42
применение для осаждений 87
Пирит, определение серы в нем 359, 360
Пиролюзит
определение иодометрическим методом 637
— с помощью мышьяковистой кислоты 625
— — — сульфата двухвалентного железа 625
— — —щевелевой кислоты 625
Пиросульфаты, применение в качестве плавней 259, 771
Пиррогаллол 87
Пирротин 782
Плавиковая кислота
константа ионизации 42
окисление двухвалентного железа 782
Плавни 258
Пластинка дырчатая для тиглей Гуча 199
Платина
заменители 191
отделение от палладия 82
потеря в весе при прокаливании 191, 277
проницаемость для газов 191
«Платино» 192
Платино-иридиевые сплавы 191
Платиновая посуда
действующие на нее вещества 192, 193
действие карбоната натрия 193
— пиросульфата 193
— хлорида железа (III) 192
правила пользования 192
очистка 193
Платинохлористоводородная кислота в качестве реактива 428, 429
Плотность
аммиака (табл.) 798
воды (табл.) 798
воздуха 547

Плотность
измерение, применение в анализе 703, 708
кислот (табл.) 798
определение понятия 227
тока 165
Поверхностная конденсация воды 144
Поверхностное натяжение см. Натяжение поверхностное
Поверхность внутренняя 111
Погашения коэфициент молярный 666
Поглотители для двуокиси углерода 403
Поглощение
в качестве метода определения воды 317
коэфициент 665
Погрешности, допустимые для стеклянной мерной посуды 543, 545
Подготовка пробы к анализу горных пород 766
pOH 45; см. также pH
Показатели ионные 45
Показатель преломления 708
Поляризация 170, 525
— концентрационная 170
Поляриметрия 710
Полярографические методы 709
Поправки
внесенные в результат анализа 302
на взвешивание 241
эмпирические (табл.) 304
Постоянная ошибка 282
Посуда
золотая 193
из пластических масс 194
кварцевая 188
мерная 540 сл.
никелевая 193
платиновая см. Платиновая посуда
серебряная 193
стеклянная (мерная) 540 сл.
— — допустимые погрешности 543, 545
— — калибрование 544 и сл., 551 и сл.
— — очистка 245, 544
— — применение 556
— — технические условия 543
— химическая 186, 187
фарфоровая 189
Потенциал
кислородный 160
нормальный 157
— металлов (табл.) 158
окислительный 160
— (табл.) 501
разложения 162, 163
Потенциалы электродные 156
Потенциометр 527
Потенциометрическое титрование 528
выполнение 524
прибор для 525
Правило адсорбции Панета-Фаянса-Гана 124
Преломления показатель 708
Приборы
для объемного анализа 540
из стекла 186
Приемник для тиглей Гуча 198
Принцип Ле Шателье-Вант-Гоффа 39
Проба
взятие навесок 252
воздушно-сухая 251
высушивание 251
горной породы, подготовка к анализу 766
для анализа 150, 248
загрязнение агатом 204, 249
— железом 783
измельчение 250
— при анализе горных пород 766
разложение 257
растворение 258
сплавление 258
средняя, отбор 248, 767
Проверка
мерной посуды 544
разновесок 233
точности анализов 300
Прозрачность, коэфициент 665
Произведение растворимости см. Растворимости произведение
Прокаливание
определения при помощи 30, 316, 789
осадков 32, 274, 277
Промывание 203
осадков 263 сл.
ч. Пропиларсоновая кислота 89
Пропускания коэфициент 665
Просветления раствора точка 487, 590
Просеивание пробы 767
Протеины, определение 583
Противоионы 100

Равновесие
константа 38
обратимой реакции 37
Равного помутнения метод 486
Радиатор 196
Радиоактивные определения 712
Разделения 72
методом возгонки 91
— дестилляции или отгонки 90
— распределения между двумя жидкостями 93

Разделения
при помощи образования комплексных солей 76
— — окисления или восстановления 77
— — различных растворителей 93
физическими методами 90
электролитические 439
Разложения напряжение 162
Разновески 216
допустимые отклонения (табл.) 217
проверка 233
— методом двойного взвешивания 238
— — замещения 234
— — Ричардса 234
точность поправок (табл.) 217
уход 242
Расплывание кристаллов 141
Распределения коэфициент 93, 94
Растворение пробы 257, 258
Растворимости произведение
содержание понятия 53
солей (табл.) 57, 58
сульфидов металлов (табл.) 68
Растворимость
и влияние концентрации водородных ионов 66
— влияние концентрации растворителя 62
— образование комплексов 62
— произведение растворимости 54
— простой ионный эффект 55
— размеры частиц 108
— температура 61
Растворители органические 640
применение при разделениях 95
— в иодометрии 640
Растворы
буферные 51
коллоидные 97
нормальные 452
сравнительные 560
Реактивы 175
газообразные 184
жидкие 181
качество 175, 176
осаждающие 78
очистка 176
очищенные 175
применяющиеся в оксидиметрии 600
твердые 175
технические 175
химические чистые 175
чистота 175, 176
чистые 175
Реакции
в колориметрии 671
Реакции
индуцированные 451, 517
окисления-восстановления 499
сопряженного окисления 451, 517
Реакция; см. также Концентрация водородных ионов
кислая 46
нейтральная 46
обратимая 37
слабого основания и его соли 49
слабой кислоты и ее соли 49
щелочная 46
Редкие земли в горных породах 794
Редуктор Джонса 617 и сл.
Результаты анализа
выражение 311
горных пород, запись 796
суммирование 300
Рейтер 209, 210
Рентгеноспектроскопия 719
Рефрактометрическое титрование 521
Рефракции коэфициент см. Показатель преломления
*Рихтера* и *Пруста* закон 20
Роданиды, определение аргентометрическим методом 490
— весовым методом 328
— меркуриметрическим методом 497
«Ротаний» 192
*Роте* метод экстрагиров. эфиром 95
Ртутный катод 169
Ртуть
бромид (I), произведение растворимости 58
нитрат (II), титрованный раствор 593
окись, применение в качестве осадителя 75
— для установки титра кислот 568
определение весовым методом в виде хлорида ртути (I) 329
— объемным методом 593
сульфид (I), произведение растворимости 68
хлорид (I), применение в качестве реактива 620
— произведение растворимости 58
Рубидий, определение и отделение 427
Руды железные
определение железа 620
состав 620

Салицилальдоксим 80
Сахар инвертированный, применение при титровании борной кислоты 578
«Свидетель» 560

Свинец
определение в виде двуокиси при помощи мышьяковистой кислоты 625
— в виде сульфата 724
— в виде хромата 725
— — — хроматным методом 725
— — — электролитическое в виде двуокиси 726
определение окислов 624, 625
сульфат, растворимость 62, 724
сульфид, произведение растворимости 68
Свинца гидроокись
константа ионизации 42
окись, применение для разложения силикатов 787
Свинца перекись
определение иодометрическим методом 652
— при помощи двухвалентного железа 625
— — — мышьяковистой кислоты 625
— — — щавелевой кислоты 625
Свойства веществ, применение для физико-химического анализа 705 и сл.
Сера; см. также Сульфаты, Сульфиды, Сульфиты
загрязнение ею пробы 359
окисление при измельчении образца 359
определение весовым методом в виде сульфата бария 344
— — — в горных породах 793
— — — в пирите 359, 360
— в присутствии железа 353
— — — солей щелочных металлов 356 и сл.
— в растворимых сульфатах 356
— в стали 748
— в сульфидах 385
объемным методом 591, 607, 667
— — — в стали 749
— турбидиметрическим методом 716
— хронометрическим методом 710
Серебра
бромат, произведение растворимости 57
бромид, произведение растворимости 57
— растворимость в аммиаке 65
гидроокись, произведение растворимости 57
иодат, произведение растворимости 57
иодид, произведение растворимости 57
карбонат, произведение растворимости 57
нитрат, получение чистого реактива 586
— титрованный раствор 586
— установка титра 587 сл.
оксалат, произведение растворимости 57
роданид, произведение растворимости 58
сульфид, произведение растворимости 58
— растворимость 54
хлорид 325, 326
— захватывание солей металлов 327
— окклюзия 324
— осаждение 327
— произведение растворимости 58
— промывание 324
— разложение на свету 325
— растворимость 54, 323
— — в растворах нитрата калия (табл.) 60
— — в растворах хлорида натрия 64
— — и величина частиц 110
— при избытке ионов $Ag^+$ и $Cl^-$ 55
— при разных температурах 61
хромат, произведение растворимости 58
цианид, произведение растворимости 58
— растворимость в цианиде 63
Серебро
нормальный потенциал 158
определение весовым путем в виде хлорида 328
— объемным методом при помощи цианида 592
— — — по Фольгарду 590
применение в качестве восстановителя 617
Серная кислота; см. также Сульфат
выпаривание 260
в качестве высушивающего вещества 202
константа ионизации 42
плотность 798
Сернистая кислота; см. также Сульфит
в качестве восстановителя 616
определение иодометрическим методом 656
Сероводород
в качестве восстановителя 616
константа ионизации 42
определение иодометрическим методом 656
осаждение при помощи 67

Серы двуокись, применение в качестве восстановителя см. также Сульфиты 356, 724
Сетки проволочные 205
Силикагель в качестве высушивающего вещества 203
Силикатные горные породы
анализ 764
состав 764
Силикаты, разложение 414, 768, 781, 787
Силиманит 190
Синильная кислота, константа ионизации 42 см. также Цианиды
Скорость агрегации 107
Сложные материалы, анализ 720
Слой двойной электрический 100
Случайные ошибки 286
Смазка для кранов 202
Смеси, физико-химический анализ 705 сл.
Смешиваемость жидкостей 711
Совершенствование формы кристаллов 111 сл.
Совок для взвешивания 255
Сожжение, трубка для него 735
Солевой эффект 59
Соли
гидраты, упругость водяных паров 138, 143
гидролиз растворов 46
растворимость 54
Соляная кислота концентрированная, см. также Хлориды, плотность 798
с постоянной точкой кипения 564
Соляной мостик 525
Соосаждение 118
теория 128
типы и классификация 118
Сорбция 144
воды 145
Спектрография 717
Спектроскоп 717
Спектроскопия 717
Спектрофотометр 663
Спектрофотометрия 663, 683
титрованный раствор 563
установка титра 564, 565
теория 664
фотоэлектрический 686 сл.
Спирт
высушивание осадков 277
определение в водных растворах 711
Сплавление 258
с карбонатом натрия 415, 423
с пиросульфатом калия 771
Средняя проба, см. Проба средняя
Стаканчик для взвешивания см. Бюкс
Сталь, анализ 720
Стандартная температура для мерной посуды 546
Стандартные
образцы 305
растворы см. Титрованные растворы
Старение осадков 103, 11
и соосаждение 132
Стекла часовые 205
Стекло
иенское 187
пайрекс 186, 187
устойчивое 186
химическое 188
Стеклянная посуда см. также Посуда стеклянная 186, 187
Стехиометрия 22
Стронций
карбонат, произведение растворимости 58
оксалат, произведение растворимости 58
определение в виде сульфата 356
отделение от кальция 365
сульфат, произведение растворимости 58
Ступка
Абиха 204
агатовые 204
из плавленой окиси алюминия 204
истирание 204, 249, 783
Платтнера 204
стальные 204
Сублимация
применение при очистке твердых веществ 181
— — — разделением 91
Сульфат бария см. Бария сульфат
Сульфиды; см. также Сероводород
определение аргентометрическим путем 591
— иодометрическим методом 657
— при помощи гипохлорита 607
последующее осаждение 119 сл.
произведение растворимости 58
Сульфиды металлов, произведение растворимости 68
Сульфиты, определение иодометрическим методом 656
Суммирование
результатов анализа 301
— — горных пород 797
Сурьма, определение 605
Суспензии
в колориметрии 670
в нефелометрии 712 сл.
Сходимость результатов 300

Таллий
бромид, произведение растворимости 58
иодат, произведение растворимости 58
иодид, произведение растворимости 58
одновалентный, реакция с броматом 658
сульфид, произведение растворимости 58
хлорид, произведение растворимости 58
Таннин 88
Тантал, отделение от ниобия 88
Тара 231
*Теклю* горелка 195
Текучесть 711
Температура
влияние разницы при взвешивании 232
стандартная для мерной посуды 546
Температурные поправки в объемном анализе 560
Термометрические методы 710
Техника аналитической работы 244
Тигли
алундовые 194
Брунка 199, 201
Гуча 198
железные 194
из сплава «Палау» 191
кварцевые 189, 201
— пористые 194, 201
Лоуренс-Смита 783
Мунро 199
никелевые 193
платиновые 190
серебряные 193
стеклянные пористые 200
фарфоровые 190
— пористые 199
фильтровальные 201, 273, 277
щипцы для них 205
Тимолсиний 464
Тимолфталеин 464
Тиндалиметр 713
*Тиндаля* явление 97
Тионалид 88
Тиосульфат; см. также Натрия тиосульфат
реакция с гипохлоритом 606
— с иодом 640
Титан
восстановление 517
определение весовым методом 777
— колориметрическим методом в горных породах 775
отделение 82
хлорид 607
Титр
основные вещества для установки 457 сл.
установка 457 сл.
Титрование 448, 557 сл.
амперометрическое 532
вискозиметрическое 521
выполнение 557 сл.
в отсутствие $CO_2$ 558
— — кислорода 558
денсимометрическое 521
до точки просветления 487, 590
калориметрическое 521
кислоты и соли слабого основания 478
— титрованным раствором щелочей 573
колориметрическое 674
кондуктометрическое 529
криоскопическое 521
основания и соли слабой кислоты 478
ошибки 449, 460
по Мору, применение 587
— — теория 488
по Фольгарду, применение 590
— — теория 492
потенциометрическое 522 сл.
рефрактометрическое 521
физико-химические методы 521
щелочи титрованным раствором кислоты 573
электрофотометрическое 536
Титрованные растворы 448
приготовление 457
Ткань для сита 766
Ток, плотность 165
Точка
конца титрования 448
просветления раствора 487
Точка
нулевая 219
равновесия весов 219
Точность анализов
взвешивания 280 сл.
в весовом анализе 33
в количественном анализе 297
в объемном анализе 456
вычисления 309
косвенных методов анализа 308
методы проверки 300
методы увеличения 302
определение понятия 281
Треугольники 206
кварцевые 206
нихромовые 205
стеклянные 260
Тропеолин ОО 464
Трубки
для сожжения 735

Трубки
поглотительные для определения двуокиси углерода 403, 736
— — — воды 319
Турбидиметр 713
Турбидиметрия 712

Углекислота, определение в дистиллированной воде 183
Углерод, определение в стали 734
Угольная кислота; см. также Двуокись углерода
константа ионизации 42
кривая нейтрализации 477
титрование 576, 577
Уксусная кислота
константа ионизации 42
кривые нейтрализации 472
плотность 798
титрование 574
Ультрафильтры 98
Упругость
водяного пара 138
водяных паров гидратов солей 138 сл., 144
Уран, определение объемным методом 629
Уранил-цинк-натрий ацетат, определение натрия в виде 434 сл.

Фактор
весовой 33
пересчета 33
химический 33
Факторный вес 255
*Фарадея* законы 154, 155
Фарфоровая посуда 189
Фенантролин-двухвалентное железо, ион 512
н. Фенилантраниловая кислота, применение в качестве окислительно-восстановительного индикатора 514
Фениларсиновая кислота 89
Фенилгидразин 75
Фенилтиогидантионовая кислота 89
Фенол, определение бромометрическим методом 606
Фенолкрасный 464
Фенолфталеин 464, 467
и метиленголубой 467
Фенолы, определение по Коппешаару 606
Феррицианид; см. Калия гексацианоферрат (II)
определение объемное 597
окислительный потенциал 501
Ферроин 512
Феррицианид; см. Калия гексацианоферрат (III)
Ферроцианид
окислительный потенциал 501
определение объемное 633
титрованный раствор 597
Физико-химические методы анализа 663, 705
— — — в объемном анализе 521
Фильтровальная бумага см. Бумага фильтровальная
Фильтрование
через бумажный фильтр 263
— фильтрующие тигли 273
Фильтруемость осадков 105 сл.
Фильтрующие тигли, гигроскопичность 201
Флокуляция см. Коагуляция
Флюоресцеин
применение в качестве индикатора 589
теория 491
Флюсы 258
*Фольгарда* метод
определения галогенидов 492
титрования 590
Фосфат
определение ацидиметрическим методом 580
— весовым методом 411
— в горных породах 791
— колориметрическим методом 696
Фосфатная горная порода, определение $P_2O_5$ в ней 411
Фосфор; см. Фосфат
определение весовым методом 406
— в виде ангидрида фосфоромолибденовой кислоты 412
— в виде пирофосфата магния 406
— в виде фосфоромолибдата аммония 412
— в горных породах 791
— в стали 743
— в фосфатной горной породе 411
— объемным методом, алкалиметрическое 746
отделение от других элементов 407, 409
Фосфорная кислота
константа ионизации 42
нейтрализация 475
плотность 798
титрование ацидиметрическое 580
Фосфорный ангидрид, в качестве высушивающего вещества 202
Фторид
образование комплекса с железом (III) 502
— — с церием (IV) 502

Фтористоводородная кислота см. Плавиковая кислота
α-Фурил-диоксим 81

Химический фактор 33
Хинальдиновая кислота 90
Хлор; см. также Хлориды
определение в белильной извести 648 сл.
— весовым методом 323
— в горных породах 793
— в нерастворимых хлоридах 329
— в растворимых хлоридах 328
— нефелометрическим методом 324
Хлорид кальция, применение в качестве осушителя 202, 203
Хлорид серебра см. Серебра хлорид
Хлорид тетрафениларсония 88
Хлориды
кривая осаждения 486
определение аргентометрическим методом по Мору 488, 588
— — — при помощи адсорбционных индикаторов 490, 589
— — — по Фольгарду 492, 590
— весовым методом 323
— меркуриметрическим методом 496, 595
Хлорная кислота, плотность 798
Хлорфенолкрасный 464
Хром
определение весовым методом 337
— в горных породах 793
— в стали 754
— колориметрическим методом 795
— объемным методом 645, 754
Хроматография 96
Хромель 194
Хромовая кислота, константа ионизации 42
Хронометрические методы 710

Цезий, определение и отделение 427
Центрифуга 206
Церия сульфат (IV)
окислительные свойства 602
окислительный потенциал 501
приготовление титрованного раствора 632
применение для титрования 631, 633
Церия и аммония сульфат, двойная соль 632
Цианиды
определение аргентометрическим методом 496, 592
— меркуриметрическим методом 594
Цилиндр Штока и Штеллера 196
*Циммермана-Рейнгардта* раствор 621
Цинк
амальгамированный 616 сл.
окись, суспензия 75
определение аргентометрическим методом 592
— весовым методом в виде пирофосфата 387, 730
— в латуни 730
— меркуриметрическим методом 594
— объемным методом 596
отделение от меди 727, 730
сульфид, последующее осаждение 68, 123
Цинка и аммония фосфат, растворимость 389
Цинхонин в качестве реактива для определения вольфрама 760
Цирконий
определение в виде окиси 337
— в горных породах в виде фосфата 795
отделение 88, 794, 795 сл.
фосфат, осаждение 795
Цифры, значащие в результатах анализа 309 сл.

Черные металлы, анализ 762
Чувствительность весов 213, 220

Шкала стандартов в колориметрии 672 сл.
Шкаф сушильный электрический 196
Щавелевая кислота
в качестве восстановителя 610
константа ионизации 42
применение для установки титра перманганата 610
— — — — щелочи 572
Щелочи
в качестве плавней 415 сл.
приготовление титрованных растворов 569
сильные 39
установка титра по 565
Щелочные металлы
в горных породах 764
определение 427
отделение в виде хлоридов 764, 783 сл.
— от кальция 764
— от магния 783 сл.
пиросульфат, применение в качестве плавней 258, 771 сл.
Щипцы для тиглей 205

Эквивалентный вес 452 сл.
Эксикаторы 202
применение 202
смазка 202

Экстрагирование 92
хлоридов металлов эфиром 95
Электризация сосудов при взвешивании 232
Электрические
нагревательные плитки 196
нагревающие приборы 196
печи 195
Электрический ток 152
Электричество, единицы измерения 156
Электроанализ 439
теория 152, 166
Электрод
водородный 523
каломельный 526
нормальный 161
Электродвижущая сила 156
обратная 162
определение 526
Электроды
платиновые 439
танталовые 440
уход за ними 441
Электролиз 152
законы 154
приборы 440
Электролиз внутренний
выделение последних следов меди 446
методы 172 сл.
применение при разделениях 173
Электролитические
определения 439
разделения 169
Электролитическое определение
меди 442
меди и свинца, одновременное 444
никеля 445
свинца 726
Электролиты
концентрация ионов 40
сильные 39, 40
слабые 40
Электрометрическое титрование 522
Электропроводность 708; см. также Кондуктометрическое титрование
Электрохимический эквивалент 156
Элементы гальванические, э. д. с. 156
Эмпирический метод анализа 451
Эозин в качестве адсорбционного индикатора 491, 589
Эриоглюцин А 513
Эриозеленый В 513
Эфир
применение для высушивания осадков 277
— — экстрагирования хлоридов металлов 95
Эффект солевой 59

Ядра кристаллизации 110