

Н. А. ТАНАНАЕВ

ВЕСОВОЙ
АНАЛИЗ



УКРАИНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХАРЬКОВ 1931 КИЕВ

Библиографическое описание этого издания помещено в „Літ. Укр. Друку“, Карточном реперт. и др. указателях Укр.Ки.Палаты

*Подготовлено к печати
Редактором быв. издательства
Кассы Взаимопомощи КПИ*

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Весовой анализ является основой всего количественного анализа, есть, так сказать, количественный анализ по преимуществу. Между тем, количественная характеристика важнейших моментов методики весового анализа, как правило, отсутствует. Обычно только два момента имеют количественную характеристику: когда взвешивают вещество, подлежащее анализу, и когда взвешивают прокаленный осадок.

Но ведущий анализ, вообще говоря, не знает ни приблизительного объема раствора, ни концентрации избытка осадителя в растворе; как правило, занимающийся не рассчитывает величины навески, количества осадителя, объема растворителя, концентраций промывающего электролита и т. д.

Между тем, расчетная часть методики — в противовес грубому эмпиризму, работе на глазок — представляет наиболее ценную часть лабораторной работы, приучая к увязыванию теории с экспериментом и этим самым повышая качество эксперимента. Приучая себя к обдуманному расчету в лабораторной учебной практике, занимающийся переносит эту привычку и в заводскую практику.

С другой стороны, отсутствие в методике расчетной части, количественной характеристики важнейших моментов весового анализа сообщает тот сугубый эмпиризм, часто превращающийся в рецептурность, который вызывает справедливые упреки многих занимающихся в области весового анализа.

Настоящая книга представляет попытку, опираясь на свойства осадков, в частности на их величину произведения растворимости, разработать общие положения; насколько возможно, ввести в методику весового анализа расчетную часть.

Быть может, это даст занимающемуся некоторую независимость при решении вопросов, с которыми ему придется столкнуться впервые.

Но реализовать упомянутую выше попытку удалось только по отношению к определенным соединениям, составные части которых связаны стехиометрическими законностями (соли, основания, кислоты).

Неопределенные же соединения, как, напр., силикаты, сплавы, руды не могут быть уложены в рамки общих положений, а потому они, по моему мнению, не должны разрешаться методами весового

анализа, а должны войти в область объемного анализа, так как невозможность непосредственно получить чистый осадок при анализе неопределенных соединений не играет роли в объемном анализе. Кроме того, объемный анализ легче, чем весовой анализ, справляется с большими разницеми в процентном содержании отдельных составных частей неопределенного соединения.

Развиваемые в этой книге общие положения были предметом преподавания в Киевском политехническом институте в течение 15 лет¹. Насколько удалось подметить, они вносили большую ясность в работу практикантов.

Вследствие спешности в работе, в издаваемой книге приведены немногие примеры, обычно исчерпывающие программу большинства высших школ, но разработке каждого отдельного определения уделено усиленное внимание.

Из неопределенных соединений разобраны анализы известняка, баббита и силиката. В качестве приложения разобраны анализ угля и анализ воды.

Н. Т а н а н а е в.

Киев, сентябрь 1930 г.

¹ Впервые общие положения весового анализа мною были доложены в Киевском Отд. Ф. Х. Общества в 1914 году.

ВВЕДЕНИЕ.

§ 1. Задача весового анализа.

Весовой анализ ставит своей задачей определение процентного содержания составных частей исследуемого вещества путем перевода их в осадок, который после предварительной обработки (фильтрования, промывания и прокаливания) взвешивается на аналитических весах в виде так называемой весовой формы. На основании последней и производится вычисление процентного содержания.

Пример: определить при помощи весового анализа процентное содержание железа и SO_3 в железноаммиачных квасцах: $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Осаждаем путем подходящего реактива Fe^{+++} -ион в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а SO_4 -ион в виде BaSO_4 . После фильтрования, промывания и прокаливания осадков получим в первом случае Fe_2O_3 , во втором — BaSO_4 . Прокаленные осадки Fe_2O_3 и BaSO_4 будем называть весовой формой (по-немецки Wägungsform).

В виде весовой формы осадок взвешивается и на основании полученного веса производится вычисление процентного содержания железа и SO_3 в квасцах.

Таким образом, в любом случае весового анализа мы имеем дело а) с веществом, подлежащим анализу, б) с осадком, в) с весовой формой.

В некоторых случаях весовая форма отличается по своему составу от осадка (напр., $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — Fe_2O_3); в других случаях осадок не изменяется при прокаливании, т. е. весовая форма по своему составу совпадает с осадком (напр., BaSO_4 — BaSO_4).

Из формулировки задачи весового анализа видно, что его центральной частью является осадок, а потому те или другие качества осадка, а также те или другие способы получения осадка, влияющие на его качество, имеют весьма большое значение. Очевидно, для получения хороших результатов осадки, получаемые в весовом анализе, должны удовлетворять ряду определенных требований, с которыми мы ниже и познакомимся. Но раньше всего мы должны познакомиться с тем, что представляет собой осадок, после чего легче будет понять требования, которым он должен удовлетворять.

§ 2. Понятие об осадке.

Допустим, что мы имеем в стакане водный раствор какого-нибудь электролита KA , состояние которого в растворе выразится уравнением $KA \rightleftharpoons K^{\cdot} + A'$. По закону действующих масс имеем: $(K^{\cdot})(A') : KA = K$. В последнем равенстве знаменатель KA есть величина переменная, по своей величине зависящая не только от температуры, но (в большей степени) и от концентрации. Оставим раствор KA в открытом стакане в покое в течение более или менее продолжительного времени. Даже при обыкновенной температуре, вследствие испарения растворителя, объем раствора будет постепенно уменьшаться, а концентрация электролита соответственно будет увеличиваться. Наконец, наступит момент, когда электролит, насытивши раствор, при дальнейшем испарении растворителя не будет в состоянии держаться в растворе, а будет выделяться из него в твердом виде (какое состояние мы будем обозначать через квадратные скобки). Но твердое вещество, как растворимое в воде, будет стремиться переходить в раствор. Таким образом, между твердым веществом и находящимися в растворе молекулами установится состояние равновесия: $(KA) \rightleftharpoons KA$. С своей стороны, молекулы находятся в равновесии со своими ионами: $KA \rightleftharpoons K^{\cdot} + A'$. Отсюда, вообще состояние электролита в насыщенном растворе, когда он одновременно присутствует как в виде твердого вещества, так и в растворе, можно обозначить так:



Для характеристики насыщенных растворов нужно сказать, что количество молекул, находящихся в насыщенном растворе, при данной температуре есть величина постоянная (принцип Нернста).

Если так, то равенство $(K^{\cdot})(A') : KA = K$ для случая насыщенного раствора будет резко отличаться от равенства для случая ненасыщенного раствора тем, что знаменатель KA будет величиной постоянной. Обозначив KA через K_1 , получим $(K^{\cdot})(A') : K_1 = K$ или $(K^{\cdot})(A') = = K \cdot K_1 = \text{Cons}$.

Зная, как получилось это равенство, мы можем прочитать его так: **произведение** концентрации ионов насыщенного раствора, в котором предел **растворимости** перейден и выпадает твердая фаза, есть величина постоянная при данной температуре.

Короче, по Оствальду, произведение $(K^{\cdot})(A')$ называют произведением растворимости и обозначают символом L_p ¹. Тогда формула примет такой вид:

$$L_p = (K^{\cdot})(A')$$

Формулируют так: произведение растворимости при данной температуре есть величина постоянная.

¹ Löslichkeitsprodukt — произведение растворимости.

Твердая фаза, выделяющаяся из раствора, когда произведение растворимости (или предел растворимости) перейдено, и называется осадком.

В разобранном случае в качестве примера мы взяли электролит хорошо растворимый в воде, а потому осадок получали медленно, путем испарения растворителя. В количественном анализе такие электролиты для получения осадков (след., и для отделения от других электролитов) неприменимы. Для целей количественного анализа нужно брать электролиты, весьма мало растворимые в воде, так как только такие электролиты быстро, почти мгновенно, насыщают раствор и выделяются в осадок. Кроме того, такие электролиты весьма пригодны для полного (или, как говорят, «количественного») отделения их от других электролитов.

Но этого мало. Ранее мы вывели такую формулу равновесия осадка с раствором:



В этой формуле под КА мы разумели любой электролит, хотя бы и весьма мало растворимый. Это значит, что все электролиты растворимы в воде, хотя бы некоторые из них были растворимы в ничтожной степени. Эту мысль формулируют иначе: нет осадков абсолютно не растворимых в воде. Многие осадки настолько растворимы в воде, что игнорирование их растворимостью в количественном анализе ведет к недопустимым ошибкам.

Если же в количественном анализе такими осадками пользуются, то только потому, что искусственно понижают их растворимость в такой степени, что мы ошибки от растворимости, при обычных наших методах исследования, не замечаем.

Из вышеприведенной формулы видно, как можно понизить растворимость осадка. Допускают для весьма мало растворимых электролитов, что почти все молекулы, перешедшие в раствор, распадаются на ионы, что количество нераспавшихся на ионы молекул (которые представляют величину постоянную) представляет ничтожную величину, неощутимую для наших методов анализа.

С другой стороны, известно, что действием одноименного иона можно понизить диссоциацию данного электролита. По отношению к осадку это значит, что прибавлением хорошо растворимого в воде электролита, содержащего ион, одноименный с одним из ионов растворенной части осадка, диссоциацию последней можно свести на нет. Это сделать можно особенно легко для рассматриваемого случая, случая весьма мало растворимого электролита, у которого число ионов в растворе весьма мало. Под влиянием одноименного иона ионы растворенной части осадка (K' и A') соединяются в молекулы и переходят в осадок. В растворе они задержаться не могут, так как в растворе уже имеются (для данного случая представляющие ничтожное количество) молекулы, вполне насыщающие раствор.

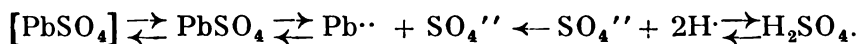
Здесь важно отметить, что понизить растворимость осадка мы можем только на счет ионов (переведя их в молекулы); перевести же в осадок молекулы (КА) мы не можем, так как они, по Нернсту, представляют постоянную величину, независимую от действия одноименного иона. Как уже было сказано выше, для случая весьма мало растворимых электролитов количество насыщающих раствор молекул и непреходимых в осадок не составляет заметной ошибки. Для случая же, сравнительно, весьма хорошо растворимых в воде (напр., хлористого натрия) электролитов количество невыделяющихся в осадок молекул, при самом энергичном действии одноименного иона (напр., хлористого водорода), настолько велико, что такие электролиты абсолютно неприменимы в качестве осадков.

Из всего вышесказанного можно сделать тот вывод, что количественное осаждение должно происходить в две фазы: сначала ион данного в воде растворимого электролита переводят в ион нерастворимого, быстро насыщающего раствор электролита, при чем выпадает осадок; затем для понижения его растворимости прибавляют электролит с одноименным ионом. Роль последнего обычно играет осадитель, так как он всегда содержит ион, одноименный с одним из ионов растворенной части осадка.

Но полученный осадок очень часто приходится отмывать от других электролитов и при том так, чтобы не произошло растворение осадка. Очевидно, для этой цели вполне пригодна промывная жидкость, содержащая электролит с одноименным ионом. Естественно для этой цели применять раствор осадителя, что и делают, но только в том случае, если он при прокаливании не дает нелетучего остатка. Все осадки в количественном анализе в конце концов сушатся или прокаливаются, а потом взвешиваются, а потому недопустимо, чтобы их вес увеличивался весом нелетучего остатка электролита, взятого для промывания.

Сказанное поясним на примере.

Если мы хотим осадить Pb-ион из раствора азотнокислого свинца и меди, то мы переводим его в осадок в виде $PbSO_4$ действием серной кислоты, так как известно из таблиц, что сернистый свинец трудно растворим в воде. Серную кислоту прибавляем в избытке, чтобы уменьшить растворимость сернистого свинца.



Промывание осадка, чтобы отмыть от иона меди, производим (по крайней мере вначале) также серной кислотой.

Теоретически промывать сернистый свинец можно и хлористым свинцом, так как он имеет одноименный ион (Pb-ион), но практически он неприменим, так как при прокаливании оставил бы нелетучий остаток, который увеличил бы вес прокаленного осадка.

Занимающемуся количественным анализом нужно уметь вычислять растворимость осадков (на основании табличных произведений рас-

творимости); рассчитывать избыток осадителя (для понижения растворимости осадка) и количество электролита, которое растворяется в промывной жидкости (для промывания осадка). Все эти расчеты можно сделать при помощи формулы:

$$L_p = (K') (A')$$

При расчетах нужно иметь в виду, что концентрации ионов насыщенного раствора выражаются гр.-ионами, а соответствующие им концентрации электролитов — гр.-молекулами (молями). Одному какому-либо гр.-иону (K' или A' -иону) или его дробной части отвечает одна гр.-молекула или ее соответствующая дробная часть. А потому, найдя концентрацию растворенной части осадка в гр.-ионах, этим самым мы определим концентрацию растворенного осадка в гр.-молекулах. Умножив число последних на гр.-молекулярный вес, найдем растворимость осадка в граммах.

Сказанное поясним на примере.

Найти растворимость $PbSO_4$, для которого $L_p = 1.10^{-8}$. Вообще говоря, $L_p = (K') (A')$; для данного случая

$$L_p = (Pb^{2+}) (SO_4^{2-}) = 10^{-8}$$

Так как количество SO_4 -и Pb -ионов в растворе одинаково, то будем иметь $x^2 = 10^{-8}$, а $x = L_i^* = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4}$ гр.-мол. Так как гр.-молекула $PbSO_4$ в круглых числах равна 303, то в граммах растворимость $x = 303 \cdot 10^{-4} = 0,0303$ г в литре. Это слишком большая растворимость.

Позже будет показано, что растворимость, которой можно пренебрегать, должна быть равна 10^{-6} молей на литр. Чтобы растворимость $PbSO_4$ понизить с 10^{-4} до 10^{-6} , нужно концентрацию одного из ионов сернокислого свинца, именно концентрацию Pb -иона, понизить до 10^{-6} . Для этого нужно взять $10^{-8} : 10^{-6} = 10^{-2}$ гр.-ионов сульфата, следовательно, 10^{-2} гр.-молекул серной кислоты. Так как гр.-молекула серной кислоты равна 98, то избыток осадителя будет равен $98 \cdot 10^{-2} = 0,98$ г. серной кислоты на литр. Очевидно, такое количество серной кислоты на литр нужно взять и для промывания осадка.

Теперь разрешим следующий вопрос: сколько перейдет в раствор такого нерастворимого электролита, как $CaCO_3$, если его промыть 250 куб см дистиллированной воды (при обыкновенной температуре). При этом предполагается, что за время обработки $CaCO_3$ водой последняя успевает целиком насытиться углекислым кальцием.

Из таблиц известно, что $L_{CaCO_3} = 1,2 \cdot 10^{-8}$. Отсюда растворимость $x = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-8}} = 1,095 \cdot 10^{-4}$ молей. Так как гр.-молекула $CaCO_3$ равна 100, то растворимость в граммах будет равна $1,095 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 0,1095 \cdot 10^{-4} = 0,01095$ г в литре. Растворимость в 250 куб см будет равна

* Значок L_i здесь (и в дальнейшем) означает растворимость той части осадка, которая находится в растворе в виде ионов.

$0,01095 \text{ г} : 4 = 0,00274 \text{ г}$, что представляет собой несколько более $0,5 \text{ мб см}$ децинормального раствора CaCO_3 . Фактически растворимость может быть меньшей, так как за время промывания CaCO_3 водой последняя может не успеть достигнуть полного насыщения углекислым кальцием. Тем не менее в фильтрат переходит определенное количество иона кальция в виде углекислого кальция

Допустим теперь, что мы хотим понизить растворимость CaCO_3 с $1,095 \cdot 10^{-4}$ до величины, не определяемой нашими обычными приемами, т. е. до 10^{-6} молей на литр. Для этого мы должны к воде прибавить электролит с одноименным ионом, напр., в виде Na_2CO_3 , предполагая, что сода не мешает дальнейшим реакциям. Количество соды для этой цели будет, очевидно, равно $1,2 \cdot 10^{-8} : 10^{-6} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ молей на литр. или $1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 106^* = 127,2 \cdot 10^{-2} = 1,272 \text{ г}$ на литр.

Говоря об осадках, необходимо отметить одно весьма распространенное явление, которое характеризует осадки. Это — явление сопряженного осаждения (*Inducierte Fällung*)¹.

В самом широком смысле под сопряженным осаждением разумеется склонность электролитов, самих по себе хорошо растворимых в воде, переходить в осадок вместе с типичными осадками, которые характеризуются малой растворимостью в воде.

При этом весьма часто электролиты, увлеченные в осадок, не могут быть отмыты от него никакой промывной жидкостью.

Наиболее полно изучено явление сопряженного осаждения на BaSO_4 ; поэтому нижеформулированные положения будут иллюстрироваться, главным образом, свойствами названного осадка.

Так, относительно сернокислого бария установлено, что при его осаждении в осадок переходит целый ряд электролитов: BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CaSO_4 , а также соли натрия, калия, аммония, магния, железа, кобальта и др.

Перечисленные электролиты обычными способами не могут быть отмыты; только после предварительного сплавления можно очистить сернокислый барий.² В процессе сопряженного осаждения приходится отличать осадитель или актор;³ осаждаемое вещество или индуктор;³ электролиты, присутствующие в растворе и не принимающие непосредственного участия в процессе осаждения, но осаждающиеся сопряженно, — это, так наз., акцепторы.†

* 106 — гр.-молекулярный вес соды.

¹ В pendant Шиловскому «сопряженному окислению» мною передано (кстати сказать, с одобрения проф. Н. А. Шиловой) немецкое «*Inducierte Fällung*» словом «сопряженное осаждение».

² R. Fresenius — *Zeit. f. anal. Ch.* IX (1870) 52.

³ A. Skrabal und P. Artmann. *Zeit. f. anal. Ch.* XLV — (1906) 584. —

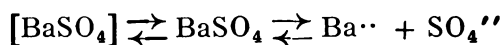
Назвав осаждение растворимых электролитов вместе с типичными осадками, как «*Inducierte Fällung*», Skrabal предложил термины «актор, индуктор и акцептор» в pendant Лютер-Шиловской номенклатуре (в области окислительных процессов). Номенклатуру Skrabal'я поддерживает и L. Moser. — *Zeit. f. anal. Ch.* LIX (1920), 1. — L. Moser указывает условия, при которых можно в значительной степени ограничить ошибки, проистекающие от участия в сопряженном осаждении актора, индуктора и акцептора.

Были произведены исследования с целью выяснить, можно ли получить осадок совершенно свободный от актора и акцептора. Оказалось, что можно поставить осаждение в такие условия, при которых осадок может выпасть свободным от актора.

Так, если осаждают более или менее разбавленный раствор сернокислой соли разбавленным раствором хлористого бария и при том медленно, по каплям, то осадок сернокислого бария получается чистый.¹ Если осаждают крепким раствором хлористого бария крепкий раствор сернокислой соли и при том быстро, то получают осадок с примесью хлористого бария, не отмываемого ни водой, ни кислотой.

Однако, если чистый осадок сернокислого бария взбалтывать с раствором хлористого бария даже в течение суток, то хлористый барий легко отмывается от осадка.

Отсюда можно сделать такой вывод: хлористый барий, если и увлекается прочно в осадок, то только в момент осаждения. Если же чистый осадок сернокислого бария получился, то дальнейшее прибавление хлористого бария, в любом количестве и концентрации и любым темпом, не может повлиять на качество осадка.¹ Сказанное будет понятно, если принять во внимание равновесное состояние осадка и его растворенной части:



Ионы осадка дают молекулы, а последние, быстро насытив раствор, выпадают в осадок. Если в момент образования осадка в растворе имеются молекулы хлористого бария, то сопряженное осаждение последнего вероятно. Если же хлористый барий находится в растворе, практически, только в виде ионов, то сопряженное осаждение невозможно, так как, по Оствальду, в осадок увлекаются (сопряженно) только молекулы, а не ионы.

Так же невероятно сопряженное осаждение после образования осадка, так как образование твердой фазы препятствует проникновению молекул постороннего тела.²

Что касается акцепторов, то свободными от них осадки получить нельзя. Многочисленные опыты, произведенные с целью получить осадок сернокислого бария свободным от акцепторов, не дали желанных результатов.³ Оказались безрезультатными и попытки очистить осадок, загрязненный акцепторами. Отсюда вывод: в присутствии акцепторов мы никогда не можем получить чистого осадка.

Что служит причиной явления сопряженного осаждения? Окончательно разрешенным этот вопрос едва ли можно считать.

¹ G. A. Hullet und Duschak — Zeit. f. anorg. Ch. — XL (1904) 196. см. также Skrabal und Artmann, Loco citato.

² Th. W. Richards. — Zeit. f. anorg. Ch. — XXIII (1900) 383

³ M. S. Van't Kruys. — Zeit. f. anal. Ch. XLIX (1910) 393.

По мнению одних, в основе лежит комплексообразование. ¹ Так, осаждение сернокислого бария в присутствии Fe^{+++} -иона дает соль состава: $Ba [Fe (SO_4)_2]_2 \cdot nH_2O$.

По мнению других, сопряженное осаждение представляет случай твердых растворов ² или адсорбции ³.

Есть основание думать, что сопряженность осаждения обуславливается в некоторых случаях тождеством (или близостью) кристаллографических форм. По крайней мере, хлористый барий, $Fe_2(SO_4)_3$, $CaSO_4$, дающие резко выраженное явление сопряженного осаждения, принадлежат к ромбической системе, как и сам сернокислый барий. Так что можно думать, что изоморфизм в некоторых случаях служит толчком для образования твердых растворов или комплексных солей.

Что касается аморфных осадков, обладающих весьма большой поверхностью, то для них сопряженность осаждения сводится к адсорбции. Чем меньше общая поверхность осадка, чем крупнее каждое отдельное зерно осадка, тем чище осадок. Опыт показывает, что минимальный объем осадка с минимальной поверхностью получается при быстром осаждении из концентрированных растворов, (хотя бы при дальнейшем разбавлении водой).

Следовательно, осаждение аморфных осадков требует совершенно других условий, чем осаждение кристаллических осадков.

Все, что сказано выше об осадках, можно формулировать след. образом:

1) Все осадки, вообще говоря, растворимы в воде. Многие осадки растворимы в такой степени, какая недопустима для целей весового анализа.

2) Вообще говоря, в присутствии акцепторов нельзя получить чистого осадка; в отсутствие акцепторов осадок можно получить свободным от актора, но при соблюдении определенных условий.

3) С точки зрения условий, необходимых для получения хорошего качества осадков, последние необходимо распределить на две группы: осадки кристаллические и осадки аморфные.

§ 3. Требования, которым должны удовлетворять осадки.

1) Осадок должен быть практически нерастворим. «Практически нерастворимый» означает, что перешедшая в раствор часть осадка настолько мала, что не может быть учтена нашими обычными аналитическими весами, т. е. выходит за пределы четвертого десятичного знака. Напр., мы назовем практически нерастворимым осадок, который перейдет в раствор в количестве 0,00004 г. Но при более или менее точных работах мы не можем мириться с растворимостью осадка, если она выражается количеством в 0,0004 г.

¹ W. Ostwald. — Zeit. f. phys. Ch. — XXIX (1899), 340; Smith. — Jour. Amer. chem. Soc. XXXIX (1917) 1152; Zeit. f. anal. Ch. LXVII (1926) 417; Th. Richards, Zeit. f. anorg. Ch. XXVII (1900) 383.

² A. Schneider. — Zeit. f. phys. Ch. — X (1892) 425.

³ L. Karaoglanow. — Zeit. f. anal. Ch. — LVI, 225.

Поскольку большинство осадков практически растворимо в воде очевидно, что получение осадка нужно поставить в такие условия чтобы сделать его практически нерастворимым.

На самом деле, если речь идет о чисто водных растворах (во всяком случае, в отсутствии одноименного иона), то этому требованию удовлетворяют только те немногие осадки (если они бинарные электролиты), для которых произведение растворимости $L_p = 10^{-12}$, т. е., для которых $L_1 = \sqrt{L_p} = 10^{-6}$ молей на литр. Так, для $L_{AgCNS} = 10^{-12}$; следовательно, растворимость AgCNS будет равна 10^{-6} молей на литр. Так как гр.-молекулярный вес AgCNS равен 166, то растворимость в граммах AgCNS будет равна $166 \cdot 10^{-6}$ г на литр. Все осаждения мы будем производить из конечного объема в 150 куб см; пригавши 100 куб см воды на промывание осадка, получим конечный объем воды, с которым будет находиться в равновесии осадок, равным 250 куб см (т. е. четверти литра). В таком случае растворимость AgCNS будет равна:

$$166 \cdot 10^{-6} : 4 = 41,5 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 0,0000415 \text{ г}$$

Это количество нельзя учесть аналитическими весами, а потому мы его можем считать практически нерастворимым в воде.

Но уже осадки с $L_p = 10^{-10}$ (напр., $BaSO_4$ или $AgCl$), т. е. с растворимостью 10^{-5} молей на литр, не вполне удовлетворяют этому требованию. Так, для $BaSO_4$ с гр.-молекулярным весом 233 растворимость в 250 куб см равна: $233 \cdot 10^{-5} : 4 = 58,25 \cdot 10^{-5}$ г или в круглых цифрах 0,0006 г.

Еще менее удовлетворяет этому требованию осадок с $L_p = 10^{-9}$ (напр., CaC_2O_4) или с $L_p = 10^{-8}$ (напр., $CaCO_3$).

Для того, чтобы включить в сферу весового анализа возможно большее количество осадков, и необходимо разработать такие условия осаждения, чтобы сделать практически нерастворимыми даже осадки с $L_p = 10^{-8}$.

2) Осадок должен быть практически чист, т. е. отвечать формуле, которой выражается его состав. Этому требованию осадки, без выполнения ряда условий, вообще говоря, не удовлетворяют, так как известно, что вследствие явления сопряженного осаждения осадки никогда не получают чистыми. Очевидно, поэтому, что осаждение нужно поставить в такие условия, которые предупреждали бы, по возможности, явления сопряженного осаждения (напр., чтобы $BaSO_4$ осаждался без примеси $BaCl_2$; CaC_2O_4 — без примеси MgC_2O_4 и т. д.)

3) Осадки должны выдерживать высокие температуры без разложения.

Даже в тех случаях, когда состав осадка и весовой формы совпадают, необходимо для получения весовой формы прокаливание осадка, чтобы быстро удалить следы влаги. Особенно необходимо прокаливание, когда получение весовой формы связано с изменением состава осадка. Но многие осадки разлагаются при прокаливании таким об-

разом, что не дают нужной весовой формы. Поэтому, для целей весового анализа нужно выбирать такие осадки, которые при высоких температурах дают требуемую весовую форму, или необходимо поставить прокаливание в такие условия, чтобы даже при сравнительно высоких температурах получалась требуемая весовая форма.

4) Осадок в виде весовой формы не должен изменять своего состава при обыкновенной температуре (вследствие поглощения влаги, CO_2 и т. д.)

Иначе во время взвешивания будет изменяться вес.

5) При прочих равных условиях осадок должен занимать наименьший объем: чем меньше объем осадка, тем слабее выражены явления сопряженного осаждения, тем скорее происходит фильтрование и промывание. Очевидно, получение осадка должно быть поставлено в такие условия, которые при одинаковых количествах взятого для исследования вещества, дали бы возможность получить осадок минимального объема.

Качественный анализ имеет дело с весьма большим количеством осадков, но почти ни один из них безоговорочно не удовлетворяет вышеперечисленным требованиям. Поэтому, методика весового анализа должна создать условия, которые делают осадки приемлемыми для целей весового анализа. Этим и объясняется, почему число осадков, получаемых при весовом анализе не велико, и разыскание новых осадков, удовлетворяющих вышеформулированным требованиям, представляет важную проблему весового анализа.

Чтобы удовлетворить всем выше перечисленным требованиям, предъявляемым к осадкам, необходимо иметь надлежащую аппаратуру и разобрать соответствующую технику и методику весового анализа.

Таким образом, перечисленными моментами намечаются следующие три отдела весового анализа:

1. Аппаратура,
 2. Техника,
 3. Методика.
-

АППАРАТУРА

Часовые стекла. Рис. 110. Часовые стекла требуются прежде всего для взятия навесок. В зависимости от величины последних диаметр часовых стекол может быть также различный. Наиболее употребительны часовые стекла диаметром в 4 и 5 см. Предпочтительнее часовые стекла с меньшим радиусом кривизны, чем плоские.

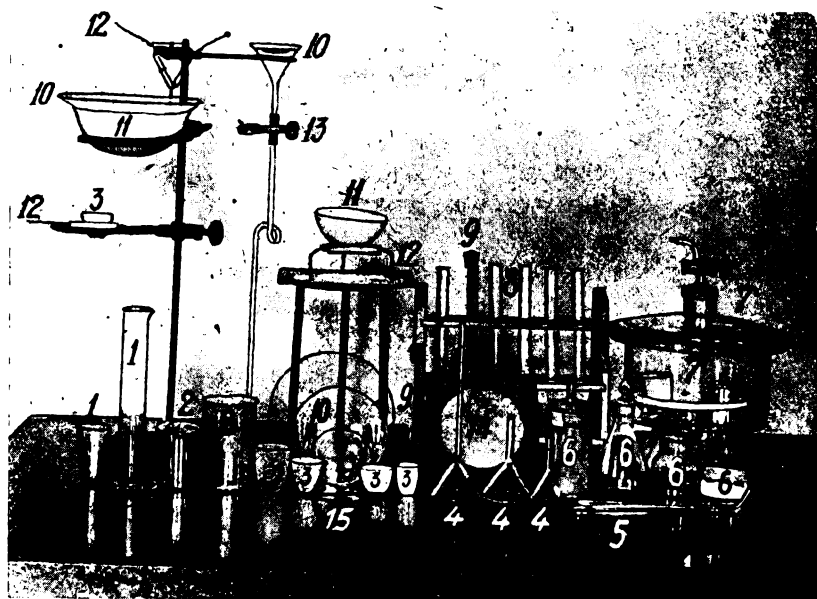


Рис. 1. 1—Измерительные цилиндры по 15 лб см и 100 лб см 2—Стаканы на 50 и 10 лб см 3—Фарфоровые тигли различной формы и величины. 4—Воронка. 5—Щипцы. 6—Ампулки различной формы и величины. 7—Эксикатор. 8—Штатив с пробирками 9—Кислотки. 10—часовые стекла различной величины. 11—Фарфоровые чаши. 12—Треугольники. 13—Зажим. 14—Сетка асбестированная. 15—Роговая ложечка.

Большей величины часовые стекла диаметром в 7—8 см требуются в тех случаях, когда требуется отвесить несколько десятков грамм вещества; кроме того, на них ссыпаются сухие осадки (прежде, чем поместить их в тигель), когда они сжигаются отдельно от фильтров.

Весьма полезны в весовом анализе большие часовые стекла, диаметром в 12—15 см. Они служат для покрывания меньших по величине часовых стекол (для предохранения их от пыли); для защиты от пыли стаканов и чаш во время выпаривания в них растворов.

Фарфоровые чаши, рис. 1,¹¹ емкостью 100, 150 и 200 куб. см нужны или для хранения в них часового стекла, или для быстрого нагревания жидкости, или, в некоторых случаях, для осаждения аморфных цветных осадков.

Волосяные кисточки, рис. 1,⁹ весьма необходимы для окончательного перенесения навески в стакан, для перенесения сухого осадка с часового стекла в тигель, для снятия пылинки или бумажных волокон с часового стекла.

Менее пригодны кисточки рыхлой консистенции с шаровидным почти плоским концом. Более пригодны плотные кисточки с конусовидным окончанием.

Кисточку нужно предварительно обмыть спиртом¹ и высушить при 30—40°.

Чистую и сухую кисточку сохраняют в чистой и совершенно сухой пробирке. К волосам кисточки нельзя прикасаться пальцами, чтобы не ожирять волосы. Поэтому кисточку помещают в пробирку волосами в низ так, чтобы при вынимании можно было брать за ручку кисточки. Чтобы конец кисточки, опираясь в дно пробирки, не сгибался, целесообразно ручку кисточки вделывать в пробку, которой закрывается пробирка.

Кисточкой можно снимать с фарфоровой или стеклянной поверхности только совершенно сухие частички; влажные пристают к волосам, и кисточка портится.

При тщательном уходе за кисточкой она может служить весьма долгое время (до трех лет), хотя бы ею пользовались для операций с самыми разнообразными осадками.

Стаканы, рис. 1,² применяются в весовом анализе для различных целей и могут быть различной величины.

Для получения осадков пригоднее всего стаканы в 150—200 куб. см; для осадителя пригоднее всего стаканы в 50—75 куб. см.

При одинаковом объеме стаканы могут быть различной высоты; предпочтительнее более низкие стаканы, т. к. в них легче очищать дно от осадка.

Пробирки, рис. 1,⁸ применяемые для различных целей, нужно иметь в количестве шести штук на штативе. Одну из них применяют для хранения кисточки; в другой — готовят осадитель для осаждения аморфных осадков. В остальных пробирках производят испытание на полноту промывания; берут кислоты или щелочи и т. д.

Прибор для осаждения кристаллических осадков. Устройство прибора в дно из прилагаемого рис. 2. В колбу *a* емкостью в 100 куб. см

¹ Для этого наливают на часовое стекло немного спирта и споласкивают в нем кисточку.

наливается раствор осадителя. Через каучук *б* вдувают воздух, чтобы раствор осадителя мог подняться по стеклянной трубке *в* и спуститься потом по стеклянной и каучуковой трубке *г* и через стеклянный вытянутый в капилляр кончик *е*. Винтовой зажим *д* служит для регулирования скорости вытекания раствора осадителя. Колба укреплена посредством лапки *и*, кроме того, колба плотно стоит на асбестовой сетке *к* которая лежит на прикрепленном к штативу железном кольце. Под сеткой прикреплена к штативу горелка *жс* с приводящим в нее газ каучуком *з*.

В о р о н к и, рис. 1. Воронка должна иметь наклон в 60° и длинную трубку в 20-30 см. Благодаря длинной трубке, фильтрование и промывание происходит быстрее.

Можно к воронке с короткой трубкой (посредством каучуковой трубки) прикрепить длинную стеклянную трубку или прямую, или в виде петли Пикара.

Когда хотят воспользоваться формулой Бунзена для определения числа промываний, можно снабдить соединительную каучуковую трубку зажимом. Когда жидкость стекает, зажим покоится на стеклянной трубке; когда промывную жидкость наливают на осадок, зажим переносят на каучуковую трубку.

Промывалки, рис. 7 а. Устройство промывалок видно из рисунка. Подвижной, на каучуковой трубке,

кончик нужен для более удобного смывания осадка со стенок стакана

Наиболее удобна для работ промывалка емкостью в поллитра. Целесообразно шейку промывалки обмотать бечевкой, чтобы можно было брать за шейку рукой, когда вода в колбе нагрета до кипения.

В о д я н ы е б а н и, рис. 2 В. Устройство водяных бань видно из рисунка. Водяные бани представляют прибор для кипячения воды. Пары кипящей жидкости служат для быстрого нагрева предметов, которые ставятся на водяную баню. Для нагревания жидкостей, на дне которых находится осадок, для выпаривания жидкостей, в присутствии осадков, досуха водяные бани необычайно пригодны.

Наиболее практичны бани с постоянным уровнем, т. е. бани ур-вень воды в которых автоматически поддерживается постоянным.

Вода в банях нагревается или пламенем газовых горелок, или электрическим обогревом. Последние очень удобны, но при массовом пользовании скоро портятся.



Рис. 2. Прибор для осаждения кристаллических осадков.

Воздушные сушильные шкафы, рис. 3. Устройство шкафов видно из рисунка. Наименее пригодны шкафы без терморегулятора, нагреваемые пламенем газовой горелки; они требуют слишком много внимания и приковывают к себе работающего.

Наиболее удобны электрические шкафы. Полезно иметь два шкафа — один для нагревания до $90—105—110^{\circ}$, другой — для нагревания до $130—140^{\circ}$.

Сушильные шкафы применяются для определения влажности (например, в углях, силикатах и т. д. сушением при $105—110^{\circ}$), для сушения осадков на бумажных фильтрах и для сушения осадков в тиглях Гуча (Рис. 4).



Рис. 3. Сушильный шкаф с электрическим обогревом.

В фарфоровых тиглях нельзя производить сплавления с едкими щелочами и содой, так как при этом фарфор разрушается¹.

Тигли Гуча представляют те же фарфоровые тигли, но с ситчатым дном. Они служат и для фильтрования, и для сушения, и, во многих случаях, даже для прокаливания осадков (Рис. 10).

За последнее время появились в продаже стеклянные тигли с уже готовым фильтрующим дном (из мелкого стекла, рис. 5.). Поры филь-

¹ В тиглях сплавляют с содой силикаты, в частности каолин, для их разложения и перевода в дальнейшем в растворимое состояние находящихся в них оснований (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и др.). Но вещество фарфора в главной массе состоит как-раз из каолина.

трующего слоя различаются по своей величине, давая возможность фильтровать как крупно- так и мелкозернистые осадки. Накопившиеся осадки можно выбрасывать, растворять, промывать и вновь применять тигель для новых фильтрований.

Имеются также фарфоровые тигли с фильтрующей фарфоровой массой.

Платиновые тигли. Платина представляет весьма ценный материал, благодаря большой теплопроводности, химической устойчивости и высокой температуре плавления. Но платина представляет весьма дорогой материал, а потому с ней нужно обращаться весьма бережно, не помещая в посуду вещества, действующего вредно на платину.

К числу таких веществ принадлежат свободные хлор и бром, а также вещества их выделяющие: царская водка, смеси HCl и HBr с HNO_3 ; нельзя выпаривать азотнокислых солей в присутствии HCl . Нельзя выпаривать растворов хлористого (или бромистого) железа, а также прокаливать хлористого магния. Нельзя выпаривать в платиновой посуде окислители (KMnO_4 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. д.) в присутствии HCl . Во всех перечисленных случаях выделяется хлор, который, действуя на платину, образует хлорную платину, при прокаливании разлагающуюся с выделением металлической платины, покрывающей стенки тигля в виде тонкого серого или темного налета, который можно счистить только морским песком.

Все металлы, а также такие металлоиды, как Р и As сплавляются с платиной при высокой температуре, вследствие чего посуда портится или пропадает (требует переплавки).

Вот почему нельзя сплавлять в платиновой посуде окиси и кислород содержащие соли тяжелых металлов в присутствии восстановителей, в частности в присутствии угля, и вообще веществ, дающих при нагревании уголь (бумага фильтра, органические кислоты, пиридиновые основания).

Но окись железа можно безболезненно прокаливать в платиновом тигле, если прокаливание ведется в отсутствии угля фильтра.

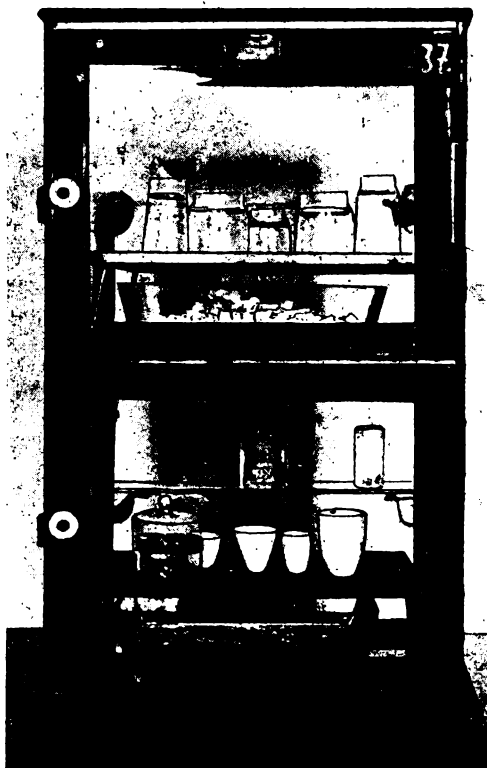


Рис. 4. Шкаф для сушения при обыкновенной температуре.

Можно выпаривать в платиновом тигле серноокислую и азотнокислую соли окисного железа и прокалывать далее до разложения солей и получения чистой окиси железа.

Недопустимо сплавление в платиновой посуде едких щелочей, так как образуется растворимый платинит щелочи.

Поскольку азотнокислые соли щелочей при прокаливании дают щелочи, щелочные азотнокислые соли также нельзя прокалывать в платиновой посуде.



Рис. 5. Стеклоиные тигли для фильтрован. я различной величины и формы.

Но растворы щелочей, даже при кипячении, не действуют на платину. Сернистый натрий (Na_2S) при высокой температуре сильно разрушает платину: она чернеет и даже (при многократных операциях сплавления с Na_2S) распадается на части. Поэтому нельзя сплавливать серноокислых щелочей (например, для получения серной печени) в платиновой посуде (платиновой ложечке, пластинке) с углем, так как вследствие восстановления образуется сернистая щелочь.

Углекислые щелочи также, хотя и незначительно, действуют на платину при температуре их плавления — образуется растворимый платинит, который иногда можно открыть при исследовании раствора (при пропускании в кислый раствор H_2S).

Несколько сильнее действует на платину, растворяя ее, кислый серноокислый калий (при температуре выделения SO_3), который применяется для очищения платиновой посуды. Но углекислые соли и бисульфаты щелочей действуют «мягко» на платину, т. е. только на ее поверхностный слой, не выводя платиновую посуду из строя.

Однако недопустимо сплавление в платиновой посуде Li_2CO_3 , т. к. платина быстро продыривается.

Нельзя прокалывать платиновую посуду в светящемся пламени или во внутреннем (синем) конусе пламени, заключающем несгоревшие частички угля, так как образуется хрупкая, быстро портящаяся платина.

Даже продолжительное накаливание платиновой посуды на пламени, содержащем достаточно кислорода (на дутье) или в электрической печи практически не влияет на вес платиновой тигля. Но при прокаливании на обычном газовом пламени, хотя бы и бесцветном,

но содержащем следы углеродистых веществ, платина заметно теряет в весе: по De-Koninck'у¹, платиновый тигель при нагревании в течение 12 часов на пламени Бунзеновской горелки теряет 16 мг.

Треугольник для прокаливания тиглей, рис. 1, состоит обычно из железной проволоки, продетой сквозь кварцевую или фарфоровую трубки. На эти трубки накладываеся тигель для прокаливания.

Часто фарфоровая (реже — кварцевая) трубка ломается и проволока обнажается. Поэтому, когда накладывают на треугольник с обнаженной проволокой платиновый тигель, то внимательно следят за тем, чтобы тигель во время прокаливания не прикасался к проволоке, иначе проволока сплавится с тиглем.

Для прокаливания платиновых тиглей наиболее подходящим является треугольник из толстой платиновой проволоки.

Сетки медные или железные, покрытые в середине асбестом, рис. 1,14, служат для нагревания (а также выпаривания) налитых в фарфоровую, стеклянную или платиновую посуду жидкостей. На них же иногда производят слабое прокаливание. Металлическая проволока в середине асбеста часто обнажается, а потому на таких сетках нельзя производить прокаливания в платиновой посуде.

Металлические штативы с прикрепленными к ним кольцами и железные треножки. Кольца, прикрепляемые к штативу, бывают различной величины. На маленькие кольца помещают воронку для фильтрования; на большей величины кольцах, накладывая треугольник, производят прокаливание тиглей, а, накладывая асбестированные сетки², производят нагревание или выпаривание жидкостей.

На железных треугольниках также можно производить нагревание и выпаривание, но они устойчивее колец, а потому на них целесообразнее производить нагревание воды в большом количестве, например, в промывалке.

Стеклянные плоские пластинки, квадратные или круглые, с вырезом (сбоку или в середине) для стеклянной палочки (Рис. 7). Такими пластинками накрывают стаканы для защиты их содержимого от пыли.

Нужно иметь в виду, что плоские пластинки довольно часто трескаются, когда ими накрывают сильно нагретые жидкости; водяные пары, конденсируясь на нижней стороне пластинки, неравномерно нагревают ее, и она трескается. В таких случаях целесообразно накрывать часовым стеклом (выпуклостью вниз).

Экксикаторы, Рис. 1,7 Экксикаторы представляют собой различной величины и формы толстостенные стеклянные сосуды с толсто-

¹ Lehrbuch der qual. und. quant. Chem. Analyse I (1904) 69. — Stolba объясняет уменьшение веса платины при прокаливании образованием углеродистой платины, которая улетучивается от действия пламени (Dingl. 198. (1870), 177).

² Нагревание и выпаривание жидкостей можно производить и на неасбестированных сетках, но они скоро прогорают.

стенной стеклянной пришлифованной крышкой. Эксикаторы служат для сушения вещества и посуды.

В качестве осушающего материала обычно применяют конц. серную кислоту, безводный хлористый кальций (пористый) и фосфорный ангидрид. Серную кислоту едва ли можно особенно рекомендовать не только потому, что она опасна в обращении, но и потому, что она до некоторой степени летуча, следовательно, способна покрывать вещество и посуду, находящуюся в эксикаторе.—Это мне приходилось наблюдать при сушке вогнанного иода; также G. König¹ сообщает, что кристаллы железа и железный треугольник (в эксикаторе с H₂SO₄) покрылись коркой серноокислой закиси железа. Так же Schlösser² наблюдал, что при тех же условиях фенил-метил-фурфуран на часовом стекле через 24 часа сделались жидкими.

Серной кислоте нужно предпочесть хлористый кальций. Но для сушки иода его нельзя применять, так как иод загрязняется хлором, получающимся вследствие реакции: $\text{CaCl}_2 + \text{J}_2 = \text{CaJ}_2 + \text{Cl}_2$. Для сушки иода лучше применять NaOH или фосфорный ангидрид, который можно признать наилучшим осушающим веществом.

Стаканчики с притертой пробкой («ампулки»), рис. 1,6 бывают различной величины и формы и служат для отвешивания веществ изменяющихся на воздухе или вследствие гигроскопичности (например, сода, белильная известь), или вследствие летучести (например, аммиачный раствор).

В них же происходит сушение вещества для определения процента влаги. С этой целью целесообразнее применять более низкие, но более широкие ампулки.

Ампулки должны иметь хорошо пришлифованные крышки. Для определения пригодности ампулок можно поступать так. Наливают в ампулку около $\frac{1}{4}$ объема воды, хорошо закрывают крышкой и перевертывают ее дном кверху. Если вода смачивает не более половины шлифа, то ампулку можно считать хорошей. Если вода вытекает наружу, то такую ампулку нельзя считать пригодной; если ампулка не находится в работе, полезно между шлифом прокладывать полоску фильтровальной бумаги.

Измерительные цилиндры служат для приблизительного, но достаточного для целей весового анализа измерения объемов жидкостей. Рис. 1,1.

Аналитические фильтры. Для фильтрования осадков в весовом анализе применяются готовые аналитические фильтры; для фильтра каждой величины известен вес зола, получающийся после сжигания и прокаливания фильтра. Этот вес нужно вычитать из веса осадка.

Величина применяемого фильтра зависит от величины осадков. Для осадков, о которых будет речь в этой книге, нужно применять фильтр диаметром в 9 см.

¹ G. König. Chem. News, 63, 151.

² Schlösser. — Zeit. f. anal. Ch. XXI, 200.

ТЕХНИКА

§ 1. Подготовка посуды к анализу

Работа по весовому анализу должна отличаться чистотой. Без соблюдения чистоты химический анализ немислим. Поэтому прежде, чем приступать к операциям осаждения, фильтрования и т. д., необходимо должным образом очистить посуду от жировых пятен, пылинок, покрывающих внутренние части посуды и не позволяющих воде равномерно смачивать посуду. Лучшим средством очищать посуду является обработка крепкой серной кислотой, которую потом споласкивают водопроводной и в заключение дистиллированной водой. Во избежание излишних расходов дистиллированной воды последнюю применяют в виде тонкой струи.

Посуду, в которой производится осаждение (главным образом, стаканы), кроме того, пропаривают.

Обработку серной кислотой (в вытяжном шкафу) производят следующим образом. В стакан (колбу, пробирку и т. д.) наливают немного крепкой серной кислоты, сначала хорошо споласкивают дно, затем, постепенно наклоняя стакан (колбу, пробирку и т. д.), смачивают стенки стакана, пока кислота не приблизится к краю стакана. Затем, быстро вращая стакан, выливают кислоту в фарфоровую чашу и держат стакан над чашей в наклонном положении, пока не стечет большая часть кислоты. Теперь подносят стакан к водопроводному крану, не быстро открывают кран и направляют струю воды на стенки стакана (чтобы не было брызг), все время вращая его. Сполоснувши 2—3 раза внутренние стенки стакана, перевортывают его верх дном и небольшой струей споласкивают наружные стенки стакана. Серную ки-

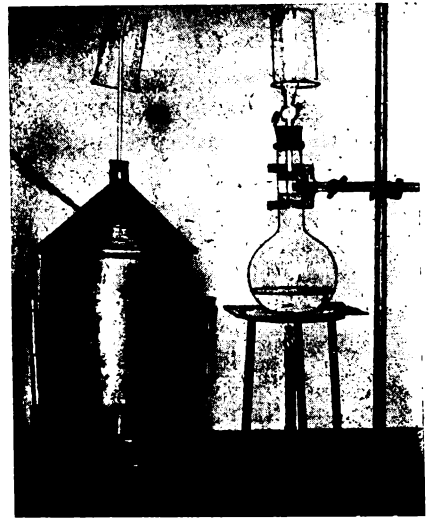


Рис. 6. Парообразователи. Слева—с электр. ческим обогревом.

слоту можно считать отмытой если последние капли воды, стекающие с края стакана, не имеют кислой реакции. Теперь споласкивают внутренние стенки стакана тонкой струей дистиллированной воды и пропаривают на парообразователе, рис. 6. Сначала внутренняя часть стакана наполняется туманом, который быстро проясняется. После этого стакан быстро высушивают, вдвывая в него воздух резиновой грушей или мехом. В крайнем случае, опрокинув стакан вверх дном, вдвывают воздух ртом. Горячий стакан сохнет весьма быстро.

Если стакан был слишком загрязнен, и серная кислота его при первой обработке не смогла целиком очистить его стенки, то после прояснения тумана, при пропаривании, на внутренних стенках наблюдается роса, как раз на неочищенных местах стакана. В этом случае дальнейшее пропаривание излишне; стакан нужно еще раз обработать серной кислотой и водой. Стакан можно считать только тогда чистым, когда внутренние стенки стакана совершенно прозрачны; только полоса около края стакана, где осадок во время осаждения не прикасается к стенке, может быть покрыт тонкой росой.

Если стакан упорно не очищается, его нужно сполоснуть крепким горячим раствором едкой щелочи. Особенно хорошо очищает спиртовой раствор щелочи.

Тщательное очищение стенок стакана необходимо для того, чтобы осадок во время осаждения не прилипал плотно к стенке и легко смывался со стенок водой. Со стенок, хорошо очищенных серной кислотой и отшлифованных паром, осадок легко смывается водой на фильтр. К неочищенным стенкам осадок плотно пристает, и смыть его водой на фильтр удается только с трудом.

Пропарить и хорошо высушить нужно также пробирку, где будет сохраняться кисточка, и ампулку.

Остальную посуду пропаривать нет нужды; нужно только следить за тем, чтобы при обработке внутренних стенок посуды кислотой или водой не было таких мест, которые кислота (или вода) не смачивает, а обгибает их: это наиболее загрязненные места. Нужно добиваться того, чтобы и эти места были покрыты серной кислотой.

Особенно хорошо должна быть обработана серной кислотой стеклянная палочка перед осаждением кристаллических осадков. Последние легко пристаюи иногда довольно заметной коркой к стеклянной палочке, на глаз хотя и чистой, но не обработанной серной кислотой; с палочки, основательно обработанной серной кислотой¹, осадок весьма легко смывается водой.

К частям посуды, обработанным серной кислотой (особенно к внутренним стенкам стакана), нельзя прикасаться пальцами; на местах прикосновения образуются жировые пятна, которые не смачиваются водой и к которым пристаёт осадок.

¹ Для этой цели стеклянные палочки хорошо сохранять в серной кислоте, вынимая их и споласкивая водой перед самым осаждением.

Недопустимо очищенные серной кислотой и водой части посуды вытирать полотенцем (как это делают с чайной посудой), так как от этого очищенные части вновь загрязняются.

Вытирать полотенцем нужно только наружные части.

Проявлением излишнего усердия и ненужной потерей времени является обработка серной кислотой и пропарка наружных стенок посуды, к которым все равно будут прикасаться рукой.

Часовые стекла споласкивают серной кислотой и водой и хорошо вытирают фильтровальной бумагой. Если на стекле остаются волокна бумаги, их снимают кисточкой.

К очищенному часовому стеклу, на котором взвешивается навеска нельзя прикасаться голыми пальцами; стекло нужно брать или пинцетом, или вдвое сложенной полоской бумаги.

Фарфоровый тигель очищают горячей соляной кислотой 1 : 1, затем серной кислотой и водой.

Довольно часто осадки (CuO , Fe_2O_3), окрашивающие дно и нижнюю часть тигля, не исчезают от действия соляной кислоты. Эти случаи означают, что осадки сплывались с глазурью фарфора и также неуязвимы для соляной кислоты, как пометка фирмы на наружной части тигля.

Такие тигли можно применять для работы.

Очищенный тигель нужно прокалить 10—15 мин., охладить в эксикаторе и взвесить.

Грязные платиновые тигли очищают сплавлением с NaHSO_4 или KHSO_4 . Кусок бисульфата, величиной с орех, помещают в тигель и осторожно, избегая разбрызгивания, расплавляют. Сплавленной массе дают застыть и затем снова расплавляют. Наклоняя тигель в разные стороны, смачивают расплавленной массой нижнюю половину тигля и охлаждают. Застывшую массу вновь нагревают, причем при повторных нагревах температура плавления повышается. После третьего охлаждения плавление массы происходит при столь повышенной температуре, что выделяются тяжелые белые пары SO_3 . После этого еще раз охлаждают, наливают около $\frac{2}{3}$ тигля воды и нагревают пока не растворится (или отскочит от дна и стенок тигля) застывшая масса. После этого тигель основательно споласкивают водой, прокаливают 5—10 мин., охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

От Fe_2O_3 платиновый тигель весьма легко очищается нагреванием с соляной кислотой и небольшим количеством хлористого олова¹. К очищенным фарфоровым и платиновым тиглям нельзя прикасаться голыми пальцами; их нужно брать (для взвешивания) пинцетом или в полоску сложенной фильтровальной бумагой. После взвешивания прокаленного осадка тигель уже можно брать голыми пальцами.

Щипцы нужно очистить речным песком (или наждачной бумагой) и фильтровальной бумагой. При сжимании тигля щипцами в местах

¹ См. N. A. Tananaeff. — Zeit. f. anorg. Ch. — 136, (1924), 184.

прикосновения не должно оставаться пятен. Зажимают в несколько раз сложенную фильтровальную бумагу щипцами и вынимают с некоторым усилием; на бумаге не должно быть грязных полос.

Штатив с кольцами и треножник нужно хорошо очистить от пыли.

В заключение хорошо очищают рабочее место на лабораторном столе и застилают его чистой бумагой.

§ 2. Последовательная обработка осадка.

О с а ж д е н и е.— Так как в конце осаждения жидкость занимает объем около 150 *кб см*, то для осаждения берут стакан емкостью в 150 *кб см* или в 200 *кб см*. Большей величины стакан брать нецелесообразно.

В очищенный стакан ссыпают с часового стекла навеску, взятую до четвертого десятичного знака. Прилипшие к часовому стеклу небольшие частички анализируемого вещества переносят в стакан двойным образом. Можно их смыть с часового стекла тонкой струей воды. Для этого часовое стекло устанавливают в вертикальном положении и направляют тонкую струю воды на верхний край часового стекла и, постепенно снижая струю воды до нижнего края стекла и соответственным образом двигая кончиком промывалки, смывают всю поверхность стекла сверху вниз и слева направо. Стекающую со стекла воду направляют на нижнюю часть внутренней стенки стакана (чтобы избежать разбрызгивания), соответственно его наклоняя. Мокрое, освобожденное от навески стекло тщательно вытирают фильтровальной бумагой и кладут в чистую фарфоровую чашу, закрывши ее большим часовым стеклом или бумагой.

Можно снимать с часового стекла частички вещества кисточкой. Установивши в вертикальном положении стекло, водят кисточкой с верхнего края стекла до нижнего. Когда поверхность часового стекла будет очищена, стряхивают с кисточки прилипшие частички, для чего кисточкой нажимают на нижний край стекла, сильно сгибая ее, затем сдергивают ее вниз, отчего она распрямляется, а прилипшие частички сбрасываются на дно стакана.

Перенеся навеску в стакан, закрывают его часовым стеклом (или стеклянной пластинкой, или бумагой) и отвешивают (на часовом стекле или на бумаге) на технических весах осадитель.

Если предполагаемый осадок кристаллический, то осадитель переносят в колбу *a* (см. рис. 2). Теперь наливают в колбу *a* 50 *кб см*, а в стакан с навеской — около 100 *кб см* горячей воды.

Предварительными опытами, применяя градуированный цилиндр, устанавливают, какой уровень занимают 50 *кб см* воды в колбе и 100 *кб см* в стакане. Этот уровень можно отметить (если не надеются на глаз) с наружной поверхности колбы или стакана узкой полоской проклеенной бумаги.

Воду для растворения анализируемого вещества и осадителя берут горячую, чтобы не тратить времени на нагревание раствора до температуры кипения. Чтобы всегда имелась в распоряжении горячая вода, воду в промывалке все время поддерживают при температуре близкой к кипению. Вот почему можно рекомендовать в самом начале работы ставить промывалку на асбестовую сетку и нагревать в такой степени, чтобы вода не кипела, но оставалась все же горячей.

Поскольку вода при налипании в стакан немного охлаждается, стакан с раствором ставят на водяную баню (что лучше всего) или ставят на асбестированную сетку и нагревают до начинающегося кипения. После этого пламя уменьшают и поддерживают раствор в горячем состоянии.

При нагревании стакана с раствором, в котором производится осаждение, нужно иметь в виду следующее.

Если нагревать раствор в стакане, на дне которого находится осадок, то получаются сильные толчки, от которых стакан подпрыгивает, а часть жидкости с осадком может выбрызгнуть из стакана. Во избежание этого, нужно энергично помешивать палочкой, все время взмучивая осадок и не давая ему сесть. При невозможности сделать это, отодвигают в сторону горелку. На водяной бане толчков не наблюдается.

Кроме того, нагревая раствор, нужно наблюдать за тем, чтобы пламя не было слишком большим, так как в этом случае сильно нагреваются (сильнее, чем раствор) стенки стакана над раствором. Это нежелательно потому, что мелкий осадок, ползая вверх по стенке, плотно к ней пристает, так как несущая осадок вверх тонкая пленка жидкости быстро испаряется на горячей стенке. В результате, на том месте, где перед осаждением находился уровень жидкости, вокруг всего стакана остается узкий поясик плотно приставшего и трудно смываемого осадка.

Вот почему нужно пользоваться умеренным пламенем, направляя его в центр дна стакана.

Если же стенки стакана над раствором почему либо оказались перегретыми, их целесообразно смочить тонкой струей холодной воды.

Если нагревание производить на водяной бане, то такого перегрева не происходит.

Нагревши надлежащим образом раствор в стакане, нагревают, если это нужно, раствор осадителя в колбе *a*. Теперь открывают винтовой зажим, держа конец трубки над пробиркой, и через каучук вдувают в колбу *a* воздух. Когда раствор осадителя начнет стекать в пробирку, регулируют зажим таким образом, чтобы осадитель вытекал из отводной трубки со скоростью 2—3 или 4 капель в секунду (в зависимости от свойства осадка).

Кончик осадителя фиксируют под серединой стакана и на такой высоте от поверхности раствора, чтобы капли осадителя, падая, не причиняли разбрызгивания. Как только первые капли осадителя

начали перемешиваться с раствором, начинают энергично помешивать стеклянной палочкой по часовой стрелке и в обратном направлении, создавая встречные токи. Медленное осаждение продолжают до тех пор, пока не выльют две трети осадителя; последнюю треть можно выливать быстро, струйкой.

При осаждении кристаллических осадков нужно избегать прикосновения к стенкам стакана.

Когда осаждение кончено, палочку оставляют в стакане, закрывая его часовым стеклом.

Если прибора для осаждения кристаллических осадков нет, можно поступать так: фиксируют над стаканом воронку с наложенным на нее двойным или тройным фильтром (из простой бумаги). Перед осаждением воронку сильно прогревают, пропустив через нее несколько раз горячую воду. Теперь в пробирку наливают осадителя, нагревают до кипения и понемногу наливают на фильтр: осадитель стекает в стакан каплями.

В случае аморфных осадков осадитель переносится в пробирку и растворяется приблизительно в 5 *кб см* воды. Если нужно, перед осаждением осадитель нагревают.

Навеску анализируемого вещества растворяют приблизительно в 10 *кб см* горячей воды. Чтобы такой малый объем раствора не охладился за время осаждения, стакан ставят на водяную баню или в фарфоровую чашу с горячей водой.

Осадитель приливают быстро по палочке в раствор анализируемого вещества и тщательно перемешивают, заботясь о том, чтобы осадитель целиком прореагировал с осаждаемым веществом.

К образовавшемуся аморфному осадку прибавляют горячей воды (чем горячее вода, тем лучше) в таком количестве, чтобы объем жидкости занимал приблизительно 150 *кб см*.

После этого хорошо перемешивают, оставляют палочку в стакане и закрывают его часовым стеклом.

§ 3. Фильтрование и промывание.

Для того, чтобы перевести осадок в весовую форму, на основании которой вычисляют процентное содержание, нужно его отделить от жидкости, что достигается путем фильтрования, рис. 7.

Фильтрование производят через специальные аналитические фильтры различных размеров. Для фильтрования и дальнейшей обработки нормальных осадков целесообразнее всего пользоваться фильтрами диаметром в 9 *см*. Аналитические фильтры различных фирм, различного размера и различного назначения имеют различный вес золы, которая получается после сжигания и прокаливания фильтра. Вес золы в хороших фильтрах, вообще говоря, невелик (например, вес золы фильтра в 9 *см* Schleicher'a и Schüll'a равен 0,00011 г) и им в некоторых случаях можно пренебречь. Но если вес золы относительно

большой, а вес прокаленного осадка (весовой формы) невелик, весом золы пренебрегать нельзя. Поскольку зола фильтра всегда пришивается к осадку, вес золы нужно вычитать из общего веса осадка. Вот почему нужно всегда знать вес золы фильтра, через который фильтруют осадок.

Как общее правило, к фильтрованию приступают тогда, когда жидкость над осадком делается совершенно прозрачной. Практически можно фильтровать и тогда, когда жидкость над осадком несколько мутна, но муть состоит из сравнительно крупных зерен, которые не забивают пор фильтра. Если же муть состоит из очень мелких зерен, то они или могут проходить сквозь фильтр, и фильтрат получается мутный, или же мелкие зерна осадка так закупоривают поры фильтра, что жидкость, вначале быстро проходившая через фильтр, вскоре настолько медленно фильтруется, что бывает целесообразнее начать определение сначала. Поэтому целесообразнее подождать лишних 15–30 минут. В зависимости от способа осаждения, кристаллические осадки отсаживаются, а жидкость над ними практически проясняется (так что можно фильтровать) в пределах 45* мин. и $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ часа. Если через $1\frac{1}{2}$ часа осадок практически не осел, то это указывает на какую-либо погрешность при осаждении: раствор не был достаточно нагрет; не был подкислен, когда требовалось подкисление, и т. д. Кристаллические осадки отсаживаются тем лучше, чем горячее был раствор перед осаждением, чем медленнее было осаждение и чем энергичнее было помешивание стеклянной палочкой. Более правильное, хотя бы медленное осаждение, дает возможность скорее кончить фильтрование и промывание.

Что касается аморфных осадков, то они, как правило, отсаживаются не более, как через 5 минут. Но при условии, чтобы раствор, из которого осаждают, был концентрирован; осадитель тщательно перемешан с осаждаемым веществом; чтобы жидкость, из которой отсаживается осадок, была бы сильно нагрета. Вот почему не только осаждение ведут из горячего раствора, но и полученный осадок обрабатывают так же возможно горячей водой (доводя конечный объем до 150 куб см).

Фильтрование производят таким образом. Вчетверо сложенный аналитический фильтр накладывают на воронку так, как это делают при качественном анализе. Затем фильтр нажимают вниз к устью воронки



Рис. 7. Устновка для фильтрования а) Д с мылалка, б) Д с закрытые фильтрованной бумагой воронки с о алками (С и О), пригтовленными для сушения.

* В редких случаях осадок так быстро отсаживается, что его можно фильтровать уже через 30 мин.

так, чтобы он во всех точках плотно прилегал к стенкам воронки. Если такое плотное прилегание не наблюдается (вследствие неправильного угла наклона стенок воронки), то складку фильтра внутри воронки делают в другом месте с таким расчетом, чтобы фильтр по возможности плотно приставал к стенкам воронки. Теперь, прижимая фильтр к воронке, наливают на фильтр несколько *кб см* воды. Постепенно фильтр смачивается по всей поверхности и плотно пристаёт к стенкам воронки. Ожидают, пока избыточная вода вся стечет вниз. Выплескивать воду из воронки на пол не рекомендуется, так как выплескиваемая вода оставляет на стенке воронки выше фильтра влажную полоску, по которой потом будет ползти вверх осадок и пачкать воронку, иногда проходит в фильтрат по канальцам между фильтром и стенкой воронки.

Воронку с влажным фильтром накладывают на треугольник или на малое кольцо штатива, фиксируя воронку над стаканом, где будет собираться фильтрат, так, чтобы конец воронки касался верхней внутренней стенки стакана. Сверху стакан накрывают стеклянной пластинкой (или бумагой), имеющей на краю вырез, который охватывает воронку. (Установку для фильтрования см. на 7 рис.),

Закрывают стакан, чтобы защитить фильтрат от пыли, могущей попасть в стакан из воздуха или с потолка.

Закрывают стакан даже в том случае, если фильтрат не потребуется для дальнейшего исследования, так как бывают случаи (особенно к концу фильтрования), что фильтр прорывается и осадок проходит в фильтрат, так что приходится перефильтровывать. Накрывать нужно, кроме того, для того, чтобы выработать в себе правильную привычку и не забывать накрывать стакан и в том случае, когда фильтрат нужен для дальнейшего осаждения.

Недопустимо фиксировать воронку над серединой стакана, так как капли, падая с высоты на фильтрат, обуславливают разбрызгивание фильтрата. Брызги могут даже вылетать из стакана на лабораторный стол. Это и грязно, и сопровождается потерей вещества. Очень полезно перед фильтрованием через воронку с фильтром пропустить пробирку или две горячей воды, чтобы прогреть воронку. Тогда наливаемая в воронку жидкость не будет охлаждаться и будет скорее фильтроваться.

Подготовивши воронку и стакан для фильтрования, берут стеклянную палочку и погружают ее на сантиметр в воронку, фиксируя ее над стенкой воронки, а не над устьем (чтобы случайно не прорвался фильтрат). Берут стакан с осадком, прикасаются верхним его краем к нижней части палочки и осторожно наклоняют. Жидкость сбегает по палочке на стенку воронки, затем к устью и проходит сквозь фильтр. Если жидкость достаточно горяча, осадок хорошо отсел, наклон воронки правильный, а фильтр не слишком плотный, то жидкость можно слить всю до отказа за один прием, не отрывая края стакана от палочки.

Если же жидкость фильтруется медленно, то жидкость наливают на фильтр в таком количестве, чтобы ее уровень не доходил до края фильтра на один—два миллиметра. После этого обратным (осторожным) наклоном стакана регулируют наливание жидкости таким темпом, чтобы ее уровень оставался постоянным. Когда рука устанет, отнимают стакан от стенки, предварительно фиксируя стакан по возможности в вертикальном положении. При таком условии капля жидкости, оставшаяся на краю стакана, спустится вниз по внутренней стенке стакана. Если же стакан отнять от палочки в наклонном его положении, то капля может спуститься по наружной стенке стакана, вследствие чего теряется часть взмученного в жидкости осадка. Когда несколько сбежавших капель высохнет, след их движения обнаруживается двумя более или менее заметными полосками высохшего осадка (нерастворимого в воде).

После того, как жидкость с осадка слита до отказа, приступают к промыванию осадка. В качестве промывной жидкости служит, в зависимости от осадка, или вода (холодная или горячая), или водный раствор электролита. Первый раз можно промыть при помощи декантации. Для этого к осадку прибавляют около 15 куб см промывной жидкости, хорошо перемешивают, наклоняют стакан в сторону носика (вообще в сторону того края стакана, через который фильтруют) и ожидают некоторое время, пока большая часть осадка не осядет. Теперь сливают по палочке жидкость вместе с частью осадка на фильтр. Самыми малыми порциями промывной жидкости смывают с палочки приставший осадок. Наклоняют стакан в сторону носика и тонкой струей промывной жидкости, по возможности экономя ее расход, смывают осадок со стенок и дна стакана. Наложивши на края стакана палочку, сливают жидкость с частью осадка на фильтр. Держа стакан в наклонном положении, тонкой струей промывной жидкости смывают осадок со стенок и дна стакана. Когда весь осадок будет перенесен на фильтр, смывают осадок с палочки и начинают промывать осадок на фильтре.

Когда осадок будет весь перенесен на фильтр, стенки стакана и палочка должны иметь такой же вид, как перед началом осаждения. Для этого нужно заботиться о чистоте стакана и палочки и соблюдать правила осаждения. Применение каучуковых наконечников, которыми усиленно трут по стенкам стакана, чтобы снять осадок, излишне. Если осадок не плотно пристал к стенке, то он легко снимается легким нажимом влажной палочки. Если же осадок плотно пристал (например, на пояске, вследствие перегрева стенок), то его снимают так.

Если он растворим, то прибавляют каплю—две концентрированного растворителя (HNO_3 для CuO ; NH_3 — для AgCl и т. д.), смачивают ею посредством палочки все части стакана, покрытые осадком, и, наклонивши стакан в сторону носика, смывают тонкой струей горячей воды стенки и дно стакана. Теперь вновь осаждают и свежесосажденный осадок переносят на фильтр.

Если осадок не растворим ни в кислотах, ни в щелочах, (BaSO_4), его снимают частью аналитического фильтра, в виде конуса фиксированного на конце пальца. Фильтровальная бумага в той части, которой снимают осадок, смачивается каплей воды или крепкой азотной кислоты. Фильтровальная бумага вместе с осадком бросается во взвешенный тигель и там сжигается и прокаливается. Если израсходовано много фильтровальной бумаги (от аналитического фильтра), то вес ее золы принимают во внимание. Плотный приставший к палочке осадок также снимается влажной фильтровальной бумагой аналитического фильтра.

После того, как осадок будет перенесен на фильтр, приступают к промыванию осадка на фильтре.

Для этого струю промывной жидкости направляют на осадок и, вращая кончиком промывалки, взмучивают осадок. Когда уровень жидкости поднимется на 1—2 мм до края фильтра, ожидают, когда жидкость совершенно стечет. Так повторяют 3—4 раза, потом в пробирку набирают около 5 куб см фильтрата, стекающего к концу последнего наполнения промывной жидкости и подходящим реактивом испытывают на полноту промывания. Когда достигнута полнота промывания, стараются осадок, осевший по всей поверхности фильтра, действием промывной жидкости собрать в устье воронки, чтобы потом, когда он высохнет, его легче можно было высыпать из фильтра.

Когда промывают осадок, нельзя промывную жидкость направлять непосредственно на осадок, так как от этого возможна потеря осадка (вследствие разбрызгивания). Струю жидкости нужно направлять на часть фильтра, не занятого осадком, в крайнем случае, на верхнюю, не занятую фильтром часть воронки, а затем, не прерывая струи, ее направляют на осадок.

Если хотят воспользоваться формулой Бунзена для проверки числа промываний, то целесообразно применять зажим укрепленный под воронкой.

При фильтровании аморфных осадков нужно иметь в виду следующее: аморфные осадки от долгого соприкосновения с жидкостью (особенно при кипячении) ухудшают свои промывные свойства, делаются более слизистыми. Поэтому, осадивши их из горячего раствора, их нужно сейчас же фильтровать и переносить на фильтр. Так как они быстро отсаживаются, то перед осаждением аморфного осадка нужно приготовить все необходимое для фильтрования (воронку с фильтром, чистый стакан под воронкой и пр.). После осаждения прогревают воронку горячей водой, после чего начинают фильтровать.

Во время промывания (а иногда и во время фильтрования), когда жидкость медленно проходит в фильтрат, закрывают воронку часовым стеклом (выпуклостью кверху) или стеклянной пластинкой.

§ 4. Получение весовой формы.

(Сушение и прокаливание осадка).

Для получения весовой формы осадок нужно прокалить до постоянного веса. Такое прокаливание (а, следовательно, и сжигание фильтра) производят двояким образом: в сухом и влажном состоянии. Впервые приступающим к весовому анализу и не имеющим достаточного навыка можно рекомендовать сжигать фильтр и прокалывать осадок после предварительного сушения.

Последовательные операции для этой цели таковы.

После промывания осадка воронку накрывают куском обычной фильтровальной бумаги, по величине сантиметра на два большим диаметра воронки. В центре бумаги предварительно нужно записать формулу осадка и инициалы (имя и фамилию) работающего.

На бумагу накладывают ладонь и сгибают вокруг воронки края бумаги, так что она в результате этой операции покрывает воронку в виде колпака. Теперь в центр бумаги из промывалки наливают небольшими порциями воду, пока она не смочит всю фильтровальную бумагу. Мокрые, отогнутые вниз края бумаги пальцами плотно примазывают к стенке. После этого нажимают на приставшие к воронке края бумаги и отрывают ее. Чтобы при этом бумага не сползала с воронки, ее сверху придерживают.

Бумага отрывается как раз у верхнего наружного края воронки. Оборванные края приглаживают со всех сторон пальцами, причем, благодаря бумажным волокнам, края бумаги плотно пристаю к воронке. Такая бумажная крышка защищает содержание воронки от попадания всяких случайных примесей (особенно сверху сушильного шкафа).

С другой стороны, такая крышка держится прочно, даже при опрокидывании воронки набок, благодаря чему осадок не теряется. (См. рис. 7,б).

Покрытую воронку с осадком помещают в сушильный шкаф и сушат около 100°. Сушение при более высоких температурах (около 150°) делает бумагу хрупкой и неудобной при манипуляции с ней. Само собою разумеется, что подымать температуру шкафа до обугливания бумаги недопустимо.

Сушение продолжается в течение двух — двух с половиной часов.

Иногда много жидкости (после промывания) задерживается в устье воронки. Легким стряхиванием ее сбрасывают на пол.

Признак окончания сушения различен для кристаллических и аморфных осадков.

Высохший кристаллический осадок легко ссыпается со стенок фильтра вниз, если ввести тонкий кончик стеклянной палочки в промежуток между фильтром и стенкой воронки и нажать на фильтр. Если же осадок не ссыпается вниз в виде мелкого порошка, то продолжают сушение.

Для того, чтобы определить, высох осадок или нет, приподымают половину покрывки. Если высох, ее снимают совсем, если сушение нужно продолжать, то покрывку закрывают.

С высохшим осадком поступают так. На большое часовое стекло ставят прокаленный и взвешенный тигель. Вынутый из воронки фильтр с осадком осторожно опрокидывают над тиглем и погружают фильтр открытой стороной в тигель. Теперь осторожно нажимают на стенки фильтра, отчего большая часть осадка высыпается в тигель. Для того, чтобы сбросить в тигель и плотно приставший к фильтру осадок, не вынимая фильтра из тигля, двумя пальцами правой и левой руки сближают противоположные стенки фильтра и производят легкое трение стенок друг о друга. Но даже и при такой опе-

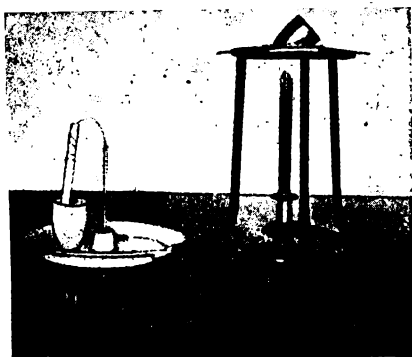


Рис. 8. Установка для прокалывания в тигле (напр., для прокалывания $BaSO_4$); слева прибор для сжигания фильтра.

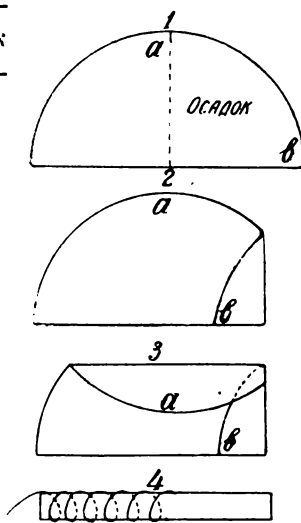


Рис. 9. Подготовка фильтра для сжигания.

рации осадок никогда совершенно не сыпается с фильтра, небольшая часть его всегда остается на фильтре. Последний со следами осадка вынимают и сжигают, а тигель закрывают часовым стеклом (или бумагой).

Чтобы сжечь такой фильтр без потери осадка, нужно поступать так. Сначала его осторожно разворачивают, так что он принимает вид, указанный на рисунке, рис. 9, 1. Затем, заворачивают острую часть фильтра, занятого осадком *б* (2); заворачивают также открытую часть фильтра *а* (3). Теперь открытые стороны фильтра заверочены, и осадок, находящийся как бы в мешочке, не может высыпаться. Окончательно сворачивают фильтр в трубку (4) и обвивают не занятую осадком часть фильтра платиновой проволокой. Так как платиновая проволока обвивает часть фильтра, свободную от осадка, то можно не опасаться, что платина может сплавиться с металлическим продуктом восстановления осадка углем фильтра.

Сжигание фильтра протекает в двух фазах — обугливание и озонение. Желательно провести, по возможности, обе фазы вне тигля, чтобы находящийся в тигле осадок соприкасался с минимумом угля.

Для этого зажженный на конце (где имеются следы осадка) фильтр держат над тиглем. Когда горение угля кончится, начинается процесс озолоения: углистый скелет постепенно сгорает (отдельными вспышками), превращаясь в золу, и, наконец, падает в тигель на осадок. Если углистый скелет вяло возоляется, к нему подносится маленькое пламя (не сильное, иначе пламя распылит золу с осадком), от которого уголь начинает тлеть.

В совершенстве озолить фильтр с осадком описанным способом почти никогда не удастся, часть угля почти всегда будет покрывать осадок. Чтобы скорее озолить уголь и предупредить восстановление осадка, на углистую часть сожженного фильтра помещают (капиллярной пипеткой) каплю — две крепкой азотной кислоты и осторожным нагреванием удаляют ее. Такую операцию повторяют несколько раз, пока не сгорит уголь, т. е. пока не перестанут появляться вспыхивающие звездочки.

Удаление азотной кислоты представляет ответственную операцию, которая редко удается у начинающего, вследствие неправильной и торопливой работы: часть осадка выскакивает из тигля; верхние стенки тигля заляпаны пятнами осадка.

Удаляя азотную кислоту, нельзя нагревать тигель снизу, а нужно начинать сверху. Теплота, медленно переходя вниз, способствует более плавному выпариванию HNO_3 . Когда пары азотной кислоты удалены, можно нагревать тигель снизу и уже более сильно.

Прежде, чем вторично прибавлять HNO_3 , нужно тигель охладить настолько, чтобы азотная кислота не разбрызгивалась (тигель можно свободно держать голыми руками).

Нужно иметь в виду, что когда прокалывают платиновый тигель, нельзя прикасаться щипцами к накаленной докрасна части тигля (если, конечно, на щипцах нет платиновых наконечников).

Описанным способом особенно можно рекомендовать прокалывание мелких, порошкообразных и пылящих при пересыпании осадков (например, $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Существует вариант описанного способа. На большое часовое стекло кладут средней величины часовое стекло и ссыпают на него осадок описанным выше образом. Часть осадка может упасть на большое часовое стекло. Если это заметят, с большого часового стекла осторожно ссыпают, при помощи кисточки, осадок на средней величины стекло и закрывают, его большим часовым стеклом. Фильтр сворачивают и сжигают, и прокалывают, как выше указано. Озоление по этому варианту происходит в отсутствии главной массы осадка, а потому и обработка азотной кислотой быстрее и легче. Но этот вариант требует большого навыка и внимания со стороны занимающегося, так как осадок с часового стекла приходится ссыпать, пользуясь кисточкой, в тигель, который ставят на большое часовое стекло. Случайно просыпавшийся мимо тигля осадок пересыпают окончательно в тигель. Описанные два варианта можно рекомендовать для прока-

ливания осадков окисей и солей тяжелых металлов, которые легко восстанавливаются углем фильтра (особенно CuO).

Второй вариант нельзя рекомендовать для прокаливания осадка $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, так как слишком мелкозернист и при пересыпании легко пылит.

Удобнее всего сжигать осадки влажными. Для этого только что промытый осадок осторожно вынимают на фильтре из воронки, заворачивают края фильтра и кладут во взвешенный тигель конусом вверх (чтобы предупредить потери от разбрызгивания).

Тигель сначала нагревают вдали от пламени (на расстоянии 15–20 см). Затем расстояние постепенно сближают. Когда фильтр высохнет, нагревают тигель до температуры, при которой фильтр вспыхивает. Когда горение фильтра прекратится, дают более сильный жар, пока не озолится фильтр. Если нужно, обрабатывают крепкой азотной кислотой (чтобы скорее закончить озоление). Этим способом, наиболее скорым, сжигаются осадки, не восстанавливающиеся углем фильтра — Al_2O_3 , SiO_2 , CaO .

При всех способах сжигания после озоления осадок прокаливают от 30 до 45 минут и более, на обыкновенной горелке или на дутье, в зависимости от осадка.

Прокаленный тигель еще горячий помещают в эксикатор и помещают в весовой комнате около весов. Через 15 минут (в случае платинового тигля) или через полчаса (в случае фарфорового тигля) тигель снова взвешивают, а потом снова прокаливают 10–15 минут. Снова охлаждают и взвешивают. Если разница в весе велика, достигает миллиграмма или 4–6 в четвертом знаке, то операцию прокаливания, охлаждения и взвешивания снова повторяют. Если же разница выражается в 0,0001—0,0002 г, то вес осадка считают постоянным, а операцию прокаливания законченной. Это и называется прокалить до постоянного веса. Вычитая из найденного веса вес тигля и вес золы фильтра, находят весовую форму, на основании которой и вычисляют процентное содержание.

Может случиться, что во время прокаливания тигель покрывается (от коптящего пламени) сажей. Ее удаляют, нагревая покрытую сажей часть тигля бесцветным скользящим пламенем, т. е. направляя его на покрытое сажей место по касательной. Боковая часть пламени, благодаря притоку достаточного количества кислорода, энергично сжигает сажу.

§ 5. Обработка осадка в тигле Гуча.

Тигель Гуча применяется, главным образом, для обработки осадков, которые разлагаются при высокой температуре (например, AgCl). Готовят тигель Гуча следующим образом.

На ситчатое дно тигля накладывают плотным рядом длиноволокнистый асбест. Когда все дно будет закрыто, накладывают другой слой в направлении, перпендикулярном первому.

Теперь кладут в пробирку мелковолоконный асбест величиной с орех, наливают около $\frac{3}{4}$ пробирки воды и сильно взбалтывают. Через короткое время крупные и тяжелые волокна садятся на дно, а мелкий асбест остается во взмученном состоянии. Этим взмученным асбестом и заливают дно тигля, который помещается в отверстие Эрленмейеровской колбы или, что хуже, на фарфоровый треугольник (см. рис. 10).

Взмученный асбест сливают не на самое дно тигля, так как находящийся на дне двойной слой асбеста от действия падающей жидкости может разойтись в стороны и обнажить дно тигля. Поэтому взмученный асбест направляют по палочке на нижнюю часть стенки тигля. Ударившись о стенку, жидкость плавно стекает на дно и равномерно его заливает. После нескольких наполнений и окончательного стекания жидкости дно тигля кажется совершенно ровным, рядов верхнего слоя крупноволокнистого слоя асбеста уже не видно. Теперь наполнение взмученным мелковолоконным асбестом прекращают и начинают промывать водой полученный асбестовый слой. Промывание имеет целью удаление из пор асбестового слоя мельчайших волокон асбеста, которые по своей малости не могут задерживаться в порах асбестового слоя, а потому при фильтровании и промывании осадка они переходят в фильтрат, обуславливая уменьшение веса тигля.

Промывание водой производят также, как и наполнение взмученного асбеста, т. е. направляя воду палочкой на стенки тигля. Промывание водой продолжают до тех пор, пока в фильтрате, собранном в пробирке, в объеме одного тигля, не исчезнет опалесценция от взмученных тончайших волокон асбеста.

В окончательном виде фильтрующий асбестовый слой имеет толщину в 2—3 мм и ровную поверхность.

Таким образом приготовленный тигель нужно высушить при 130° до постоянного веса. Чтобы скорее происходило высушивание, сначала удаляют воду, скопившуюся в отверстиях дна тигля. Для этого из клочков фильтровальной бумаги готовят стопку и на нее нажимают дном тигля до тех пор, пока бумага не перестанет впитывать в себя влагу.

Теперь ставят тигель в сушильный шкаф на подстилку из фильтровальной бумаги. Сверху тигель закрывают колпаком из фильтровальной бумаги, который, не препятствуя испарению воды, предохраняет тигель от попадания в него всяких примесей.

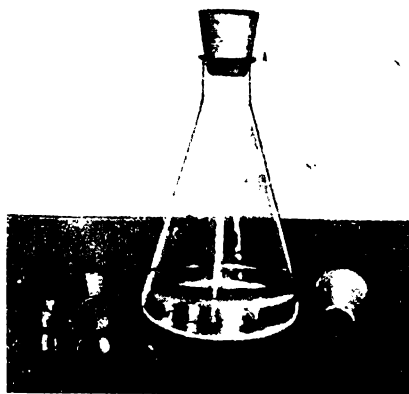


Рис. 10. Установка для фильтрования в тигле Гуча. Справа—фарфоровый тигель Гуча. Слева—платиновый тигель с сетчатым дном а рядом с ним платиновый колпачек для покрытия дна тигля во время прокаливания.

Случайные кратковременные отклонения температуры на 10° вверх и вниз от 130° не имеют практического значения.

Постоянный вес тигля достигается через 2—2 $\frac{1}{2}$ часа сушения. Когда достигнут постоянный вес тигля, через него фильтруют и промывают осадок AgCl таким же способом, какой указан для промывания водой. Промытый осадок также сушат, как указано выше (т. е., применяя сначала фильтровальную бумагу).

В одном и том же тигле можно фильтровать и промывать десятки осадков. Когда их накопится достаточно много и становится затруднительным пользование тиглем, стопку осадков, как раз до асбестового слоя, вынимают, асбестовый слой промывают разбавленным аммиаком, потом горячей водой и сушат до постоянного веса.

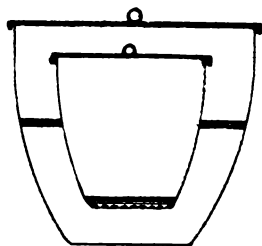


Рис. 11.

Не только AgCl можно фильтровать в тигле Гуча, но другие осадки (например, BaSO_4 , PbSO_4 и др.). Особенно целесообразно фильтровать через тигель Гуча такие осадки, которые после восстановления углем фильтра трудно или даже невозможно привести к первоначальному виду (например, BaCrO_4). Конечно, такие осадки, как

BaSO_4 или PbSO_4 недостаточно сушить до постоянного веса, их нужно прокаливать. Во избежание восстановления осадков (действием восстановительных газов через ситчатое дно) тигли Гуча прокалывают, помещая его на асбестовом кольце в большом фарфоровом тигле (см. рис. 11). Пламенем нагревают, конечно, наружный тигель. Прокаливание ведут до постоянного веса. Кроме фарфоровых тиглей, существуют платиновые тигли с ситчатым дном (Neubauer'a). В них работать еще удобнее.

Обычно готовят тигель Гуча, применяя ситчатую пластинку, которую накладывают на асбестовый слой, а сверху покрывают еще слоем тонковолокнистого асбеста. Кроме того, фильтрование производят при помощи сосалки под уменьшенным давлением.

Как показал опыт, то и другое является излишним усложнением. Кроме того, оба эти усложнения, утолщая и уплотняя фильтрующий слой, служат причиной более замедленного фильтрования. Во всяком случае, тигли Гуча, приготовленные по вышеописанному способу, применялись в течение 15 лет как при исследовательских работах, так и в студенческой лаборатории К. П. И. и показали полную пригодность как с точки зрения чистоты фильтрата, так и скорости фильтрования. Приготовление же их менее сложное, чем общепринятое.

§ 6. Выпаривание жидкостей.

Выпаривание лучше всего производить на водяной бане, рис. 12 и 2, В. Фарфоровую посуду можно ставить непосредственно на медные кольца бани. Платиновую же посуду, особенно взвешенную,

можно ставить на медные кольца, предварительно обвивши медное кольцо в 3—4 местах полосками фильтровальной бумаги.

Полоски бумаги приходится подкладывать и под фарфоровые тигли, если при сильно кипящей воде пары с трудом проходят через щели между кольцами.

Можно быстро выпаривать жидкость, пользуясь следующими приспособлениями (принцип воздушной бани).

На асбестовую сетку кладут фарфоровый треугольник, а на него еще сетку. На вторую сетку ставят стакан или чашу с раствором, рис. 12. Нижнюю сетку нагревают пламенем горелки, регулируя величину пламени таким образом, чтобы жидкость не кипела.

Еще быстрее можно испарять жидкость (до 100 куб см в час), если установку изменить так. Металлические концы треугольника сгибают под большим или меньшим углом у самого треугольника или ближе к концу проволоки и ставят на сетку (в этом случае треугольник имеет паукообразный вид, см. рис. 1). На треугольник ставят чашу или стакан с раствором. Высоту ножек треугольника можно так регулировать, что при нагревании нижней сетки самым сильным пламенем жидкость, сильно испаряясь, не кипит.

Чтобы предохранить испаряемые жидкости от попадания в них пыли, их покрывают сверху на некотором расстоянии или предохранительной воронкой, или часовым стеклом (или стеклянной пластишкой).

Жидкости, содержащие кислоты и аммиак, нельзя выпаривать на лабораторном столе; для этого нужно пользоваться вытяжными шкафами.

§ 7. Вешивание.

Аналитические весы (рис. 13) представляют наиболее ценный инструмент научного исследования, преследующего количественную оценку исследуемых явлений.

Без точных весов немыслима лаборатория количественного анализа, следовательно, и заводская лаборатория, занимающаяся химико-аналитическим контролем производства. Отсюда понятна необходимость бережного обращения с весами и соблюдения всех излагаемых ниже правил предосторожности, которую нужно соблюдать во время взвешивания.

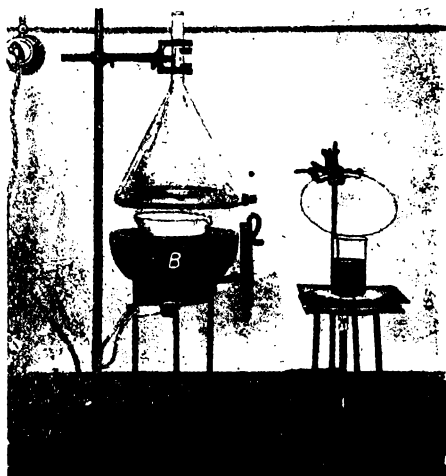


Рис. 12. Выпаривание на водной бане (с электрическим обогревом) и на двойной сетке с прокладкой из треугольника, у которого проволочные концы согнуты под прямым углом.

Начинающему, впервые приступающему к взвешиванию на аналитических весах, нужно иметь в виду следующее.

Через середину коромысла, в нижней его части и перпендикулярно к нему, вделана призма (агатовая или стальная), обращенная ребром вниз. В верхнем сечении колонки, поддерживающей коромысло, вделана пластинка (агатовая или стальная), тщательно отполированная.

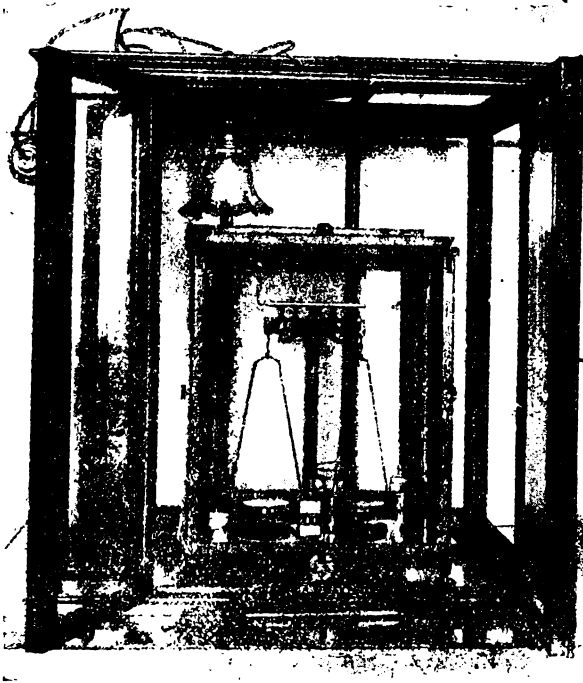


Рис. 13.

Во время взвешивания коромысло опирается ребром призмы на полированную поверхность. Чем острее ребро призмы, чем полированнее поверхность пластинки, тем легче, тем «чувствительнее» происходит колебание коромысла. От продолжительного употребления весов притупляется ребро призмы и нарушается полировка пластинки. Вследствие этого, весы теряют свою отзывчивость на малейшие нагрузки, весы становятся мало чувствительными. Особенно быстро происходит изнашивание ребра призмы, если на чашки весов накладывать груз в то

время, когда ребро призмы лежит на площадке.

Чтобы предупредить бесполезное изнашивание трущихся частей весов в то время, когда взвешивания не производят, весы снабжены особым вилкообразным приспособлением, которое называется арретиром. Последний, благодаря простому механизму, можно приподнимать и опускать. Приподнятый арретир своей вилкой приподнимает вверх коромысло вместе с призмой над пластинкой. В это время коромысло не может качаться и, очевидно, в это время мы, не опасаясь за целостность весов, можем накладывать на чашки весов груз. При опущенном арретире ребро призмы ложится на полированную пластинку и коромысло получает возможность колебаться.

О движении вверх и вниз частей коромысла судят по движению вправо и влево стрелки, спускающейся вниз из центра коромысла. Опускание вниз правой части коромысла перемещает стрелку влево и, наоборот, движение стрелки вправо указывает на опускание левой части коромысла.

Аналитические весы должны реагировать опусканием коромысла вверх или вниз или колебанием стрелки вправо и влево на весьма малые нагрузки, достигающие до десятых долей миллиграмма или десятичных долей грамма. Хорошие аналитические весы должны взвешивать до 0,0001 грамма.

Для точного отсчета колебаний стрелки внизу колонки прикреплена шкала с нанесенными на ней двадцатью делениями. Нулевое и каждое пятое деление обозначено более длинными линиями, остальные деления более короткими линиями. Расстояние между двумя черточками представляет целое деление, но для учета нагрузок, отвечающих десятым долям миллиграмма, приходится отсчитывать десятые доли деления. Последние отсчитываются на глаз. Нужно уметь производить отсчеты быстро в тот момент, когда стрелка, двигаясь над делениями, на момент останавливается в своем крайнем (слева или справа) положении. Деление 0,5, отвечающее положению стрелки как раз по середине между двумя черточками, легко отсчитывается, отсчет же остальных десятых долей деления для начинающего представляет немалое затруднение. Поэтому, начинающему можно рекомендовать преодолеть это затруднение с самого же начала путем упражнения.

Отсчитывая деления, нужно неподвижно фиксировать голову и при том всегда в одном и том же пункте относительно весов. Это видно хотя бы из того, что при рассматривании неподвижной стрелки один раз слева, а другой раз справа, она отметит на шкале различные места, следовательно, и отсчет будет различный.

Отсюда понятно, что неправильно поступают те, кто наклоняют голову в сторону движущейся стрелки.

Для того, чтобы стрелка начала колебаться, нужно опустить арретир поворотом диска, который находится в нижней передней части весов. Поворачивать диск вначале нужно очень медленно, пока опускающаяся стрелка не получит еще заметного движения, признак, что призма легла своим ребром на полированную площадку. После этого диск можно вращать (в ту же сторону) более быстро и до отказа.

Нужно заботиться о том, чтобы стрелка всегда колебалась около среднего (десятого) деления, по возможности, не выходя за пределы пятого и пятнадцатого. Это достигается осторожным опусканием арретира.

После сделанных выше предварительных замечаний перейдем к технике взвешивания.

В обыденной жизни перед взвешиванием уравнивают чашки весов, что отмечается положением стрелки против какой-нибудь метки, означающей среднее положение. Теперь на одну чашку весов кладут предмет, а на другую — разновески (гирьки) до тех пор, пока стрелка весов не станет против метки.

При взвешивании на аналитических весах также определяют «метку», т. е. деление шкалы, против которого останавливается стрелка

в состоянии равновесия. Затем уравнивают взвешиваемый предмет разновесками до тех пор, пока стрелка не остановится недалеко (справа или слева) от первого деления. Добиться того, чтобы стрелка при взвешивании предмета, заняла совершенно тождественное положение с первым почти никогда не удается¹. Поэтому при взвешивании на аналитических весах всегда существует разница между вторым и первым положением стрелки. В виду этого при взвешивании на аналитических весах существует новый момент, имеющий целью пере-числить разницу в делениях на вес. Этот вес обычно выражается в десятых долях миллиграмма.

Таким образом, взвешивание на аналитических весах протекает в трех фазах, которые последовательно и будут ниже описаны.

Первая фаза. Определение нулевой точки ненагруженных весов. Под этим разумеется то деление шкалы, против которого остановилась бы стрелка после продолжительного качания. В действительности никогда не ожидают полной остановки стрелки, так как качание ее слишком продолжительно, но стараются путем вычисления определить, на каком делении остановилась бы стрелка, будучи предоставлена самой себе. Не трудно понять, что таким делением будет среднее арифметическое из двух (слева и справа) положений стрелки.

Практически определение нулевой точки ненагруженных весов производят следующим образом.

Осторожно опускают арретир, причем стрелка весов начинает колебаться. Первое колебание, как случайное, не отсчитывается. Отсчитывание начинают со второго колебания. Первое колебание стрелки, в зависимости от обстоятельств, может произойти вправо или влево, а потому отсчет приходится начинать слева или справа. Обычно производят (и записывают) нечетное число отсчетов и именно три (или даже пять), причем два отсчета (беря потом среднее из них) с одной стороны от среднего (десятого) деления, и один — с другой стороны. После этого арретир поднимают. Таким образом, мы узнаем два деления шкалы, которые при данном состоянии весов отмечены стрелкой с двух сторон от среднего деления. Среднее из этих двух делений и дает нам нулевую точку (e_1) ненагруженных весов.

Результаты отсчетов и вычисление записываем в тетради следующим образом:

Слева	Справа	
7,1		
7,3		
7,2	11,6	$e_1 = \frac{7,2 + 11,6}{2} = 9,4$
или:		
	12,2	
8,0	12,1	$e_1 = \frac{8 + 12,2}{2} = 10,1$
	12,1	

¹ Кроме тех случаев, когда, не жалея затраты времени, сознательно к этому стремятся.

Вторая фаза: Определение нулевой точки нагруженных весов.

Если вес взвешиваемого предмета (например, часового стекла) нам, совершенно неизвестен, то нужно определить его приблизительный вес на весах технических, что происходит значительно быстрее, чем на весах аналитических. Допустим на технических весах предмет весит 8,3 г.

Теперь взвешиваемый предмет, скажем, часовое стекло, кладут на левую чашку весов, а на правую кладут разновески, указывающие тот вес, какой найден на весах технических, т. е. 8,3 г. Осторожно опускаем арретир. Допустим, что стрелка стремительно перемещается справа налево. Это значит, что разновески слишком перетягивают. Подымаем арретир. Пинцетом снимаем 0,1 г и снова опускаем арретир. Снова стрелка перемещается справа налево, но совсем медленно. Значит, разновески 8,2 г, лежащие на правой чашке весов только немного тяжелее часового стекла. Подымаем арретир. Снимаем 0,2 г и на их место кладем 0,1 и 0,05 г. При опускании арретира стрелка, хотя и медленно, но перемещается уже слева направо. Значит, стекло тяжелее разновесок. Поднявши арретир, кладем на правую чашку 0,01 г. После опускания арретира замечаем, что колебания не выходят за пределы шкалы, перемещаясь больше вправо. Это значит, что к разновескам нужно прибавить еще очень небольшой груз в количестве нескольких миллиграммов.



Рис. 14.

Для миллиграммов нагрузок служит рейтер или гусар. Последний представляет алюминиевую (или платиновую) проволоку, в середине скрученную в колечко. Недалеко от него проволока сгибается с двух сторон почти под прямым углом в одной плоскости с колечком. Получается фигура на двух ножках (см. рис. 14), благодаря которым рейтер легко надевать на коромысло и передвигать по нем. На коромысле имеются деления — целые (более длинные черточки) и десятые (более короткие черточки). Положение рейтера на каком-либо целом делении коромысла означает соответствующее число миллиграммов. Так, если посредством особого приспособления, находящегося над коромыслом, положим рейтер на четвертое деление, то это будет равносильно тому, что мы положим на правую чашку весов четыре миллиграмма. Идеально точно мы не можем положить рейтер на то или другое деление. Это зависит или от того, что колечко неровно ложится на коромысло, или рейтер перевешивается на ту или другую сторону и т. д. Но эта ошибка по отношению к целому делению представляет небольшой процент, по отношению же к десятым долям процентная ошибка может оказаться недопустимой. Поэтому определение десятых долей миллиграмма лучше всего производить путем вычисления, а не пользоваться для этого десятыми долями коромысла.

Допустим, положивши рейтер на четвертое деление и опустивши арретир, мы замечаем, что стрелка колеблется между пятым и пятнадцатым делением. Значит, мы достигли приблизительного

(а может быть и точного) равновесия. Теперь плотно прикрываем дверки весов, осторожным опусканием и подыманием арретира приостанавливаем колебание чаш и, когда последние перестанут колебаться, полностью опускаем арретир. Производим отсчет и определяем нулевую точку нагруженных весов (e_2).

При этом может быть два случая.

В первом, очень редком, хотя приятном для аналитика случае $e_2 = e_1$, т. е. в данном случае $e_2 = 9,4$. Такое совпадение e_2 с e_1 означает, что взвешивание закончено и что стекло весит $8 + 0,1 + 0,05 + + 0,1 + 0,004$ (рейтер) — $8,1640$ г.

Но обычно e_2 не совпадает с e_1 , причем e_2 может быть или больше, или меньше e_1 , что видно из ниже приводимых двух вариантов записей:

Первый вариант	Слева	Справа	
		11,3	$e_2 = \frac{6,5 + 11,2}{2} = 8,85$ (в круглых числах 8,9)
$R = 4$	6,5	11,1	
		11,2	
Второй вариант		11,8	$e_2 = \frac{9,3 + 11,7}{2} = 11,5$
	9,3	11,6	
		11,7	

В обоих вариантах e_2 оказалось близким к e_1 , но не совпадает с ним. Значит, между e_2 и e_1 будет существовать какая-то разница в делениях, какую придется пересчитать на десятые доли миллиграмма.

Но в первом варианте e_2 меньше e_1 , а потому разница $e_2 - e_1$ окажется отрицательной: $8,9 - 9,4 = -0,5$.

Второй вариант дает разницу положительную: $11,5 - 9,4 = 2,1$.

Найденную разницу в делениях: $-0,5$ (первый вариант) или $2,1$ (второй вариант) нужно выразить в десятых долях миллиграмма и соответственно изменить найденный ранее вес — $8,1640$ г. Это составляет задачу третьей фазы взвешивания.

Третья фаза. Чтобы определить, какому числу десятых миллиграмма отвечает $-0,5$ и $2,1$ делений, т. е. разница $e_2 - e_1$, поступают так.

Перемещают рейтер вправо или влево на одно деление, что отвечает перегрузке или недогрузке в один миллиграмм, опускают арретир, отсчитывают и определяют положение равновесия при новом положении рейтера. Разница между последним и предшествующим положением равновесия дает число делений, которое отвечает нагрузке в один миллиграмм.

Число делений, на которое изменяется положение равновесия при изменении нагрузки в один миллиграмм, называется чувствительностью весов.

Чем чувствительнее весы, тем на большее число делений отклоняется стрелка от предшествующего положения равновесия при нагрузке в один миллиграмм.

Допустим, что при передвижении рейтера (вправо или влево) на одно деление (на коромысле) новое положение равновесия изменилось на a делений (на шкале). Тогда можно составить пропорцию: a делений отвечает одному миллиграмму, спрашивается, сколько миллиграммам отвечает $-0,5$ (или $2,1$) делений?

$$\begin{array}{l} a \text{ делений} - 1 \text{ мг} \quad x = \frac{-0,5 \cdot 1}{a} \\ -0,5 \quad \text{»} \quad \quad \quad x \\ a \text{ делений} - 1 \text{ мг} \quad x = \frac{2,1 \cdot 1}{a} \\ 2,1 \quad \text{»} \quad \quad \quad x \end{array}$$

В данном случае a есть чувствительность; $-0,5$ и $2,1$ представляют $e_2 - e_1$. Таким образом, выводим правило: для выражения числа делений в миллиграммах разницу $e_2 - e_1$ делим на чувствительность.

Спрашивается, в какую сторону нужно передвигать рейтер, чтобы изменить нагрузку в один миллиграмм?

По существу, можно передвигать и вправо, и влево, но практически выгоднее передвигать в ту сторону, чтобы новое положение равновесия стрелки сдвигалось к центру. Ибо ясно, что если положение равновесия сдвинуто от средней линии в сторону, например, влево, а перемещением рейтера по коромыслу мы переместим новое положение равновесия также влево, то колебания стрелки выйдут за пятое деление, чуть не выходя за пределы шкалы.

Чтобы перемещением рейтера положение равновесия сдвигалось к центру, нужно придерживаться следующего правила: передвигать рейтер в ту сторону по коромыслу, в которую смещено положение равновесия относительно среднего (десятого) деления шкалы.

Для пояснения сказанного продолжим описание взвешивания, приняв во внимание оба упомянутые выше варианта.

Согласно первому варианту, $e_2 = 8,9$. Значит, положение равновесия нагруженных весов по сравнению с таковым же ненагруженных весов ($e_1 = 9,4$) сдвинулось влево. А если так, то перемещаем рейтер также влево, т. е. с четвертого деления на третье. Чтобы не забыть, с какого деления (со второго или четвертого) перемещен рейтер, запишем: $R = 4$. Опускаем арретир, производим отсчет колебаний стрелки и записываем:

$$10,5 \quad \frac{12,6}{12,4} \quad e_3 = \frac{10,5 + 12,5}{2} = 11,5$$

Отсюда чувствительность $a = e_3 - e_2 = 11,5 - 8,9 = 2,6$.

Далее находим:

$$x = \frac{e_2 - e_1}{a} = \frac{8,9 - 9,4}{2,6} = \frac{-0,5}{2,2} = -0,2 \text{ мг}$$

(в круглых числах).

Таким образом, точный вес часового стекла будет равен $8,1640 - 0,0002 = 8,1638 \text{ г}$.

По другому варианту, $e_2 = 11,5$. Положение равновесия сдвинулось вправо, значит, рейтер передвигаем также вправо, на пятое деление. Опускаем арретир и производим отсчет колебаний.

$$e_3 = \frac{6,9 + 10,9}{2} = 8,9$$

$$a = e_2 - e_3 = 11,5 - 8,9 = 2,6$$

$$x = \frac{e_2 - e_1}{a} = (11,5 - 9,4) : 2,6 = 2,1 : 2,6 = 0,8 \text{ мг}$$

Таким образом, по другому варианту точный вес стекла будет равен $8,1640 + 0,0008 = 8,1648 \text{ г}$.

В случае первого варианта чувствительность (a) определялась, как разность $e_3 - e_2$; в случае же второго варианта, — как разность $e_2 - e_3$. Это объясняется тем, что чувствительность, по самому смыслу, есть величина положительная, а потому для нахождения ее нужно из большей величины вычитать меньшую. Но всегда из e_2 вычитают e_1 , вследствие чего, в зависимости от соотношения величин, разность может быть и положительной, и отрицательной, а потому и частное от деления разности на чувствительность может быть также положительным или отрицательным. В первом случае мы прибавляем найденное количество десятых миллиграммов к общему весу, во втором случае — отнимаем.

Суммируя все сказанное, мы можем так записать процесс взвешивания (для случая первого варианта):

$e_1 = 9,4$	$e_2 = 8,9$	$e_3 = 11,5$						
7,1 11,6	11,3	12,6						
7,3	6,5 11,1	10,5 12,4						
<hr style="width: 50%; margin: 0;"/>	11,2	<hr style="width: 50%; margin: 0;"/>						
7,2		12,3						
(7,2 + 11,6) : 2 = 9,4	(6,5 + 11,2) : 2 = 8,9	(10,5 + 12,3) : 2 = 11,5						
$a = e_3 - e_2 = 11,5 - 8,9 = 2,6$								
$x = \frac{e_2 - e_1}{a} = \frac{-0,5}{2,6} = -0,2$								
<table style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: right; padding-right: 10px;">8,1640 г</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: right; padding-right: 10px;">—</td> <td style="text-align: center; padding: 0 10px;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right; padding-right: 10px;">8,1638 г</td> <td></td> </tr> </table>			8,1640 г		—	2	8,1638 г	
8,1640 г								
—	2							
8,1638 г								

Для определения веса сыпучих тел на правую чашку весов кладут разновески, а на левой (на часовом стекле или в ампулке) — находят

вес сыпучего тела, прибавляя или отбирая его (роговой и фарфоровой ложечкой) небольшими количествами. И в данном случае целесообразно предварительно найти приблизительный вес на технических весах.

При пользовании разновесками нужно иметь в виду следующее.

В ящике имеются разновески следующих наименований: в 100 г 50 г, 20 г, две разновески по 10 г, 5 г, 2 г, три — по 1 г; мелкие разновески: 0,5 г, 0,2 г, две — по 0,1 г, 0,05 г, 0,02 г; две — по 0,01 г.

Разновески одинакового наименования (по 1 г или по 0,1 г), вследствие различной изношенности, вообще говоря, не бывают идеально равными. Поэтому, если мы для взвешивания тигля взяли однограммовую разновеску слева, а для взвешивания тигля с осадком — другую однограммовую разновеску, например, справа или из середины, то, очевидно, мы произведем ошибку при взвешивании. Поэтому нужно пользоваться одинаковыми разновесками, имеющими одинаковое наименование. Если приходится менять их по две (а однограммовые все три), то нужно класть их на чашку весов в том порядке, в каком они находятся в ящике, и обратно класть разновески в их прежние гнезда. Еще лучше отмечать их какими-либо штрихами.



Рис. 15.

§ 8. Правила, соблюдаемые во время взвешивания.

Принимая во внимание свойства весов, как очень чувствительного инструмента, необходимо при взвешивании соблюдать нижеследующие правила:

1. Во время взвешивания абсолютно недопустимо курение; курить вообще нельзя в весовой комнате.

2. Нельзя допускать, чтобы на весы падали прямые солнечные лучи: различные части коромысла нагреваются различно, точное взвешивание делается невозможным.

3. Во время взвешивания, т. е. во время отсчетов колебаний стрелки, дверки весового ящика должны быть плотно закрыты.

4. Положение равновесия ненагруженных весов (e_1) нужно определять перед каждым взвешиванием, ибо оно постоянно меняется от самых разнообразных причин, особенно когда на одних весах взвешивают несколько человек.

5. Взвешиваемый предмет нужно класть на левую чашку весов, а разновески на правую.

6. Разновески нужно брать только пинцетом, находящимся в ящике с разновесками. Абсолютно недопустимо брать разновески пальцами.

7. Разновески нужно класть в центральной части чашки с таким расчетом, чтобы чашка не перекашивалась в ту или другую сторону. Если, например, наложить разновески на правый край чашки, то последняя упрется в колонку и при опускании арретира не будут наблюдаться колебания стрелки.

8. Во время отсчета колебаний стрелки чашки весов не должны колебаться. Колебание приостанавливают легким небольшим опусканием и подниманием арретира.

9. Нельзя взвешивать предметы в нагретом состоянии. Все нагретые предметы легче охлажденных, так как во время охлаждения на поверхности предмета осаждаются водяные пары. Кроме того, вокруг нагретого предмета создаются воздушные токи, препятствующие точному взвешиванию. Поэтому перед взвешиванием предметы помещают в эксикаторы, а последние ставят в весовой комнате около весов, чтобы предметы приняли температуру весовой комнаты.

10. Нельзя взвешивать вещество, подлежащее анализу непосредственно на чашке весов, а — на часовом стекле или в ампулке и т. д. От непосредственного соприкосновения с веществом, чашки весов портятся. С чашки весов невозможно точно перенести в стакан, где будет производиться осаждение, все мелкие крупинки вещества. С часового стекла или из ампулки крупинки можно смахнуть кисточкой или сполоснуть водой.

Нельзя взвешивать и на бумаге: она гигроскопична; с нее трудно также количественно перенести крупинки вещества в стакан.

На бумаге допустимо взвешивание только на технических весах, когда не требуется большой точности при взвешивании. Но на бумаге нельзя взвешивать гигроскопических веществ (расплывающихся в воздухе).

11. Перед взвешиванием нельзя брать посуду голыми пальцами: на посуде остаются жировые пятна от пальцев; кроме того, посуда слегка нагревается от прикосновения голыми пальцами.

12. Часовые стекла, тигли, ампулки должны быть взвешены с самого начала; их вес должен быть записан на отдельной странице. Но перед каждым взвешиванием на них (или в них) анализируемого вещества вес их нужно проверить.

13. Чувствительность весов нужно определять перед каждым взвешиванием, особенно, когда на одних весах взвешивают несколько человек.

Чувствительность изменяется с величиной нагрузки: чем больше нагрузка, тем меньше чувствительность. Можно определить чувствительность для различных нагрузок (в 50 г, 4 г и т. д.), составить кривую и ею пользоваться при взвешивании.

14. Абсолютно недопустимо накладывать на чашки весов (или снимать с них) какой-либо груз в то время как арретир опущен: чашки приходят в сильное колебательное движение и даже срываются с подвесов.

Всякий раз, когда что-либо кладут на чашку весов (или снимают с нее), нужно арретир поднимать.

Само собою разумеется, что по окончании взвешивания нужно арретир поднимать.

15. Ящик с разновесками может быть открытым только во время переноса разновесок. Все остальное время нужно держать ящик закрытым, так как разновески пылятся.

16. После взвешивания все крупинки, какие случайно упали на мраморную доску весов, нужно смахнуть кисточкой.

17. Чашки весов нужно держать в абсолютной чистоте.

18. После взвешивания нельзя оставлять рейтер на коромысле. Его нужно приподымать посредством приспособления, находящегося над коромыслом.



МЕТОДИКА.

1. АНАЛИЗ ОПРЕДЕЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

§ 1. Общие положения весового анализа.

Поскольку почти ни один осадок не удовлетворяет всем требованиям, которые предъявляет весовой анализ, необходимо создать такую методику, при выполнении которой можно получать правильные результаты. При построении этой методики нужно опираться на общие свойства осадков.

С практической точки зрения все осадки, при всем их индивидуальном различии, можно разделить на две большие группы: кристаллические и аморфные. Каждая из них характеризуется свойствами, по некоторым признакам резко отличающимися их друг от друга и обуславливающими различную методику получения осадка. Вот почему ниже будут приведены общие положения, касающиеся как кристаллических, так и аморфных осадков.

Положения названы общими потому, что они пытаются установить методику, единую для всех кристаллических осадков, и для всех аморфных. При этом нужно иметь в виду, что развиваемые ниже общие положения касаются определенных соединений, состав которых определяется стехиометрическими законами, позволяющими по количеству одной составной части вычислить количество всех остальных составных частей¹.

Для неопределенных же соединений, как будет видно из дальнейшего, общие положения не применимы.

Общие положения будут излагаться в той последовательности, в которой выполняется методика качественного анализа. Разница будет заключаться в том, что подлежащие анализу количества вещества в качественном анализе берут на глаз или, в лучшем случае, приблизительно (на технических весах), в количественном анализе количество вещества, подлежащее анализу, отвешивают точно на аналитических весах с точностью до четвертого десятичного знака. Отвешенное количество принято называть навеской.

¹ Так, если в A г медного купороса мы нашли a ‰ меди, то мы можем вычислить процентное содержание и серы, и кислорода, и воды. В рудах, силикатах, сплавах мы этого сделать не можем, а потому их нужно назвать неопределенными соединениями.

Таким образом, общие положения весового анализа должны ответить на следующий ряд вопросов: какая в различных случаях должна быть взята навеска; в каком объеме растворителя (главным образом, воды) ее нужно растворить; какое количество осадителя нужно взять для осаждения осадка; в каком объеме растворителя нужно растворить осадитель; какова должна быть техника осаждения; через сколько времени после осаждения можно фильтровать осадок; какой промывной жидкостью нужно промывать осадок; каковы манипуляции, посредством которых осадок переводится в весовую форму.

Все указанные моменты для кристаллических и аморфных осадков характеризуются, вообще говоря, различно, а потому ниже они будут формулироваться отдельно для тех и для других.

1. Навеска.

Для обоих видов осадков величина навески рассчитывается на основании старинного правила, что осадок должен быть не особенно велик и не слишком мал, так как в первом случае будут слишком резко выражены явления сопряженного осаждения, и много затрачивается времени на отмывание примесей, в частности осадителя; во втором же случае трудно манипулировать с осадком и даже небольшие абсолютные потери дают большую процентную ошибку.

С другой стороны, осадок должен быть такой величины, чтобы его легко можно было промывать, когда он находится на фильтре.

Очевидно, даже удовлетворяя этому требованию, осадок может быть больше или меньше по объему в зависимости от величины фильтра. Условимся за нормальный размер фильтра считать такой, чтобы для получения легко и удобно промываемого осадка взвешивание соответствующей навески могло производиться с ошибкой не больше 0,1%.

Для пояснения сказанного возьмем пример. Допустим, что мы взяли весьма маленький, например, в 3 см диаметром фильтр. Очевидно, что осадок легко и удобно на нем промываемый, а равно и соответствующая навеска будут малы. Допустим, что для получения такого осадка придется взять навеску в 0,0100 г. Но в таком случае, даже взвешивая с точностью до 0,0001 г, мы делаем ошибку при взвешивании в 1%, что недопустимо.

Если навеску, условно нами принятую за нормальную, растворить и подходящим осадителем осадить, то полученный объем осадка будет таков, что для его фильтрования и промывания будет наиболее подходящим фильтр диаметром в 9 см, так как при такой величине фильтра отношение между объемом, занимаемым осадком, и объемом на фильтре, не занятым осадком, является наиболее удобным для всех манипуляций с осадком.

При большей величине фильтра слишком много тратится промывной жидкости на промывание свободной части фильтра, а меньшая величина фильтра создает неудобство для манипуляций с осадком.

Опыт указывает, что фильтр диаметром в 9 см является наиболее подходящим для осадка, получающегося из нормальной навески.

Как и можно ожидать, величина навески для кристаллических и аморфных осадков различна. А, именно:

осадки кристаллические

Для кристаллических осадков навеску нужно рассчитывать такую, чтобы при ее растворении получился децинормальный раствор в 100 куб см.

Различие в характере кристаллических и аморфных осадков обуславливает разницу и в ряде условий их получения и обработки. А, именно:

2. Объем растворителя.

Осадки кристаллические

В случае кристаллических осадков рассчитанную навеску растворяют приблизительно в 100 куб см.

осадки аморфные

В случае аморфных осадков, в виду их большой величины, навеску рассчитывают такую, чтобы при растворении ее получился 0,05 ($1/20$) нормальный раствор в 100 куб см.

Осадки аморфные

В случае аморфных осадков рассчитанную навеску растворяют лишь в 10 куб см.

3. Количество осадителя.

Количество осадителя берется и для кристаллических, и для аморфных осадков в 1,5 раз больше против рассчитанного по уравнению реакции. Применяемый при этом избыток осадителя оказывается достаточным во всех случаях, чтобы сделать осадок минимально растворимым. Вспомним, что растворимость осадка понижается действием одноименного иона, а у осадителя есть всегда ион общий с одним из ионов осадка.

С другой стороны, применяемый во всех случаях избыток не является слишком большим, и легко отмывается.

4. Объем растворителя для осадителя.

Для случая кристаллических осадков осадитель растворяется в 50 куб см.

Для случая аморфных осадков осадитель растворяется в 5 куб см.

Примечание: После осаждения аморфного осадка получается объем в 15 куб см, который потом разводится до того же конечного объема, какой получается в случаях кристаллического осадка, т. е. до 150 куб см.

5. Способ осаждения.

За весьма немногими исключениями, осаждение как кристаллических, так и аморфных осадков производится из горячих растворов, причем:

в случае кристаллических осадков осаждение производится медленно, по каплям, при энергичном помешивании стеклянной палочкой. Осаждение кристаллических осадков производится в пределах 20—30 мин.

в случае аморфного осадка осаждение ведут сравнительно быстро (не более одной минуты) и прежде, чем разбавить водой, весьма тщательно перемешивают.

6. Продолжительность отстаивания осадков.

Для всех случаев можно высказать следующее общее правило: осадок нужно фильтровать после того, как он целиком осядет на дно, а жидкость над ним делается совершенно прозрачной. Причем:

для случая кристаллических осадков отстаивание происходит в пределах 45 мин - 1 $\frac{1}{2}$ часа.

для случая аморфных осадков отстаивание происходит через 5 минут и скорее.

7. Фильтрация и промывание.

Способ фильтрации подробно описан в технике весового анализа, что же касается промывания, то тут нужно придерживаться следующего общего правила. Промывание нужно вести промывной жидкостью, в которой растворен электролит, имеющий ион общий с одним из ионов осадка и легко улетучивающийся, т. е. не оставляющий плотного (весомого) остатка после прокаливания. Промывание ведут до полного удаления осадителя, о чем судят при помощи поверочной реакции и руководствуясь формулой Бунзена:

$$p_n = ax_n = \left(\frac{a}{a+m} \right)^n x_0 a.$$

Сушение, сжигание фильтра и прокаливание осадков подробно описано в технике весового анализа.

Замечания к § 1.

1. **Навеска.** Навеску нужно взвешивать на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, но нет необходимости брать навеску точно той величины, какая рассчитана на основании общих положений. Так, если мы рассчитали, что для получения кристаллического осадка нужно взять навеску 0,5135 г, то нет необходимости отвешивать, сохраняя все четыре знака. Удерживая первый и второй десятичные знаки неизменными, можно допускать отклонения в третьем и четвертом знаке в ту или другую сторону. Так, в данном случае можно

отвесить 0,5159 г или 0,5118 г (но непременно нужно взвешивать навеску с точностью до четвертого десятичного знака).

Конечно, теоретически рассчитанную (по уравнению реакции), хотя это и утомительно, очень выгодно брать, так как это дает возможность предсказать с точностью до четвертого десятичного знака величину весовой формы (т. е. прокаленного осадка), а это облегчает взвешивание прокаленного осадка и вычисление процентного содержания. Даже во время самого взвешивания это дает возможность сделать вывод о степени уклонения исследуемого вещества от сто-процентной чистоты.

Поэтому в параграфе о вычислениях процентного содержания указаны формулы вычисления для обоих выше разобранных случаев.

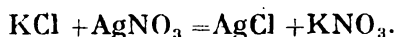
2. Объем растворителя для кристаллических осадков выбран довольно большим, так как в случае разбавленных растворов явление сопряженного осаждения сводится к минимуму.

В децинормальных растворах, которые предполагаются общими положениями для осаждения кристаллических осадков, можно считать электролит практически полностью распавшимся на ионы. А это обстоятельство не благоприятствует явлению сопряженного осаждения.

Для получения же аморфных осадков берется весьма небольшой объем, так как это дает возможность получить осадок с минимальным объемом. Благодаря этому, аморфный осадок имеет небольшую поверхность, а потому явления адсорбции, которая более или менее пропорциональна поверхности, сводится до минимума; иначе говоря, осадок получается чистым.

3. Взвешивание осадителя производится на технических весах с точностью до 0,01 г. Производство расчета покажем на следующих двух примерах.

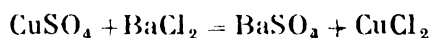
1) Допустим, что мы производим осаждение Cl-иона в виде AgCl (аморфный осадок), согласно следующего уравнения:



Навеска KCl будет равна $M/1.20.10^*$ = $M/200$; отсюда, эквивалентное навеске количество AgNO_3 будет равно также $M/200$, а попутное количество — $(M/200) \cdot 1,5 = 170^{**} \cdot 1,5/200 = 1,3g$.

Здесь избыток осадителя равен, очевидно, $0,5 \cdot M/200 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ молей на 150 куб см, так как конечный объем при осаждении равен 150 куб см.

2) Осаждение SO_4 -иона из раствора медного купороса в виде BaSO_4 (кристаллический осадок) происходит по следующему уравнению:



* M/I есть гр.-эквивалент KCl; M/1.20 есть 0,05 нормальный раствор на литр; M/1.20.10 есть 0,05 нормальный раствор в 100 куб см.

** 170 есть гр.-молекулярный вес AgNO_3 .

Навеска для медного купороса, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, будет равна $M/2 \cdot 10 \cdot 10 = M/200$. Отсюда полуторное количество осадителя $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гр.-молек. вес равен 244) будет равно $(M/200) \cdot 1,5 = = (244/200) \cdot 1,5 = 1,83$ г.

Здесь избыток осадителя также равен $0,5M/200 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ молей на 150 *кб см*.

Рядом вычислений можно показать, что избыток осадителя в $2,5 \cdot 10^{-3}$ молей на 150 *кб см* достаточен для всех осадков, по своей растворимости имеющих применение в весовом анализе, т. е. вплоть до осадков, у которых $L_p = 10^{-8}$, а растворимость их L_i , следовательно, равна 10^{-4} .

На самом деле, выше мы показали, что практически нерастворимыми можно считать такие осадки, для которых растворимость в литре равна 10^{-6} молей. Если мы имеем дело с осадком, у которого $L_p = 10^{-10}$, т. е. растворимость равна 10^{-5} молей на литр, то для понижения растворимости до 10^{-6} молей на литр нужно прибавить избыток осадителя в количестве $10^{-10} (10^{-10} : 10^{-6} = 10^{-4})$ молей на литр, а в расчете на 150 *кб см* это представит $10^{-4} : 6,7 = 0,15 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ молей.

Рассуждая таким же образом, мы для осадка с $L_p = 10^{-9}$ (следовательно, с растворимостью равной $\approx 3,2 \cdot 10^{-5}$) должны прибавить избытка осадителя $10^{-9} : 10^{-6} = 10^{-3}$ молей на литр или $10^{-3} : 6,7 = = 1,5 \cdot 10^{-4}$ молей на 150 *кб см*.

Для осадка с $L_p = 10^{-8}$ избыток осадителя, чтобы понизить растворимость осадка с $L_i = 10^{-4}$ до 10^{-6} должен равняться $10^{-8} : 10^{-6} = = 10^{-2}$ молей на литр или $10^{-2} : 6,7 = 15 : 10^{-4}$ или $1,5 \cdot 10^{-3}$ молей на 150 *кб см*.

Как видно, максимальный избыток осадителя, какой мы должны прибавить для наиболее растворимого осадка (10^{-8}), равен $1,5 \cdot 10^{-3}$ молей; мы же прибавляем $2,5 \cdot 10^{-3}$ молей, т. е. с чувствительным (почти полуторным) избытком.

Из этих же расчетов видно, что чем растворимее осадок, тем точнее должны отвешивать осадитель, беря навеску осадителя лучше с избытком, чем с недостатком.

Правда, приведенные расчеты показали, что в некоторых случаях (для осадков с $L_p = 10^{-10}$) можно брать осадителя меньше, чем полуторное количество. Но в интересах упрощения и обобщения вычислений целесообразнее брать во всех случаях полуторное количество, тем более, что взятый избыток весьма быстро отмывается.

Но нужно при этом не забывать, что осаждение всегда производится из горячего раствора (что повышает растворимость) или в присутствии кислоты, повышающей растворимость. В виду этого необходим обеспечивающий избыток осадителя.

Описанный выше прием (взвешивание осадителя) не является общепринятым. Обычно осаждают готовым раствором не всегда известной концентрации. Это, с одной стороны, нудно, так как предполагает необходимым ожидать прояснения верхнего слоя, чтобы дальнейшим прибавлением осадителя убедиться в полном осаждении; с другой стороны, это

лишает нас возможности знать хотя бы приблизительно конечный объем жидкости, вследствие чего, не зная концентрации избыточного осадителя, мы не можем применить формулу Бунзена. Поэтому целесообразно, как указано в общих положениях, предварительно взвешивать осадитель. Тем более, что гарантированный избыток осадителя избавляет нас от необходимости проверять полноту осаждения.

4. Для случая кристаллических осадков осадитель растворяется в 50 *кб см* воды, так как кристаллические осадки должны осаждаться разбавленным осадителем из разбавленного раствора.

Таким образом, конечный объем после осаждения достигает 150 *кб см*. Благодаря тому, что мы знаем, хотя бы приблизительно, избыток осадителя и объем, в котором он растворен, мы знаем концентрацию осадителя, а потому при промывании осадка от осадителя мы можем применить формулу Бунзена и формулу для произведения растворимости.

Осадитель для аморфных осадков растворяется только в 5 *кб см*, чтобы получить небольшой конечный объем жидкости и тем самым получить осадок минимального объема.

В виду того, что получающуюся при этом густую массу осадка нельзя фильтровать, осадок обрабатывают горячей водой, давая конечный объем также до 150 *кб см*. Таким образом, во всех случаях после осаждения конечный объем жидкости равен приблизительно 150 *кб см*.

При прибавлении крепкого раствора осадителя к крепкому раствору навески получается густой осадок, который требуется хорошо перемешать, чтобы осадитель целиком прореагировал с осаждаемым веществом, иначе после разбавления водой остатки осадителя и осаждаемого вещества прореагируют уже в разбавленном состоянии. Но полученный при таких условиях аморфный осадок обладает весьма мелким зерном, плохо фильтруется и промывается.

5. Осаждение ведут в горячем растворе, потому что в случае кристаллических осадков нагревание способствует росту кристаллического зерна (мелкие кристаллы растворяются, более крупные растут).

В случае аморфных осадков нагревание предупреждает коллоидообразование и способствует получению осадка в виде крупных хлопьев.

Кроме того, горячие растворы скорее фильтруются, нежели холодные, так как, по Оствальду, коэффициент трения холодной воды в шесть раз больше, нежели нагретой до кипения.

Перед осаждением раствор нагревают до начинающегося кипения. Кипения и связанного с ним разбрызгивания нужно избегать.

Раствор осадителя, где можно, также нужно нагревать до начинающегося кипения, чтобы осадок, в конце концов, осаждался из горячего раствора.

Осаждение кристаллических осадков нужно вести медленно, по каплям и при энергичном помешивании стеклянной палочкой, так как при этих условиях каждую падающую каплю осадителя помешиванием палочкой можно успеть распределить по всему объему раствора осаждаемого вещества.

Вследствие необычайного разбавления осадителя, последний нацело распадается на ионы. При таких условиях исключается явление сопряженного осаждения, так как, по Оствальду, если осадитель увлекается в осадок, то только в виде молекул, а не ионов.

Что касается аморфных осадков, для которых сопряженность осаждения выражается, главным образом, в адсорбции, то для них имеет наибольшее значение наименьшая поверхность, т. е. наименьший объем осадка; а наименьший объем его получается из концентрированных растворов осаждаемого вещества быстрым прибавлением концентрированного осадителя.

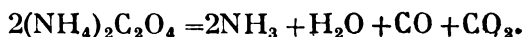
6. Известно, что осадок находится в равновесии со своими молекулами, а последние — с ионами, на которые они распадаются, т. е.



Для перемещения равновесия справа налево, т. е. для уменьшения растворимости осадка, нужно в промывной жидкости растворить электролит, у которого был бы ион, общий с одним из ионов осадка. При этом нужно обращать внимание на то, чтобы прибавляемый электролит целиком улетучивался при прокаливании осадка, т. е. при получении весовой формы.

Так, при промывании CaC_2O_4 промывная жидкость не может содержать ни $CaCl_2$, ни $K_2C_2O_4$, хотя у них и у осадка имеются одноименные ионы, так как оба названные электролита при прокаливании не улетучиваются, а остаются при осадке (в виде $CaCl_2$; K_2CO_3 и K_2O).

Таким образом, вес осадка получается неправильным (увеличенным), неправильной получается и весовая форма. Следовательно, неправильным будет вычисление процентного содержания, которое основывается на весовой форме. Вот почему для промывания щавелевокислого кальция нужно промывную жидкость готовить растворением в воде щавелевокислого аммония, так как последний при прокаливании целиком улетучивается, разлагаясь по уравнению:



Количество электролита, которое нужно растворить в промывной жидкости для промывания осадков, чувствительно растворяющихся в воде, легко рассчитать. Так, для щавелевокислого кальция (гр.-молекула = 128) $L_p = 2 \cdot 10^{-9}$; следовательно, его растворимость в литре (при обыкновенной температуре) будет равна $\sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ молей. Если мы хотим затратить для промывания 250 куб см жидкости, то растворимость его понизится до $4,5 \cdot 10^{-5} : 4 = 1,125 \cdot 10^{-5}$ молей, что составляет $1,125 \cdot 10^{-5} \cdot 128 \text{ г} = 144 \cdot 10^{-5} \text{ г} = 0,00144 \text{ г}$ щавелевокислого кальция. Чтобы понизить растворимость CaC_2O_4 до 10^{-6} , нужно растворить в литре воды $2 \cdot 10^{-9} : 6^{-6} = 2 \cdot 10^{-3}$ молей $(NH_4)_2 C_2O_4 \cdot H_2O$ (гр.-молекула 142). А в граммах на 250 куб см это составит $(2 \cdot 10^{-3} \cdot 142) : 4 = 0,0711 \text{ г}$. Если взять даже полуторный избыток, это составит 0,107 г, т. е. немного больше 0,1 г нужно рас-

творить щавелевокислого аммония для промывания осадка при обыкновенной температуре.

В горячем растворе (95°) произведение растворимости CaC_2O_4 равно в круглых цифрах $10 \cdot 10^{-9}$ (более точно $10,3 \cdot 10^{-9}$), откуда растворимость его в литре равна $10 \cdot 10^{-5}$ или в $10 \cdot 10^{-5} : 4,5 \cdot 10^{-5} = 2,2$ раза больше, чем при обыкновенной температуре, что составит $0,00144 \times 2 = 0,0029$ г, т. е. около трех миллиграмм CaC_2O_4 растворится в 250 куб см воды. Чтобы понизить растворимость CaC_2O_4 при 95° до 10^{-6} , нужно растворить в воде $10,3 \cdot 10^{-9} : 10^{-6} = 10,3 \cdot 10^{-3}$ молей щавелевокислого аммония, т. е. в $10,3 \cdot 10^{-3} : 2 \cdot 10^{-3} = 5,15$ раза больше, чем при обыкновенной температуре. Значит, для промывания CaC_2O_4 при высокой температуре нужно взять щавелевокислого аммония $0,107 \cdot 5,15 = 0,55$ г или около 0,6 г. Фактически, исходя из эмпирических данных, для промывания CaC_2O_4 горячей, близкой к температуре кипения, жидкостью берут щавелевокислого аммония около грамма на 100 куб см, что превышает теоретически рассчитанное количество почти в 5 раз. Во всяком случае, нужно брать щавелевокислого аммония $\infty 0,6$ г на 250 куб см воды.

Лучше всего применять для промывания жидкость, имеющую в растворе электролит, из которого состоит осадок.

Так, например, осадок щавелевокислого кальция лучше всего промывать насыщенным раствором щавелевокислого кальция, а осадок BaSO_4 — насыщенным раствором серникоислого бария и т. д.

В этом случае промывная жидкость будет содержать оба иона, одноименные с ионами осадка. Но нужно иметь в виду, что этот способ неприменим, когда промывной жидкости затрачивается большое количество, а фильтрат нужен для дальнейших исследований, так как в фильтрате накапливается чувствительное количество растворенного в промывной жидкости электролита.

Так, например, серникоислый барий (гр.-молекула = 233), растворимость которого $L_1 = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ молей, может перейти в фильтрат при промывании четвертью литра холодной воды в количестве $(10^{-5} \cdot 233) : 4 = 58 \cdot 10^{-5}$ г или в круглых цифрах 0,0006 г.

Щавелевокислый кальций, для которого $L_1 = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ молей, при тех же условиях перейдет в фильтрат в количестве $(4,5 \cdot 10^{-5} \cdot 128) : 4 = 0,0014$ г.

Трудно растворимые осадки (порядка $L_1 = 10^{-5}$ в роде BaSO_4) можно промывать холодной водой.

Мы только что видели, что даже при промывании четвертью литра холодной воды BaSO_4 максимально может перейти в раствор в количестве 0,0006 г. При промывании же меньшим количеством, например, 100 куб см воды в фильтрат может перейти максимально не более 0,0002 г. В действительности в раствор переходит еще меньше, так как за время промывания осадок не успевает раствориться в воде до насыщения.

Гидроокиси тяжелых металлов настолько мало растворимы даже

в горячей воде, что большинство окисей и гидроокисей тяжелых металлов можно промывать горячей водой.

Промывание нужно вести до удаления избытка осадителя. Для этого после третьего или четвертого наполнения фильтра промывной жидкостью нужно испытать фильтрат (около 5 куб см) на полноту промывания.

Приблизительно можно заранее определить число наполнений, воспользовавшись формулой Бунзена.

По формуле Бунзена концентрация примеси, подлежащей отмыванию, после h промывания, $x_n = \left(\frac{a}{a+m}\right)^n x_0$. Если принять, что количество жидкости, смачивающей фильтр и осадок $a = 5 \cdot \text{куб см}$, а количество промывной жидкости, наливаемой всякий раз на фильтр $m = 15 \text{ куб см}$, то формула примет вид: $x_n = (1:4)^n x_0 = (0,25)^n x_0$.

Но нас интересует не концентрация оставшейся в фильтре и осадке примеси, а все количество примеси P , которое содержится в 5 куб см жидкости, смачивающей фильтр и осадок, $P = 5x_n = (0,25)^n 5x_0$.

Спрашивается, до какой величины P нужно промывать?

Припомним, что мы считаем осадок практически нерастворимым, т. е. количество его, перешедшее в литр раствора, практически не весомым, если его $L_1 = 10^{-6}$.

Очевидно, мы можем считать осадок промытым, т. е. количество примеси в 5 куб см жидкости, смачивающей фильтр и осадок не весомым, если $P \leq 10^{-6}$. А тогда концентрация примеси $x_0 = P/5 = 0,2 \cdot 10^{-6}$.

Отсюда вывод: промывание прекращаем, когда $P = (0,25)^n \cdot 5 \cdot x_0 = 5 \cdot 0,2 \cdot 10^{-6}$, а концентрация примеси соответственно этому, т. е. $x_n = (0,25)^n \cdot x_0 = 0,2 \cdot 10^{-6}$.

Как мы знаем, избыток осадителя мы берем равным $0,5M/200 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ молей на 150 куб см раствора; следовательно, концентрация избыточного осадителя будет равна $2,5 \cdot 10^{-3} / 150 = 0,017 \cdot 10^{-3} = 17 \cdot 10^{-6} = x_0$.

Таким образом, нам нужно промывать осадок столько раз, чтобы $x_0 = 17 \cdot 10^{-6}$ понизить до $x_n = 0,2 \cdot 10^{-6}$.

Посмотрим, как будет изменяться концентрация примеси (избытка осадителя) после каждого промывания.

$$\begin{aligned} \text{После первого промывания } x_1 &= 0,25 \cdot 17 \cdot 10^{-6} = 4,25 \cdot 10^{-6} \\ \text{После второго, } x_2 &= (0,25)^2 \cdot 17 \cdot 10^{-6} = 1,06 \cdot 10^{-6} \\ \text{так же найдем } x_3 &= (0,25)^3 \cdot 17 \cdot 10^{-6} = 0,27 \cdot 10^{-6} \\ x_4 &= (0,25)^4 \cdot 17 \cdot 10^{-6} = 0,068 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Как видим, после четвертого промывания мы получим концентрацию отмываемого осадителя меньше заданной ($0,2 \cdot 10^{-6}$).

Очевидно, после четвертого промывания $P = 5 \cdot 0,068 \cdot 10^{-6} = 0,34 \cdot 10^{-6}$, что меньше заданного количества — $5 \cdot 0,2 \cdot 10^{-6}$, т. е. 10^{-6} .

Нужно заметить, что четырехкратное промывание при данных условиях тогда будет достаточно, если промывание будет очень тща-

тельно, т. е., что вся примесь равномерно и целиком растворяется в промывающей жидкости.

В действительности это трудно бывает сделать, а потому число промываний редко отвечает теоретически рассчитанному (обычно больше на одно, два промывания). Во всяком случае, расчет по формуле Бунзена, если не всегда точно указывает число промываний, то он дает надежные основания для определения момента, когда можно начинать испытание на полноту промывания.

Для испытания на полноту промывания целесообразно брать 5 куб см фильтрата.

Выше было показано вычисление величины n последовательно, чтобы показать скорость уменьшения примеси после каждого промывания.

Но целесообразнее вычисление производить, определяя n из формулы после ее логарифмирования.

Если задались целью отмыть примесь до величины A , то будем иметь:

$$x_n = (0,25)^n \cdot x_0 = A.$$

Отсюда

$$n \lg(0,25) + \lg x_0 = \lg A,$$

$$n = \frac{\lg A - \lg x_0}{\lg(0,25)}$$

Так как в нашем случае $A = 0,2 \cdot 10^{-6}$; $x_0 = 17 \cdot 10^{-6}$ то будем иметь

$$n = (\lg 0,2 \cdot 10^{-6} - \lg 17 : 10^{-6}) : \lg 0,25 =$$

$$= \frac{-6,7 - (-4,77)}{-0,602} = \frac{-1,93}{-0,602} = 3,2$$

Как видно,

$$n = 3,2.$$

Это значит, что трех промываний мало, а четвертое промывание дает уже избыток промывной жидкости.

И, действительно, выше мы видели, что после третьего промывания концентрация падает до $0,27 \cdot 10^{-6}$ (несколько больше $0,2 \cdot 10^{-6}$), а после четвертого промывания концентрация примеси равна уже $0,068 \cdot 10^{-6}$ (т. е. значительно меньше требуемой).

§ 2. Вычисление результатов анализа.

Начинающий, приступая к работам по весовому анализу (и вообще количественному анализу), должен с самого же начала развить в себе привычку мыслить «процентуально», т. е. оценивать величины не по их абсолютному значению, а по их процентному отношению. Начинаящий склонен сообщать свои числовые выкладки в абсолютных величинах и на этом строить свои выводы. Насколько это неправильно, видно из сопоставления следующих двух простых примеров.

В навеске величиной 0,0100 г сплава № 1 найдено меди 0,0060 г. В сплаве № 2 найдено 0,1000 г на навеску в 10,0000 г. В первом случае найденная величина меди очень мала—6 мг, но она составляет 60% от навески сплава; в другом случае найдено меди значительно больше 0,1 г, но она составляет только один процент от навески. Следовательно, первый сплав значительно богаче медью.

Вот почему необходимо результаты анализа, разницу между двумя величинами и ошибки исследования выражать в процентах.

Способ выражения результатов анализа можно показать на следующих двух примерах.

1) Отвешено медного купороса 1,2450 г (вместо теоретически вычисленного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / 200 = 259 / 200 = 1,2500$ г).

Вес прокаленного осадка оказался равным 1,1488 г.

Значит, в данном случае навеска, $P = 1,2450$, а весовая форма сернокислого бария, $W = 1,1488$ г.

На основании приведенных данных требуется вычислить, сколько процентов чистого медного купороса содержится в анализируемом препарате.

Рассуждаем так. Гр.-молекула BaSO_4 получается из гр.-молекулы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Спрашивается, какому количеству медного купороса отвечает найденный нами вес прокаленного осадка, т. е. весовой формы.

Составляем пропорцию, исходя из того, что M_r *, гр.-молекула медного купороса, равна 250; а M_w *, гр.-молекула сернокислого бария, равна 233.

$$\begin{array}{l} 233 (\text{BaSO}_4) \dots\dots\dots 250 (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \\ 1,1488 (w) \dots\dots\dots x \quad \quad \quad x = \frac{250 \cdot 1,1488}{233} = 1,2326 \text{ г.} \end{array}$$

Здесь x означает количество чистого медного купороса, так как осадку, полученному при условиях, гарантирующих полную чистоту, может отвечать только чистый медный купорос. Но найденное количество, $x = 1,2326$ г, мы получим из навески $P = 1,2450$ г анализируемого медного купороса.

Если бы x равнялся 1,2150 г, т. е. величине взятой навески, то это указывало бы на стопроцентную чистоту данного препарата. Но x меньше навески, следовательно, анализируемый препарат не является стопроцентным. Чтобы вычислить в нем процент чистого медного купороса, рассуждаем так.

Количество чистого $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $x = 1,2326$ г; получилось из $P = 1,2450$ г. Сколько получилось бы чистого медного купороса из навески в 100 г?

Составляем пропорцию

$$\begin{array}{l} 1,2450 \text{ г (P)} \text{ --- } 1,2326 (x) \\ 100 \quad \quad \quad \text{C}^{\circ}/_o \end{array}$$

* Через M_r будем обозначать гр.-молекулу вещества, из которого состоит навеска (P), в данном случае медного купороса; через M_w будем обозначать гр.-молекулу вещества, из которого состоит весовая форма (w), в данном случае сернокислого бария.

$$C = \frac{100 \cdot 1,2326}{1,2450} = 99,00\%$$

Таким образом, вычисление производится при помощи двух пропорций. Соединяя обе пропорции вместе, получим:

$$C = 100 \cdot \frac{250}{233} \cdot \frac{1,1488}{1,2450} = 99,00\% \text{ или}$$

в общей форме:

$$C = 100 \cdot \frac{M_p}{M_w} \cdot \frac{W}{P} \%$$

Это и будет общая формула для вычисления процентного содержания.

2. Допустим, что для анализа мы взяли навеску железно-аммиачных квасцов, равную 0,8032 г. Теоретически рассчитанная навеска

$$P_n = \frac{963,8 \cdot 6 \cdot 20 \cdot 10}{1200} = 0,8032 \text{ г.}$$

В данном случае, как видно, взятая нами навеска совершенно случайно оказалась равной теоретически рассчитанной навеске.

Допустим, что весовая форма осадка, Fe_2O_3 , оказалась равной 0,1327. Таким образом, имеем: $P = 0,8032 \text{ г}$, $w = 0,1327 \text{ г}$.

$$1. \quad 159,8 (\text{Fe}_2\text{O}_3) \text{ — } 963,8 (\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}) \\ 0,1327 \text{ г } (w) \text{ — } x$$

$$x = \frac{963,8 \cdot 0,1327}{159,8} = 0,8004 \text{ г.}$$

$$2. \quad 0,8032 (P) \text{ — } 0,8004 (x) \\ 100 \qquad \qquad \qquad C\%$$

$$C = 100 \cdot \frac{0,8004}{0,8032} = 99,60\%$$

То же самое получилось бы по общей формуле:

$$C = 100 \cdot \frac{M_p}{M_w} \cdot \frac{W}{P} = 100 \cdot \frac{963,8}{159,8} \cdot \frac{0,1327}{0,8032} = 99,60\%$$

Благодаря тому, что для анализа железных квасцов мы взяли навеску, равную теоретически рассчитанной, мы для такого случая общую формулу для вычисления процентного содержания можем значительно упростить.

Для этого мы сделаем несколько предварительных замечаний. Очевидно, что $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} (M_p) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (M_w)$.

В таком случае теоретически рассчитанной навеске, которую мы назовем P_n и которая равна $M_p/200$, будет отвечать теоретически рассчитанная весовая форма, которую мы обозначим через w_n , а именно:

* Шесть поставлено в знаменателе потому, что в молекулу квасцов входит два трехвалентных атома железа, а потому для нахождения гр.-эквивалента молекулу нужно разделить на 6.

$$M_w/1200 = Fe_2O_3/1200 = 159,8/1200 = 0,1332 \text{ г} = w_n,$$

Отсюда $M_w = 1200 w_n = 1200 \cdot 0,1332$.

Кроме того, еще раз примем во внимание, что $P_n = M_p/1200$.

Теперь мы можем преобразовать общую формулу:

$$C = 100 \cdot \frac{M_p}{M_w} \cdot \frac{W}{P_n} = 100 \cdot \frac{M_p}{1200 \cdot W_n} \cdot \frac{W}{(M_p : 1200)}$$

Сократив на 1200 и M_p , получим общую формулу для вычисления процентного содержания в случае теоретически рассчитанной навески, а, именно:

$$C = 100W/W_n.$$

Для разобранного случая будем иметь:

$$C = 100 \cdot 0,1327/0,1332 = 99,60\%$$

Таким образом, в случае теоретически рассчитанной навески процентное содержание (С) равно 100, умноженным на отношение найденной весовой формы (w) к теоретически вычисленной весовой форме (w_n).

Величина w_n всегда известна; она находится делением на ту же величину, на какую делится M_p для получения теоретически рассчитанной навески. Величина w есть вес прокаленного осадка. Таким образом, вычисление сводится к одному действию деления и умножению на 100.

В этой простоте вычисления положительная сторона теоретически рассчитанной навески (P_n).

Другая положительная сторона P_n заключается в возможности ориентироваться во время взвешивания и судить о чистоте препарата. На самом деле, если мы взяли теоретически рассчитанную навеску, то мы вправе ожидать и теоретической весовой формы, которая для данного случая равна 0,1332 г. Для взвешивания прокаленного до постоянного веса осадка мы поэтому кладем на правую чашку весов 0,133 г (кроме, конечно, разновесок, уравнивающих тигель). Если мы наблюдаем во время взвешивания, что прокаленный осадок весит 0,133² г, то мы делаем заключение о стопроцентной чистоте препарата; если разновески заметно перетягивают осадок, то, значит, препарат не чист и содержит менее 100%. Если препарат представлял заметно выветрившиеся кристаллы, то стрелка весов переместится в сторону разновесок, т. е. осадок будет тяжелее предполагаемого веса, что укажет на содержание вещества в препарате выше 100%.

Вообще, всегда необходимо знать заранее предполагаемый вес прокаленного осадка; это облегчает взвешивание.

Но есть и отрицательная сторона теоретически рассчитанной навески — мешкотность взвешивания до четвертого десятичного знака именно той величины, какая получилась при расчете. Подгонка к вычисленной величине как раз в четвертом десятичном знаке особенно трудна.

Впрочем, можно обойти эту мешкотность взвешивания, если брать десятикратную навеску, напр., 8,032 г, так как такую навеску можно взвесить с точностью до 0,1%, уклоняясь на 5 (но не более 8) миллиграммов от теоретического расчета. И все-таки такую навеску можно считать за P_n .

Эту удесятеренную навеску можно растворить в колбе емкостью на 100 куб см¹. Беря из колбы раствор пипеткой в 10 куб см, мы берем как раз теоретически рассчитанную навеску.

Само собою разумеется, что если раствор в колбе для ускорения растворения нагревался, то колбу с раствором нужно охладить водой (из водопроводного крана), прежде чем довести объем раствора дистиллированной водой до черты.

Кроме того, колба для растворения и пипетка должны быть прокалиброваны теми же разновесками, какими пользуются для взвешивания.

Иногда вычисляют не чистоту препарата, а процентное содержание той или другой составной части препарата, например, меди, серы, SO_3 , воды кристаллизационной и т. д.

Вычислим, например, процентное содержание меди в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (первый пример). Вычисление производится при помощи двух пропорций, причем в основу вычисления берется весовая форма CuO . Допустим, что $w_{CuO} = 0,3911$ г.

$$\begin{array}{r} 1. \quad 71 \text{ (CuO)} \quad \text{—} \quad 63 \text{ (Cu)} \\ \quad 0,3911 \text{ (w)} \quad \text{—} \quad x \\ x = \frac{63 \cdot 0,3911}{71} = 0,119 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 2. \quad 1,2450 \text{ (P)} \quad \text{—} \quad 0,3119 \text{ (Cu)} \\ \quad 100 \quad \text{—} \quad C \% \\ C = \frac{0,3119 \cdot 100}{1,2450} = 25,05\% \end{array}$$

Но такой способ вычисления определенных соединений нецелесообразен, так как 25,05% меди в данном препарате ничего не говорит о чистоте препарата, что в сущности и интересует чаще всего и производство, и аналитика.

Но такой способ является единственно возможным при анализе неопределенных соединений — сплавов, силикатов, руд и т. д.

Разберем несколько примеров вычисления результатов анализа неопределенных соединений.

1. Определить процентное содержание серы в угле.

Сначала сера угля окисляется в сернокислую соль; затем сульфатон осаждается в виде $BaSO_4$, который после прокаливании дает весовую форму. Сущность вычисления заключается в том, что на

¹ Подробности относительно этого см. Н. А. Тананаев, «Объемный анализ». 1930, стр. 67.

основании весовой формы вычисляется количество серы, которое уже и выражается в процентах по отношению к навеске.

Допустим, что для угля $P = 1,0000$ г, $w_{\text{BaSO}_4} = 0,2184$.

Отсюда:

$$\begin{array}{l} 1. \quad 233 (\text{BaSO}_4) \quad - \quad 32 (\text{S}) \\ \quad \quad 0,2184 (w) \quad \quad - \quad x \\ x = \frac{32 \cdot 0,2184}{233} = 0,0300 \text{ г.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2. \quad 1 \text{ г угля} \quad \quad = 0,0300 (\text{S}) \\ \quad \quad 100 \quad \quad \quad - \quad \text{C}^{\circ}/_0 \\ \quad \quad \text{C} = \frac{0,03 \cdot 100}{1} = 3^{\circ}/_0 \end{array}$$

2. Вычисление составных частей сплава производится таким же образом.

Требуется определить процентное содержание цинка в сплаве:

$P = 0,3000$ г; $w_{\text{ZnO}} = 0,0935$.

На основании этих данных составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 1. \quad 81 (\text{ZnO}) \quad - \quad 65 (\text{Zn}) \\ \quad \quad 0,0935 (w) \quad - \quad x \\ x = \frac{65 \cdot 0,0935}{81} = 0,0750 \text{ г} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2. \quad 0,300 (\text{сплава}) \quad - \quad 0,0750 \text{ г (Zn)} \\ \quad \quad 100 \quad \quad \quad - \quad \text{C}^{\circ}/_0 \\ \quad \quad \text{C} = \frac{0,075 \cdot 100}{0,3} = 25^{\circ}/_0 \end{array}$$

3. Требуется узнать, сколько процентов Al_2O_3 в силикате? Весовая форма при определении Al_2O_3 есть Al_2O_3 .

Таким образом, здесь весовая форма представляет ту составную часть силиката, какую требуется определить. В таких случаях вычисление производится при помощи одной пропорции.

Допустим, что $P = 1,0000$ г, $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,4800$ г

$1,0000$ г (P) содержит $0,4700$ г (Al_2O_3)

$100 \quad \quad \quad - \quad \text{C}^{\circ}/_0$

$$\text{C} = \frac{0,48 \cdot 100}{1} = 48,00^{\circ}/_0.$$

Так же вычисляется в силикатах содержание SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O и т. д.

В заключение нужно сделать замечание относительно того, сколько десятичных знаков нужно писать при вычислениях.

Ответ дается следующим положением: **О т в е ш и в а н и е п р о и з в о д я т д о ч е т в е р т о г о д е с я т и ч н о г о з н а к а, ¹**

¹ Кроме, конечно, тех случаев, когда берется удесятеренная навеска и когда не гонятся за большой точностью.

а вычисление — до второго знака (т. е. до одной сотой процента).

Поэтому при взвешивании нужно всегда писать четыре знака после запятой, а вычислять до второго знака, хотя бы эти знаки и выражались нулями. Если весовая форма равняется тринадцати сотым, то нужно писать 0,1300 г, а не 0,13 г, так как в последнем случае мы даем повод думать, что мы взвешиваем до второго десятичного знака. Если мы нашли чистоту препарата в девяносто девять процентов, то должны писать 99,00%, а не 99%, иначе могут подумать, что вычисление производилось с точностью до одного процента.

Наоборот, если мы взвешиваем до второго десятичного знака (например, осадитель), а вычисляем с точностью до десятой процента, то мы дадим неправильное представление о своей работе, если в первом случае напишем все четыре знака после запятой (например, вместо 1,25 г, напишем 1,2500 г), а во втором случае напишем два знака (например, вместо 99,6%, напишем 99,60%).

Короче говоря, взвешивание и вычисление производится с той точностью, какая требуется заданием.

§ 3. Решение задач.

При решении задач, которые приводятся ниже, мы будем пользоваться общими положениями весового анализа. С точки зрения последних существуют только два типа задач: первый тип задач имеет дело с кристаллическими осадками, а другой — с аморфными.

По отношению к каждому из них применяется различная методика. Кроме того, с точки зрения общих положений и в полном согласии с задачами весового анализа, целесообразно формулировать задание не по анализируемому веществу, а по получаемому осадку.

Поскольку практическое значение имеет и анализируемое вещество, а также характер весовой формы, то для полной формулировки задания необходимо указывать все три упомянутые момента.

Так, например, при анализе углекислого кальция осаждаем Са-ион в виде щавелевокислого кальция, а после прокалывания последнего получаем окись кальция (весовая форма), то задание нужно сформулировать так:



Таким образом будут формулироваться все разбираемые ниже задачи. Кроме того, применяя общие положения, необходимо считаться с индивидуальными особенностями как получаемых осадков, так и анализируемых веществ и весовой формы. Эти особенности могут обуславливать некоторые дополнительные моменты в методике и технике весового анализа. Так, например, если осадок легко переходит в коллоид, легко переходящий в фильтрат, или осадок разлагается на свету, то в методику нужно ввести дополнительные приемы, предупреждающие действие упомянутых факторов.

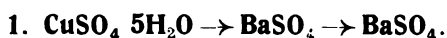
Если анализируемое вещество или весовая форма изменяются во время взвешивания (притягивают влагу, CO_2 и т. д.), то взвешивание нужно поставить в такие условия, при которых упомянутые явления исключаются. Поэтому вся методика весового анализа складывается из комбинирования общих положений (а они составляют общую часть методики) и методических приемов, вызываемых индивидуальными особенностями задачи (которые складываются из индивидуальных особенностей анализируемого вещества, осадка или весовой формы).

Общие положения, которые представляют наиболее важный момент весового анализа, должны быть хорошо усвоены занимающимся. Что же касается индивидуальных особенностей, то они при изложении каждой задачи будут обговариваться отдельно.

В первых задачах кристаллического и аморфного типа будут подробно обсуждаться как общие положения, так и индивидуальные особенности.

В остальных же задачах будут излагаться, главным образом, индивидуальные особенности и ход решения, основанный на общих положениях и индивидуальных особенностях.

А. Примеры на осадки кристаллические;

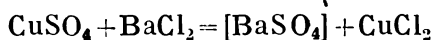


I. Числовые характеристики:

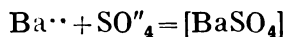
$$M_p = 249,71; M_w = 233,42; P_n = 1,2486; W_n = 1,1671$$

$$L_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10} *; L_i = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ молей} = 0,0025 \text{ г на литр}$$

II. Химизм метода: Метод основан на уравнении:



или:



III. Сущность метода заключается в том, что SO_4 -ион из подкисленного соляной кислотой горячего раствора осаждают горячим раствором хлористого бария. Образовавшийся осадок BaSO_4 отфильтровывают от охлажденного раствора, промывают холодной водой, сушат, прокалывают до постоянного веса и взвешивают. Весовая форма — BaSO_4 .

IV. Индивидуальные особенности. 1. Осадок BaSO_4 очень мало растворим в воде, а потому в водных растворах, особенно при обыкновенной температуре, выпадает в виде необычайно мелкого порошка, проходящего через фильтр. Ввиду этого; при осаждении сернокислого бария искусственно повышают его растворимость прибавлением перед осаждением соляной кислоты и осаждением при возможно высокой температуре (чем ближе раствор к температуре кипения, тем лучше). Подкисление и высокая температура

* Точнее, $0,94 \cdot 10^{-10}$ при 18° .

чувствительно увеличивают растворимость $BaSO_4$, способствуя получению пересыщенного раствора, из которого $BaSO_4$ выделяется в виде сравнительно крупных кристаллов.

Опасаться понижения результатов анализа вследствие повышенной растворимости $BaSO_4$ в соляной кислоте не приходится, так как избыток одноименных ионов бария, прибавляемых в виде осадителя (хлористого бария) достаточно велик, чтобы сделать практически нерастворимым осадок, даже в присутствии HCl . Конечно, если количество прибавляемой соляной кислоты очень велико, то потеря, и даже чувствительная, сернокислого бария неизбежна. Эмпирически найдено, что 0,5 кб см соляной кислоты вполне достаточно.

Не только соляная кислота, но и вода при температуре кипения чувствительно повышает растворимость сернокислого бария¹, а потому фильтрование целесообразно производить после охлаждения раствора и промывать холодной водой.

Отсюда правило: осаждают сернокислый барий из горячего раствора горячим раствором осадителя, фильтровать и промывать на холоду.

2. Сернокислый барий легко восстанавливается углем фильтра по уравнению:



Такой осадок, обработанный соляной кислотой, пахнет сероводородом; но если осадок, содержащий BaS , прокалить в косо поставленном и открытом тигле, то BaS , как показал Скрабаль², легко переходит в $BaSO_4$.

3. При высокой температуре, а, именно, при 800° и выше $BaSO_4$ разлагается по уравнению:



Поэтому осадок, прокаленный на паяльном столе и охлажденный, после обработки водой окрашивает фенолфталеин в красный цвет.

Вывод: нельзя прокалить осадок $BaSO_4$ при температуре более высокой, чем 800°. Поэтому, если есть подозрение, что температура прокаливания была слишком высока, целесообразно смочить прокаленный осадок каплей насыщенного раствора Am_2SO_4 , осторожно выпарить и снова прокалить при более низкой температуре.

4. Сернокислый барий легко дает явление сопряженного осаждения. В данном случае осадок легко захватывает хлористый барий, который не отмывается ни водой, ни кислотой.

Но явление сопряженного осаждения наблюдается у сернокислого бария только в момент образования молекул осадка. По окончании же осаждения сернокислый барий, даже после забалтывания в течение 24 часов с раствором хлористого бария, как показали Гуллет и Душак³, легко отмывается от хлористого бария. Поэтому, медлен-

¹ При 100° $L_{BaSO_4} = 2,5 \cdot 10^{-10}$

² Skrabal, — Zeit. f. anal. Ch. XL, (1906), 584.

³ Hullet und Duschak. — Zeit. f. anorg. Ch. XL, (1906), 196.

ное осаждение, предупреждающее явление сопряженного осаждения, производят только до тех пор, пока не будет прибавлена эквивалентная часть осадителя, а остальную, избыточную часть осадителя, можно прибавлять быстрым темпом.

5. Ход анализа. Согласно общим положениям, для кристаллических осадков навеска $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ определяется равенством:

$$P = M/2 \cdot 10 \cdot 10 = M/200.$$

Для анализа выбирают кристаллы не выветривавшиеся, с блестящими гранями. Навеску растворяют приблизительно в 100 *кб см* горячей воды, к полученному раствору прибавляют 0,5 *кб см* конц. соляной кислоты.

Осадитель $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отвешивают в количестве $(M/200) \cdot 1,5$; растворяют приблизительно в 50 *кб см* горячей воды в приборе для осаждения кристаллических осадков. Оба раствора нагревают до начинающегося кипения. Приливают раствор осадителя из прибора, регулируя скорость прибавления его до 1—2 капель в секунду и осаждают при энергичном помешивании стеклянной палочкой, пока не будет вылит $2/3$ раствора осадителя, а последнюю часть осадителя можно прибавлять более быстрым темпом.

Прибавивши весь осадитель, оставляют палочку в стакане, покрывают его часовым стеклом и ожидают, пока осадок отсядет, а жидкость над осадком сделается совершенно прозрачной.

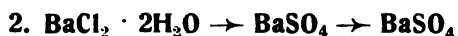
Если осадок отсядет раньше, чем охладится жидкость, последнюю охлаждают, поставив в фарфоровую чашу с холодной водой.

После охлаждения раствора его фильтруют, осадок промывают холодной водой до тех пор, пока в 5 *кб см* фильтрата азотнокислое серебро не будет показывать присутствия ионов хлора.

Высушенный осадок прокаливают в платиновом тигле, поместив его на треугольнике в наклонном положении (чтобы облегчить приток воздуха в тигель). Прокаливание ведут на обыкновенной горелке Теклу или Бунзена около $1/2$ часа, во всяком случае, до постоянного веса.

Осадок сернокислого бария можно прокаливать и влажным, но нужно обратить внимание на постепенное его высушивание в тигле (см. технику прокаливания).

Вычисление результата анализа производят согласно указаний, сделанных в параграфе о вычислениях результатов анализа.



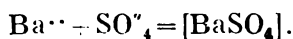
I. Числовые характеристики:

$$M_p = 244,31; M_w = 233,42; P_n = 1,2216; W_n = 1,1671$$

II. Химизм метода:



или:



III. Индивидуальные особенности. Хлористый барий не имеет каких-либо особенностей, которые могли бы повлиять на ход анализа. В остальном индивидуальные особенности совпадают с теми, какие описаны в предыдущей задаче.

IV. Ход определения. Отвешивают $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/200$; вес осадителя — $(\text{H}_2\text{SO}_4/200) \cdot 1,5 = 0,7$ г. Без особой погрешности можно принять концентр. серную кислоту уд. в. 1,84 за стопроцентную. Значит, мы можем отвесить на технических весах 0,7 г. Удобнее перевести на объем. Очевидно,

$$v = 0,7/1,84 = 0,4 \text{ кб см.}$$

Примем во внимание, что объем капли, вытекающей из пробирки жидкости, можно считать равным 0,05 кб см. Отсюда $0,4 : 0,05 = 8$ капель концентр. серной кислоты нужно растворить приблизительно в 50 кб см воды и налить в прибор для осаждения кристаллических осадков. Нагревают оба раствора и ведут дальше ход анализа так, как указано в предшествующей задаче.

Промывают до удаления ионов хлора. Избыток серной кислоты не вредит, а потому при расчете осадителя особенно нужно заботиться о том, чтобы не взять меньше рассчитанного количества.



Числовые характеристики:

$$M_p = 964,38; P_n = 1,2055; M_w = 233,42; W_n 1,1671.$$

К тому, что было сказано об осаждении BaSO_4 из раствора медного купороса, нужно добавить следующее.

В своем месте было отмечено, что вместе с BaSO_4 особенно охотно осаждаются электролиты, имеющие близкую с BaSO_4 кристаллическую форму. Безводная сернокислая соль железа $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$ как раз изоморфна с BaSO_4 (одинаковой ромбической системы). Этим объясняется, почему BaSO_4 ни при каких условиях нельзя осадить в присутствии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ без примеси $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Это видно из того, что, будучи белым во влажном состоянии, осадок BaSO_4 делается розовым от присутствия Fe_2O_3 , которая получается при прокаливании: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$. При этом происходит потеря SO_3 , отчего результат анализа является пониженным.

Е. А. Schneider¹ считает весьма вероятным, что в совместном осаждении $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с BaSO_4 мы имеем дело с твердым раствором. Ряд опытов показал, что BaSO_4 держит себя, как растворитель по отношению к $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, так как количество растворенной $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ пропорционально количеству образующегося BaSO_4 (до известной степени).

По Küster'у и Thiel'ю², при осаждении сульфат-иона хлористым барием образуется бариева соль комплексной железо-серной кислоты —

¹ Zeit. f. anorg. Ch. — XXII (1899) 124, XIX (1899) 97.

² Loco citato.

$Ba[Fe(SO_4)_2]_2$, переходящая в осадок. Вследствие этого, происходит потеря до 7%.

Этим объясняется, почему ряд авторов предлагает разнообразные способы удаления Fe^{+++} -иона из сферы реакции. Одни, как например, Küster и Thiel¹, предлагают переводить Fe^{+++} -ион в щавелево-или виннокислый комплекс, или осаждают аммиаком, не отфильтровывая его, осаждают SO_4 -ион, а потом опять растворить; по Лунге, Fe^{+++} -ион осаждают и фильтрованием удаляют из раствора.

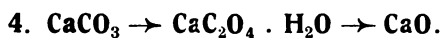
Наиболее жизненным оказался способ последний. Но при этом нужно иметь в виду, что при осаждении из разбавленных растворов (как это обычно принято) осаждающаяся гидроокись железа адсорбирует в такой степени сульфат-аммония, что промыванием горячей водой (до прекращения в фильтрате реакции на SO_4 -ион) удалить окончательно растворимый сульфат из осадка не удастся: растворенный в чистой соляной кислоте осадок от хлористого бария дает заметную муть.

Из всего вышесказанного делаем вывод: для осаждения SO_4 -иона в виде $BaSO_4$ из раствора железных квасцов необходимо сначала осадить Fe^{+++} -ион в виде $Fe(OH)_3$ из концентрированного раствора, а в подкисленном фильтрате, после промывания осадка, осаждают SO_4^{--} -ион в виде $BaSO_4$.

Для этого навеску квасцов, равную $M/8 \cdot 10 \cdot 10 = M/800^*$, растворяют в 1 кб см горячей воды, прибавляют 0,5 кб см концентр. HCl , осаждают кб см концентр. раствора аммиака (расчет см. при определении железа стр. 88) и прибавляют около 40 кб см горячей воды. Перемешивают и фильтруют. Промывают горячей водой, пока фильтрат не достигнет приблизительно до 100 кб см. Нейтрализуют соляной кислотой и еще прибавляют 0,5 кб см концентр. соляной кислоты.

Осаждение и остальные операции производят так, как указано при определении SO_4 -иона в медном купоросе.

При нейтрализации аммиаком соляной кислоты, дальнейшая нейтрализация избытка аммиака соляной кислотой обуславливает накопление в растворе хлористого аммония, который относится к осадку далеко не индифферентно. По R. Fresenius² и Hintzy, в присутствии 8% хлористого аммония (но в отсутствии избытка хлористого бария) растворимость $BaSO_4$ повышается до 1 : 10000; в присутствии избыточного хлористого бария—до 1 : 50000. Присутствие в растворе 2,3% $AmCl$ повышает растворимость до 1 : 22000, но одновременное присутствие хлористого бария понижает растворимость $BaSO_4$ до 1 : 80000.



I. Ч и с л о в ы е х а р а к т е р и с т и к и:

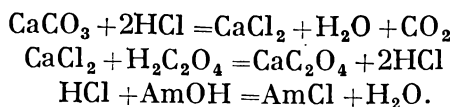
$$M_p = 100,07; \quad M_w = 56,04; \quad P_n = 0,5004; \quad W_n = 0,2804.$$

¹ Zeit. f. anorg. Ch. XIX (1899) 454.

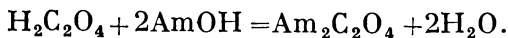
* Так как в молекуле квасцов имеется 4 сульфат-иона, то гр.-эквивалент квасцов будет равен $M/8$.

² Zeit. f. anal. Ch. XXXV, (1896), 170.

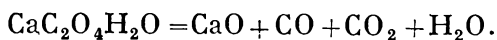
II. Реакции, лежащие в основе метода, выражаются следующими уравнениями:



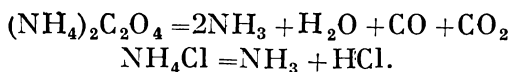
Так как щавелевая кислота берется в избытке, то аммиак нейтрализует так же и избыточную щавелевую кислоту:



При высокой температуре осадок разлагается, давая весовую форму, согласно уравнения:



Образующиеся при нейтрализации щавелевокислый и хлористый аммоний во время прокаливании разлагается по уравнению :



Как видно из трех последних уравнений, при разложении осадка щавелевокислого и хлористого аммония выделяется обильное количество газов и водяных паров.

III. Сущность метода заключается в том, что раствор CaCO_3 в избытке соляной кислоты обрабатывают избытком щавелевой кислоты, а затем разбавленным раствором аммиака до полного осаждения щавелевокислого кальция. Последний отфильтровывают, промывают горячим однопроцентным раствором щавелевокислого аммония ($\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), сушат и прокаливают до постоянного веса. Весовая форма — CaO .

IV. Индивидуальные особенности. 1. Углекислый кальций не растворим в воде, а только в кислотах. Поэтому здесь необходимо познакомиться со способом вычисления количества кислоты, необходимого для растворения навески анализируемого вещества, а также со способом расчета количества аммиака, идущего на нейтрализацию соляной и щавелевой кислот.

Так как молекула CaCO_3 отвечает двум молекулам HCl и так как $P_{\text{CaCO}_3} = M/200$, то для растворения навески CaCO_3 теоретически требуется HCl в количестве $2\text{HCl}/200$, а полуторное количество будет равно $(2\text{HCl}/200) \cdot 1,5 = (73/200) \cdot 1,5 = 0,55$ г газообразного хлористого водорода.

Соответствующее количество концентрированной соляной кислоты ($d = 1,19$, т. е. 37,23%) в граммах находится из пропорции:

$$\begin{array}{l} 100 \dots 37,23 \\ x \dots 0,55 \end{array} x = \frac{0,55 \cdot 100}{37,23} = 1,48 \text{ г конц. соляной кислоты.}$$

Разделив найденное количество на удельный вес, получим объем (v) соляной кислоты $v = 1,48/1,19 = 1,25$ *кб см*. Отсюда число капель кислоты, взятой из пробирки, равно $1,25 : 0,05 = 25$.

Таким образом, для растворения навески CaCO_3 требуется 25 капель концентрированной соляной кислоты.

Для расчета количества аммиака нужно иметь в виду, что аммиак требуется для нейтрализации соляной и щавелевой кислот. Как видно из уравнений, соляная кислота, затраченная на растворение CaCO_3 , при реакции с щавелевой кислотой вновь освобождается. Таким образом, аммиак должен нейтрализовать всю взятую соляную кислоту, т. е. 0,55 г газообразного HCl , с которым, собственно говоря, и реагирует аммиак. В таком случае вес газообразного аммиака определяется из пропорции:

$$\begin{array}{l} 36,5 (\text{HCl}) \quad \cdot \cdot \cdot 17 (\text{NH}_3) \\ 0,55 \quad \text{»} \quad \cdot \cdot \cdot x \quad \text{»} \end{array} \quad x = \frac{0,55 \cdot 17}{36,5} = 0,264 \text{ г газообразного аммиака.}$$

Вес концентрированного раствора аммиака ($d = 0,910$, т. е. 25%) определится из пропорции:

$$\begin{array}{l} 100 \quad \cdot \cdot \cdot 25 \\ x \quad \cdot \cdot \cdot 0,264 \end{array} \quad x = \frac{0,264 \cdot 100}{25} = 1,06 \text{ г.}$$

а объем $v = 1,06 : 0,910 = 116$ *кб см*.

Для нейтрализации избытка щавелевой кислоты (0,5M/20) требуется $0,5 \cdot 2\text{NH}_3/200 = 0,085$ г газообразного NH_3 . Отсюда вес концентрированного раствора NH_3 будет равен $0,085 \cdot 100 : 25 = 0,34$ г, а объем $v = 0,34 : 0,910 = 0,37$ *кб см*.

Итак, для нейтрализации соляной и щавелевой кислот требуется $1,16$ *кб см* + $0,37 = 1,53$ *кб см* и полуторное количество будет равно $1,53 \cdot 1,5 = 2,3$ *кб см*.

Практически можно брать 2 *кб см*.

Расчет потребного количества аммиака можно произвести скорее, хотя не так наглядно.

Аммиак требуется для нейтрализации

$$(2\text{HCl}/200) \cdot 1,5 + 0,5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/200, \text{ т. е. } \frac{2\text{NH}_3}{200} \cdot 2 = 2\text{NH}_3/100 = 0,34 \text{ г}$$

газообразного NH_3 , а это количество равно, как выше показано, 1,36 г или 1,5 *кб см* конц. NH_3 . Полуторное количество будет равно $1,5$ *кб см* $\times 1,5 = 2,25$ *кб см*.

2. При взаимодействии углекислого кальция с соляной кислотой CO_2 выделяется настолько энергично, что увлекает с собой частички раствора и даже самого порошка CaCO_3 . Отдельные капельки раствора (или даже порошка) могут вылетать из стакана, а потому возможны чувствительные потери. Чтобы по возможности уменьшить разбрызгивание и предупредить потери, порошок заливают тонким слоем

воды, а стакан закрывают часовым стеклом. Пузырьки газа, проходя через слой воды, значительно теряют энергию поступательного движения и вылетают из жидкости менее энергично. Кроме того, часовое стекло задерживает и те капельки раствора, которые могли бы вылететь из стакана.

3. Для повышения пересыщенности, для получения более крупных, следовательно, лучше фильтрующихся кристаллов осаждение целесообразно производить из кислого раствора (как в случае сернистого бария).

Вот почему осаждение производится щавелевой кислотой, а освободившуюся соляную кислоту и избыток щавелевой кислоты постепенно нейтрализуют аммиаком. Осаждение щавелевокислым аммонием, особенно из аммиачного раствора, дает более рыхлый осадок, занимающий сравнительно больший объем.

Но осаждение из кислого раствора является безусловно необходимым, если осаждение Са-иона производят в присутствии Mg-иона (например, в известняках, доломитах). Щавелевокислый магний, хорошо растворимый, в присутствии аммиачных солей легко осаждается из аммиачных растворов вместе с CaC_2O_4 и уже не отмывается от него промывной жидкостью¹. Иначе говоря, MgC_2O_4 легко дает явления сопряженного осаждения в присутствии CaC_2O_4 .

Медленное осаждение CaC_2O_4 из кислого раствора аммиаком предупреждает выпадение вместе с ним MgC_2O_4 ; кроме того, образовавшийся осадок занимает весьма малый объем и имеет хорошо выраженный кристаллический характер.

4. Осадок щавелевокислого кальция при более или менее высокой температуре разлагается отчасти до CaCO_3 , отчасти до CaO . Для получения четкой весовой формы прокаливание ведут при высокой температуре. Но, как выше было показано, при прокаливании осадка щавелевокислого и хлористого аммония происходит обильное газовыделение.

Вывод: прокаливание осадка вначале должно быть осторожным, во избежание разбрызгивания осадка, т. е. сначала нужно медленно повышать температуру и только после исчезновения аммиачного запаха можно давать сильный накал.

5. Полученная весовая форма CaO не постоянна на воздухе, так как поглощает воду и CO_2 , а потому взвешивание, если оно происходит медленно, не может быть точным.

Поэтому взвешивание тигля с осадком производят, лучше всего, в стаканчике с притертой пробкой. Можно обойтись и без стаканчика, но тогда взвешивание производят так.

Произведя первое взвешивание прокаленного осадка в закрытом крышечкой тигле, записывают разновески и прокаливают еще раз (минут пять). После охлаждения вновь взвешивают, но предварительно по-

¹ См. Th. Richards, Ch. Caffrey und H. Bisbee (Zeit. f. anorg. Ch. XXVIII (1901), 71.)

ставив на правую чашку весов все разновески вплоть до третьего знака. После этого ставят на левую чашку покрытый крышкой тигель с осадком и быстро заканчивают взвешивание. При быстром взвешивании изменением веса осадка можно пренебречь.

6. Произведение растворимости щавелевокислого кальция (при обыкновенной температуре) $L = 2 \cdot 10^{-9}$; отсюда растворимость в литре $L_1 = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,475 \cdot 10^{-5}$. Растворимость в граммах в четверти литра (если на промывание будет затрачено четверть литра воды) будет равна $(4,475 \cdot 10^{-5} \cdot 146) : 4 = 0,00163$ г, т. е. довольно высока. Ричардс подтверждает этот вывод¹, утверждая, что в чистой воде щавелевокислый кальций настолько растворим, что ошибками, обусловливаемыми растворимостью, нельзя пренебрегать.

На самом деле, 0,00163 г. CaC_2O_4 отвечают 0,00063 г CaO , т. е. более 0,6 мг.

В нашем случае $W_n = \text{CaO}/200 = 56/200 = 0,2800$ г. Таким образом, мы теряем при промывании холодной водой 0,6 мг на 0,28 г, т. е. более 0,2%.

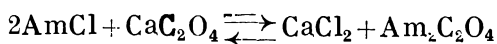
При промывании горячей водой ошибка значительно увеличивается, так как произведение растворимости $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 95° равна $10,3 \cdot 10^{-9}$. Значит, $L_1 = \sqrt{10 \cdot 10^{-9}} = 10^{-4}$.

Отсюда растворимость в граммах равна $146 \cdot 10^{-4} : 4 = 0,00365$, что отвечает 0,0014 г. А эта потеря от растворимости, отнесенная к 0,28 г составляет 0,5%, что недопустимо.

Данный случай показывает, как важно выражать ошибки в процентах. Абсолютная величина 0,0006 (или 0,0014) кажется необычайно малой, но в процентах она превышает 0,2% (или равна 0,5% при промывании горячей водой). Эта ошибка, проистекающая только от одной растворимости, недопустима, так как «ошибки определения» складываются из неизбежных погрешностей при каждой из манипуляций, из которых состоит вся техника весового анализа, начиная с взвешивания навески и кончая прокаливанием и взвешиванием прокаленного осадка. И все эти ошибки в сумме не должны превышать 0,2—0,3%.

Для того, чтобы понизить растворимость осадка промывают промывной жидкостью, содержащей около одного процента щавелевокислого аммония.

7. Так как возможна обменная реакция



и так как CaCl_2 летуч при высокой температуре, то промывание ведут до удаления ионов хлора.

IV. Ход определения на основании изложенного будет таков:

¹ Loco citato.

Навеску $\text{CaCO}_3 = M/200$ сыпают кисточкой с часового стекла в стакан; остатки порошка стряхивают в стакан кисточкой или смывают водой. После этого навеску заливают 3—5 *кб см* воды и закрывают стакан часовым стеклом. Затем, осторожно приподымая часовое стекло, наливают из пробирки в стакан, спуская по стенке, рассчитанное количество соляной кислоты. Теперь, придерживая сверху часовое стекло указательным пальцем, а большим и средним — стенки стакана, приводят в легкое вращательное движение жидкость, пока не растворится весь углекислый кальций. В случае присутствия в CaCO_3 нерастворимой примеси, признаком растворения служит прекращение выделения пузырьков газа.

После растворения часовое стекло ставят вертикально на верхний край стакана и смывают тонкой струей воды с выпуклой части капельки жидкости, прилипшие к стеклу во время выделения CO_2 . После этого струей воды споласкивают внутренние стенки стакана, начиная сверху, пока не наберется около 50 *кб см*. Раствор CaCl_2 в стакане перед прибавлением щавелевой кислоты должен быть нагрет до кипения.

Закрывши стакан часовым стеклом, в другом стакане емкостью в 50 *кб см*, растворяют щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в количестве $(M/200) \cdot 1,5$ (взвешивая на технических весах), доводя раствор до кипения. Полученный горячий раствор щавелевой кислоты прибавляют к горячему раствору CaCl_2 (причем объем жидкости теперь доходит до 100 *кб см*) и хорошо перемешивают стеклянной палочкой. При этом CaC_2O_4 или совсем не появляется, или выпадает в небольшом количестве в виде тяжелого кристаллического порошка.

Чтобы поддерживать раствор горячим, стакан ставят в водяную баню или на асбестированную сетку над маленьким пламенем газовой горелки, следя, чтобы во время осаждения не было толчков.

В приборе для осаждения кристаллических осадков растворяют в 50 *кб см* рассчитанное количество аммиака и нагревают раствор до начинающегося кипения.

Теперь окончательно осаждают щавелевокислый кальций, прибавляя по каплям, при энергичном помешивании стеклянной палочкой, аммиачный раствор. Чтобы удобнее следить за концом осаждения и быть убежденным в достаточности прибавленного аммиака, прибавляют к раствору 2—3 капли метилроута или метилоранжа. Прибавляют аммиачный раствор до тех пор, пока не исчезнет розовая окраска и не появится желтая (на фоне белого осадка пожелтение воспринимается часто просто, как обесцвечивание розовой окраски). После этого остаток аммиачной жидкости прибавляют быстро. После полного отсаживания осадка и прояснения жидкости над осадком горячий раствор фильтруют, осадок смывают горячей промывной жидкостью (однопроцентным раствором $\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) до полного удаления Cl -иона.

Полноту промывания определяют следующим образом:

После трех промываний осадка на фильтре наполняют фильтр еще раз промывной жидкостью. Последнюю порцию стекающего фильтрата в количестве 5 *кб см* набирают в пробирку, прибавляют 2—3 *кб см* конц. HNO_3 *, перемешивают, а затем прибавляют около 1 *кб см* раствора (около 0,1N). AgNO_3 . Только прозрачный раствор или, в крайнем случае, слабая опалесценция служит признаком окончания промывания.

После промывания осадок сушат, прокаливают во взвешенном платиновом тигле с взвешенной крышечкой сначала осторожно, а потом сильно до постоянного веса (около часу на обыкновенной горелке и минут 20—30 на паяльном столе).

Так как CaO не восстанавливается углем фильтра, то осадок можно прокаливать вместе с фильтром, даже предварительно не высушивая. Но при этом нужно соблюдать предосторожности, описанные в технике сжигания и прокаливания осадка.

☐ Так как при растворении в HCl приходится потом отмывать ионы хлора, то целесообразнее растворение вести в HNO_3 . В этом случае промывание излишне, а промывную жидкость употребляют только для того, чтобы осадок смыть со стенок стакана на фильтр.



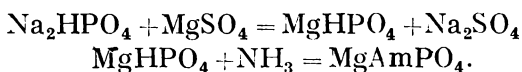
I. Числовые характеристики:

$$M_p = 358,22; M_w = 245,44; P_n = 1,79; W_n = 1,2274$$

$$L_p = 2,5 \cdot 10^{-13}.$$

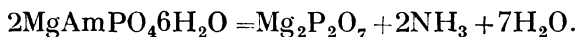
Вместо фосфорнокислой соли натрия, можно взять или $\text{NaAm HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, или Am_2HPO_4 . Для первой соли $M_p = 199,13$ и $P_n = 0,9957$; для другой соли — $M_p = 132,11$, а $P_n = 0,6606$.

II. Реакции, лежащие в основе метода, выражаются следующими уравнениями:



Осадок выделяется с шестью молекулами кристаллизационной воды, т. е. его состав определяется формулой — $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Получение весовой формы из осадка выражается уравнением:



III. Сущность метода заключается в том, что подкисленный соляной кислотой раствор фосфата обрабатывают избытком соли магния.

Полученный раствор, нагретый до 40—45° обрабатывают по каплям, разбавленным раствором аммиака до полного осаждения $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Затем прибавляют $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ объема крепкого ам-

* $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ трудно растворим в разбавленной азотной кислоте; поэтому нужно подкислять фильтрат достаточным количеством крепкой азотной кислоты.

миака. Осевший осадок отфильтровывают, промывают аммиачной (1 : 4) водой, сушат и прокаливают до постоянного веса. Весовая форма — $Mg_2P_2O_7$.

IV. Индивидуальные особенности. 1. Осадителем является $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (или $MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Из уравнения взаимодействия PO_4 —и Mg-ионов видно, что навеска фосфорнокислой соли $P=M/200$, а количество осадителя равно $(MgSO_4 \cdot 7H_2O/200) \cdot 1,5$.

Для нейтрализации водородного иона кислого фосфата, а также для уменьшения растворимости осадка осаждение ведут (в конечном счете) в аммиачной среде. Но, как известно, $AmOH$ выделяет из раствора магниевой соли объемистый аморфный осадок: $MgSO_4 + 2AmOH = Mg(OH)_2 + 2AmCl$:

Поскольку для осаждения берется избыток магниевой соли, вместе с $MgAmPO_4$ может осесть и $Mg(OH)_2$. Во избежание этого осаждение ведут (как и в качественном анализе) в присутствии $AmCl$.

Эмпирически найдено, что для данных условий количество $AmCl$ должно быть в четыре раза больше того, какое эквивалентно взятому количеству магниевой соли. Следовательно, $[(2AmCl/200) \cdot 1,5]4$, т. е. несколько больше 3 г.

Что касается аммиака, то он требуется в количестве, необходимом для нейтрализации взятой соляной кислоты (0,5 *кб см*) и для нейтрализации водородного иона кислого фосфата. Так как 0,5 *кб см* концентр. соляной кислоты отвечает $0,5 \times 1,19 = 0,593$ г раствора $\rightarrow (37,23 \cdot 0,593) : 100 \rightarrow 0,222$ г HCl газообразного, то для нейтрализации 0,222 г HCl потребуется $(0,222 \cdot 17) : 36,5 = 0,103$ г газообр. $NH_3 \rightarrow (0,103 \cdot 100) : 25 = 0,41$ г раствора $NH_3 \rightarrow 0,41 : 0,91 = 0,45$ *кб см* концентр. раствора аммиака. Для нейтрализации водородного иона кислого фосфата аммиака потребуется $17/200 \rightarrow 0,085$ г газообр. $NH_3 \rightarrow (0,085 \cdot 100) : 25 = 0,34$ г раствора $NH_3 \rightarrow 0,34 : 0,91 \rightarrow 0,37$ *кб см*. Всего аммиачного раствора потребуется $0,45 + 0,37 = 0,82$ *кб см*, а полуторное количество даст нам окончательный объем аммиака: $0,82 \times 1,5 = 1,23$ *кб см*. В круглых цифрах берут 1 *кб см* и растворяют в 40 *кб см* воды.

2. Осадок весьма склонен давать пересыщенные растворы, из которых он выделяется под влиянием энергичного механического воздействия (помешивание стеклянной палочкой). Особенно это явление сильно выражено при осаждении из кислого раствора, когда осадок выделяется в виде крупного кристаллического порошка, занимающего весьма малый объем, хорошо фильтрующегося и промывающегося.

Из аммиачных растворов осадок выделяется более рыхлым и занимающим значительно больший объем.

Вывод: осаждение целесообразнее производить из кислых растворов, для чего будем брать 0,5 *кб см* конц. соляной кислоты. Кроме того, помешивание стеклянной палочкой должно быть особенно про-

должителным и энергичным, чтобы этим способствовать выделению осадка.

3. Опыт показывает, что оптимальной температурой раствора, из которого происходит осаждение, является температура в 40—45°. Практически раствор должен быть нагрет так, чтобы стакан с раствором можно было держать рукой.

4. Осадок необычайно пристаёт к стенкам стакана, к которым прикасались при помешивании стеклянной палочкой (в местах прикосновения создаются гнезда кристаллизации). Ни один кристаллический осадок не обладает столь сильно выраженной склонностью отпечатываться на стенках стакана фигуры, которые делаются кончиком стеклянной палочки. Прилипший к стенкам осадок трудно очищается и смывается.

Кроме того, осадок плотно пристаёт к тем местам стакана и стеклянной палочки, которые плохо очищены. К плохо очищенной стеклянной палочке осадок пристаёт целыми пластинами.

Отсюда вывод: при помешивании стеклянной палочкой не нужно касаться стенок стакана; стенки стакана и палочку нужно особенно хорошо очищать.

5. Осадок сравнительно чувствительно растворим в воде. Его произведение растворимости, $L = 2,5 \cdot 10^{-13}$ (при обыкновенной температуре).

Отсюда $L_i = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = \sqrt[3]{250 \cdot 10^{-15}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$. В граммах, рассчитывая даже на безводный осадок, растворимость равна $6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 137 = 863 \cdot 10^{-5}$ в литре, а в 150 куб см = $863 \cdot 10^{-5} : 6,7 = 130 \cdot 10^{-5}$ г или 0,0013 г.

Здесь не принято во внимание количество воды для промывания, вследствие чего вычисленная растворимость является пониженной. Кроме того, нужно принять во внимание, что AmCl чувствительно растворяет осадок.

Вот почему осаждение ведут в присутствии большого количества гидроокиси аммония: она содержит ион, одноименный с одним из ионов осадка и, кроме того, его избыток весьма легко удаляется прокаливанием. Фактически концентрированного аммиака будет столько, чтобы он составлял $1/4$ — $1/3$ объема, какой получается при конце осаждения. Поэтому, если осаждение производят в стакане емкостью 150 куб см, то раствор анализируемого вещества доводят до 80 куб см, а рассчитанное количество аммиака растворяют в 40 куб см. Тогда можно прибавить по окончании осаждения 30 куб см концентр. раствора аммиака.

6. Осаждение целесообразно производить с самого же начала крепким аммиаком: образующийся осадок занимает большой объем (иногда половину стакана), имеет аморфный характер.

Осаждение нужно вести рассчитанным количеством разбавленного аммиака весьма медленно по каплям.

Вначале, пока раствор кислый, прибавляемый аммиак не вызывает образования осадка. Затем образующийся осадок (в виде не-

большой мути) быстро растворяется при помешивании. {Наконец, наступает момент (который можно назвать «критическим моментом»), когда образующая муть уже не растворяется при помешивании. В этот момент нужно прекратить прибавление аммиака, а стараться вызвать выделение осадка энергичным помешиванием, быстро помешивая стеклянной палочкой то в одном, то в другом (противоположном) направлении (не касаясь стенок стакана). Бывают случаи, когда только от одного помешивания выпадает главная масса осадка. Если после 2—3-минутного помешивания не появляется осадок, прибавляют еще одну-две капли осадителя и опять помешивают 2—3 минуты. Если осадок появляется, то помешивают до тех пор, пока осадок не перестанет увеличиваться (на глаз).

Такое прибавление по каплям и энергичное помешивание после падения каждой капли в течение двух-трех минут продолжают до тех пор, пока не будет наблюдаться видимое увеличение осадка. После этого аммиак можно прибавлять уже сравнительно быстро, не прекращая энергичного помешивания.

При падении капли аммиака осадок выделяется вначале в виде аморфной мути, быстро превращающейся при помешивании в кристаллический порошок.

Осадок после взмучивания (от помешивания) быстро отсаживается на дно. Таким образом, осаждают вначале быстро чередующимися каплями (пока нейтрализуется кислота) до наступления критического момента; после этого осаждают очень медленно, пока не произойдет полное осаждение; под конец прибавляют осадитель сплошной струей. Все осаждение продолжается около 30 минут.

7. Осадок в начале нагревания сравнительно легко плавится, постепенно превращаясь в неплавкую пиромоль. Если в осадке имеются кусочки угля фильтра, то они при плавлении осадка покрываются стекловидной пленкой, препятствующей кислороду воздуха озолить уголь фильтра. Уголь фильтра, покрытый пленкой осадка, необычайно трудно сгорает, даже при обработке концентратом азотной кислотой.

Вывод: фильтр нужно сжигать отдельно от осадка.

Привыкшим сжигать осадок вместе с фильтром рекомендуется по окончании анализа, прежде чем выбрасывать осадок из тигля, размять осадок стеклянной палочкой. Если в середине осадка окажутся несгоревшие кусочки фильтра, то с палочки смываются каплями крепкой азотной кислоты приставшие крупинки осадка, выпаривают азотную кислоту на водяной бане, затем прокаливают еще раз до полного сгорания частичек угля.

8. Белый осадок при прокаливании может неожиданно посереть или даже потемнеть. Это зависит от того, что аммиак и аммиачные соли содержат пиридиновые основания, молекулы которых богаты углеродом. При неполном сгорании выделяется углерод. Последний должен сгореть в CO_2 , хотя бы для этого пришлось применить конц. азотную кислоту.

9. Уголь фильтра, действуя при высокой температуре на осадок, частично может восстанавливать его до фосфора; последний дает с платиной сплав. В местах сплава тигель легко дает трещины.

Вот почему не нужно допускать продолжительного взаимодействия угля фильтра с осадком (при высокой температуре) и именно около дна и боков тигля.

10. Как показывает уравнение разложения осадка, превращение последнего в пиромоль сопровождается обильным выделением воды и аммиака.

Вот почему вначале нагревание должно быть осторожным, пока не исчезнет запах аммиака. Для получения пиромоли нужно прокалить осадок на сильном огне.

Х о д о п р е д е л е н и я. Навеска фосфорнокислой соли, равная $M/200$, растворяется приблизительно в 40 *кб см* воды; к полученному раствору прибавляют 0,5 *кб см* конц. соляной кислоты. В маленьком стаканчике, приблизительно в 40 *кб см* воды, растворяют $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (или $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) в количестве $(M/200) \cdot 1,5$ и $AmCl$ в количестве $[(2M/200) \cdot 1,5]$. 4. Полученный раствор соли магния и хлористого аммония прибавляют к раствору фосфата, причем осадок не образуется. Нагревают раствор до 40—45°. Аммиак в количестве одного *кб см* растворяют приблизительно в 40 *кб см* воды в сосуде для осаждения кристаллических осадков и нагревают до 40—45°.

Вначале прибавляют разбавленный раствор аммиака быстро чередующимися каплями, пока не будет появляться осадок, медленно растворяющийся. Теперь осаждение замедляют. Когда будет замечено, что появившаяся муть не растворяется при помешивании, стараются вызвать появление осадка энергичным помешиванием (после падения каждой капли осадителя) в течение двух-трех минут. Когда осаждение на глаз окончено, оставшуюся порцию аммиака можно прибавлять быстро.

В заключение прибавляют 30—40 *кб см* конц. раствора аммиака (порциями, по — 1 2 *кб см*) и при энергичном помешивании, иначе может выпасть аморфный осадок $Mg(OH)_2$, толстым слоем покрывающий тонкий слой кристаллического осадка.

После отсезивания осадка прозрачный раствор сливают через аналитический фильтр; осадок смывают на фильтр со стенок и дна стакана посредством промывной жидкости, состоящей из 4 объемов воды и одного объема аммиака. Промывают до удаления ионов хлора, что служит признаком полного удаления соли магния.

Для проверки на полноту промывания берут около 5 *кб см* фильтра, хорошо подкисляют азотной кислотой и прибавляют около одного *кб см* раствора $AgNO_3$. Фильтрат не должен мутиться, иначе продолжают промывание. По окончании промывания осадок сушат, затем высыпают во взвешенный платиновый тигель, а на осадок бросают предварительно обугленный и по возможности озоленный фильтр со следами приставшего осадка. Тигель с осадком

сначала прокаливают осторожно, а затем (по исчезновении запаха аммиака) прокаливают на сильном пламени (даже на паяльном столе).

Прокаленный осадок должен быть совершенно белый. Если побеление достигается медленно, то осадок обрабатывают (и неоднократно) азотной кислотой.

Нужно иметь в виду, что стаканчик для осаждения фосфорнокислого магния-аммония и палочка для помешивания должны быть особенно чисты; помешивание должно быть энергичным без прикосновения к стенкам стакана.



I. Числовые характеристики:

$$M_p = 246,49; M_w = 245; P_n = 1,2325; W_n = 1,2274.$$

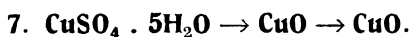
$$\text{Для } \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} — M_p = 203,34; P_n = 1,0167.$$

Как реакции, лежащие в основе метода, так и индивидуальные особенности, сущность метода и ход определения ничем не отличаются от тех, которые были описаны выше.

Здесь только нужно добавить, что в случае анализа $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ его нужно взвешивать, в виду его гигроскопичности, в стаканчике с притертой пробкой. Навеска магниевой соли будет равна $M/200$. Количество осадителя фосфорнокислой соли равно $(M/200) \cdot 1,5$.

Так как осадителем является фосфат, то после осаждения всего Mg-иона прибавляют под конец крепкий аммиак уже быстро, так как в данном случае нет оснований бояться осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Если для анализа берут окись магния или углекислый магний, то их предварительно растворяют в кислоте.

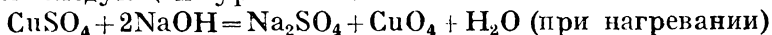
В. Примеры на осадки аморфные.



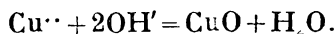
I. Числовые характеристики:

$$M_p = 249,71; M_w = 79,57; P_n = 1,2486; W_n = 0,3979;$$

II. Реакция, лежащая в основе метода, выражается следующим уравнением



или:



III. Сущность метода заключается в том, что Cu-ион осаждают едкой щелочью при нагревании в виде черной окиси меди. Последнюю после фильтрования, промывания горячей водой и сушения прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают. Весовая форма — CuO.

В данном случае осадок (CuO) и весовая форма (CuO) по составу совпадают.

Хотя при осаждении едкими щелочами последние легко адсорбируются и трудно отмываются, а при прокаливании не улетучиваются, однако, в данном случае применить аммиак для осаждения нельзя, так как образующийся осадок легко растворится в избытке, давая $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$.

IV. Индивидуальные особенности. 1. При осаждении едкой щелочью на холоду получается голубого цвета осадок гидроокиси меди по уравнению: $\text{Cu}^{++} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$. При осаждении из раствора, нагретого до кипения, гидроокись меди, отщепляя воду ($\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CuO}$), переходит в окись меди черного цвета. Осадок гидроокиси меди обладает более слизистой консистенцией, сравнительно плохо фильтруется и промывается.

Черный осадок окиси меди обладает более зернистой структурой, хорошо фильтруется и промывается.

Отсюда вывод: при осаждении Cu -иона в виде CuO нужно заботиться о том, чтобы раствор был достаточно нагрет и чтобы выпадающий осадок был черного цвета.

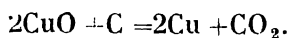
2. Как и во всех случаях осаждения едкими щелочами, осадок способен адсорбировать едкую щелочь в такой степени, что она не отмывается окончательно водой. Иначе говоря, стекающая с осадка сквозь фильтр промывная жидкость имеет нейтральную на лакмус реакцию, в то время как едкая щелочь не вся еще смыта. Объясняется это тем, что осадок, по мере промывания, уплотняется до такой степени, что промывная жидкость не в состоянии отмыть едкую щелочь по всей толще осадка, а только на поверхности тех канальцев, по которым она стекает в фильтрат. Но если такой осадок, промытый до нейтральной реакции, прокалить в тигле, а потом прокипятить с небольшим количеством воды и испытать фенолфталеином, то реакция окажется щелочной (фенолфталеин краснеет). Объясняется это тем, что от прокаливания осадок сильно сжимается, и едкая щелочь делается уязвимой для растворителя (воды).

Отсюда делают такой вывод: осадок после прокаливания и взвешивания, прежде чем выбрасывать, кипятят с небольшим количеством воды. Если прибавленный к прозрачной жидкости фенолфталеин покраснеет, т. е. раствор окажется щелочным, то осадок еще раз тщательно промывают через очень маленький фильтр до прекращения щелочной реакции, вновь прокаливают и взвешивают. Опыт показал, что в некоторых случаях, и именно при осаждении из разбавленных растворов, в прокаленном осадке находилось такое количество едкой щелочи, что на нее (после промывания осадка) затрачивалось около 0,5 куб. см децинормальной соляной кислоты.

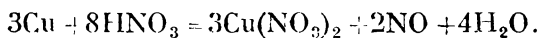
Поэтому, во всех случаях, когда осаждение вынуждены производить из разбавленных растворов (например, в контроле производства), на эту особенность осадка нужно обращать внимание.

Хотя при осаждении CuO из крепких растворов явление остаточной щелочности почти никогда не наблюдается, тем не менее прокаленный осадок всегда нужно испытывать на присутствие едкой щелочи.

3. Окись меди необычайно легко восстанавливается углем фильтра по уравнению:



Доказательством этого может служить то, что осадок после прокаливания имеет коричневатый оттенок. Если такой осадок смочить каплей - двумя крепкой азотной кислоты, то уже на холоду появляются бурые пары двуокиси азота, так как медь реагирует с азотной кислотой по уравнению:



Выделяющаяся при реакции NO бурлит, соединяясь с кислородом воздуха в NO_2 . Если же осадок состоял только из одной окиси меди, то выделение бурных паров не было бы, так как окись меди реагирует с азотной кислотой по уравнению: $\text{CuO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

При обработке азотной кислотой осадок сначала синее вследствие образования $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, но после осторожного выпаривания и прокаливания медь вновь переходит в окись меди по уравнению:



Вывод делаем такой: осадок после сжигания и озоления фильтра нужно смачивать каплей - двумя крепкой азотной кислоты, затем осторожно выпаривать и прокаливать.

Выше приведенные особенности осадка нужно иметь в виду при определении меди в виде окиси меди.

4. Навеска медного купороса определяется равенством: $P = M/2 \cdot 20 \cdot 10 = M/400$, так как CuO есть осадок аморфный.

Навеску едкого натра находят из равенства:

$$(2M/400) \cdot 1,5 = 2 \cdot 40 \cdot 1,5/400 = 0,3 \text{ г}$$

Так как едкий натр очень трудно дробить на мелкие кусочки и отвешивать, то целесообразнее отвесить сравнительно большое количество с таким расчетом, чтобы в 5 куб см раствора содержалось 0,3 г.

V. Ход определения может быть построен на основании изложенных выше индивидуальных особенностей и общих положений, касающихся CuO , как аморфного осадка.

Расчитанную навеску высыпают с часового стекла в стакан; приставшие к стеклу крупинки медного купороса или смывают кисточкой, или смывают дистиллированной водой. Далее прибавляют к навеске около 10 куб см горячей воды и ставят на водяную баню или на асбестовую сетку, подогреваемую небольшим пламенем газовой горелки, или ставят в горячую воду (в фарфоровой чаше).

В пробирку наливают 5 куб см раствора едкого натра, нагревают до кипения и по стеклянной палочке приливают к раствору навески, тщательно перемешивая, чтобы медный купорос целиком прореагировал с едким натром.

Если растворы медного купороса и едкого натра достаточно нагреты, то образующийся в первый момент смешения растворов голубой

осадок переходит в черный¹. К образовавшемуся осадку прибавляют горячей воды до 150 куб см, хорошо перемешивают, оставляют палочку в стакане и закрывают последний часовым стеклом. Сейчас же после этого¹ готовят все необходимое для фильтрования, согласно указаний, сделанных в параграфе о технике весового анализа.

Теперь фильтруют, сливая жидкость до отказа, прибавляют к осадку около 15 куб см горячей воды, хорошо перемешивают и переносят жидкость с осадком на фильтр. Держа стакан в наклонном положении над фильтром, смывают горячей водой приставшие к стенкам и ко дну стакана остатки осадка на фильтр и промывают горячей водой до исчезновения щелочной реакции.

После этого осадок с верхних частей фильтра смывают по возможности вниз к устью воронки. Далее воронку с осадком закрывают фильтровальной бумагой, высушивают в сушильном шкафу, а потом прокаливают в фарфоровом тигле, принимая все указания, сделанные в параграфе о технике весового анализа.

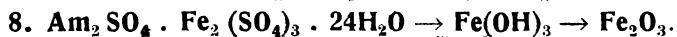
Так как осадок окиси меди легко восстанавливается углем фильтра, то его обрабатывают несколькими каплями азотной кислоты, осторожно выпаривают и прокаливают до постоянного веса.

Прежде чем выбросить осадок, к нему прибавляют 1—2 куб см воды, нагревают и прибавляют каплю фенолфталеина.

Если во время промывания не удалось отмыть весь едкий натр, то после обработки азотной кислотой получается NaNO_3 , который после прокаливания превращается в NaNO_2 , имеющий щелочную реакцию и, следовательно, окрашивающий фенолфталеин в красный цвет. В этом случае осадок еще раз промывают горячей водой, вновь прокаливают и взвешивают.

Если фильтрование и промывание осадка производилось в тигле Гуча, то обработка осадка азотной кислотой, очевидно, излишня.

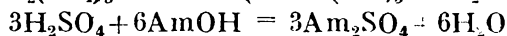
Испытание на полноту промывания едкого натра производят после прокаливания и взвешивания осадка, наливая в тигель Гуча горячей воды и выливая фильтр на фенолфталеин (или лакмус).



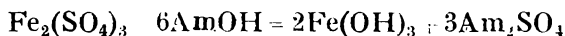
I. Числовые характеристики:

$$M_p = 964,38 \quad M_w = 159,68; \quad P_n = 0,8037. \quad W_n = 0,1331.$$

II. Метод основан на следующих реакциях:



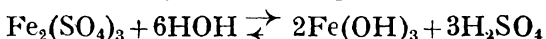
Суммарно:



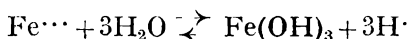
¹ Если осадок даже при температуре кипения раствора не чернеет, то это указывает на возможное присутствие в едком натре органических веществ (вследствие попадания бумаги и проч.). Такой едкий натр нужно предварительно сплавить в серебряном или никелевом (но не платиновом) тигле для разрушения органических веществ.

III. Сущность метода заключается в том, что освобождающуюся при гидролизе железных квасцов серную кислоту нейтрализуют аммиаком; осевшую гидроксид железа фильтруют, промывают горячей водой, сушат, прокаливают и взвешивают. Весовая форма — Fe_2O_3 .

IV. Индивидуальные особенности. 1. Соли окисного железа легко подвергаются гидролизу по уравнению:



или:



Как известно, гидролизу способствует сильное разбавление водой и повышенная температура. При нагревании раствора до кипения гидролиз заходит так далеко, что даже из крепких растворов железо выпадает само по себе, без прибавления осадителя, осаждаясь в виде гидроксид или в виде основной соли самого разнообразного состава.

Выпадающий осадок плотно пристает ко дну стакана, обладает слизистой консистенцией, очень плохо фильтруется и промывается.

Так как, с другой стороны, нагревание является необходимым при всех осаждениях, то стараются поставить осаждение в такие условия, при которых равновесие сдвигается справа налево до такой степени, что при нагревании никогда не выделяется осадок. Для этой цели прибавляют кислоту, в данном случае лучше крепкую азотную в количестве 0,5 *кб см*.

2. Окись железа хотя и в меньшей степени, чем окись меди, восстанавливается углем фильтра, а потому и здесь необходима при прокаливании осадка обработка азотной кислотой.

3. Навеска железных квасцов берется равной $M/6 \cdot 20 \cdot 10 = M/1200$ *. В качестве осадителя берется аммиак, как основание летучее и легко удаляющееся при прокаливании. Аммиак необходимо прибавить в таком количестве, чтобы его было достаточно и для нейтрализации серной кислоты, образующейся вследствие гидролиза квасцов, взятых в количестве $M/1200$, и для нейтрализации взятой в количестве 0,5 *кб см* крепкой азотной кислоты.

Так как для нейтрализации молекулы квасцов требуется шесть молекул аммиака, то для нейтрализации навески, равной $M/1200$, потребуется $6\text{NH}_3/1200 = 6,17/1200 = 0,09$ г газообразного аммиака. Так как удельный вес концентрированного аммиака равен 0,910, что отвечает 25% раствору, то имеем:

$$\begin{array}{l} 100 \dots 25 \\ x \dots 0,09 \end{array} \quad x = \frac{0,09 \cdot 100}{25} = 0,36 \text{ г раствора}$$

Принимая во внимание, что $v = P/d$, имеем, что объем требуемого аммиака $v = 0,36 : 0,910 = 0,4$ *кб см*.

* Так как в растворе молекула квасцов распадается, между прочим на два трехвалентные иона железа, то гр.-эквивалент квасцов $\mathcal{E} = M/6$.

Кроме того, нужно рассчитать объем аммиака, необходимый для нейтрализации 0,5 *кб см* прибавленной к раствору азотной кислоты ($d = 1,4$; 65,3%). Очевидно, что 0,5 *кб см* азотной кислоты отвечают $0,5 \times 1,4 = 0,7$ г раствора HNO_3 .

Чтобы найти количество безводной азотной кислоты, составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 100 \dots\dots 65,3 \\ 0,7 \dots\dots x \end{array} = x \frac{65,3 \cdot 0,7}{100} = 0,457 \text{ г.}$$

Аммиак нейтрализует азотную кислоту молекула на молекулу: $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$.

Чтобы найти количество газообразного аммиака, необходимое для нейтрализации 0,235 безводной азотной кислоты, составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 65,3 \dots\dots 17 \\ 0,457 \dots\dots x \end{array} x = \frac{0,457 \cdot 17}{65,3} = 0,12 \text{ г.}$$

Чтобы знать, какому количеству водного аммиака отвечает 0,12 г безводного аммиака ($d = 0,910$, 25%), составляем новую пропорцию:

$$\begin{array}{l} 100 \dots\dots 25 \\ x \dots\dots 0,12 \end{array} x = \frac{0,12 \cdot 100}{25} = 0,48 \text{ г раствора } \text{NH}_3$$

Отсюда требуемый объем аммиака $v = 0,48 : 0,910 = 0,527$ *кб см*.

Значит, всего аммиака, необходимого для нейтрализации серной кислоты образующейся вследствие гидролиза квасцов и для нейтрализации прибавленной в количестве 0,5 *кб см* крепкой азотной кислоты потребуется $0,4 + 0,53 = 0,93$ *кб см*. А полуторное количество водного аммиака составит $0,93 \times 1,5 = 1,4$ *кб см*.

В. Х о д о п р е д е л е н и я. Рассчитанную навеску железных квасцов количественно переносят в стакан. Для анализа выбирают невыветривавшиеся кристаллы. В стакан наливают около 10 *кб см* горячей воды для растворения навески, затем 0,5 *кб см* крепкой азотной кислоты и ставят или на водяную баню, или на сетку, подогреваемую маленьким пламенем газовой горелки, или в горячую воду (в фарфоровой чаше). Около полутора *кб см* концентрированного аммиака (25%) в пробирке разбавляют до 5 *кб см* и быстро приливают к раствору навески. Образовавшийся осадок тщательно перемешивают и разбавляют горячей водой до 150 *кб см*. Хорошо перемешивают; палочку оставляют в стакане и закрывают последний часовым стеклом. Пока осадок отстаивается (в течение 5 минут), быстро готовят все необходимое для фильтрования и прогревают воронку горячей водой.

После этого сливают через фильтр прозрачную жидкость до отказа, к осадку прибавляют около 15 *кб см* горячей воды, перемешивают

и переносят осадок вместе с жидкостью на фильтр. Остатки осадка смывают со стенок стакана горячей водой, а затем промывают осадок на фильтре до удаления SO_4 -ионов. Осадок высушивают и прокаливают в фарфоровом тигле до постоянного веса. Фильтр сжигают отдельно от осадка.

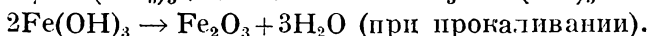
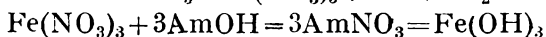
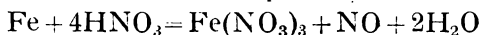
9. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

В качестве примера разберем анализ железной (цветочной) проволоки.

I. Числовые характеристики:

$$M_p = 55,84; P_n = 0,0931; M_w = 159,68; W_n = 0,1331.$$

II. Метод основан на реакциях:



III. Сущность метода заключается в том, что навеску проволоки растворяют в концентрированной азотной кислоте ($d = 1,4$ или $1,5$), разбавленной предварительно водой в отношении $1:5$, $1:10$, но не крепче $1:4$. По окончании растворения прибавляют горячей воды до 10 куб см , осаждают рассчитанным избытком аммиака, хорошо перемешивают; прибавляют горячей воды до 150 куб см и снова перемешивают. После этого палочку оставляют в стакане, покрывши затем последний часовым стеклом. После отсаживания осадка (приблизительно через 5 минут) осадок фильтруют, промывают горячей водой, сушат и прокаливают до постоянного веса.

IV. Индивидуальные особенности. 1. Гидроокись железа осаждается из разбавленных растворов в виде объемистого аморфного осадка. Чем разбавленнее раствор железа, чем разбавленнее раствор осадителя (аммиака) и чем медленнее осаждение, тем более полученные осадки склонны давать коллоидальные растворы, повышая результаты анализа. Особенно отмеченное свойство подмечается у солянокислых растворов, менее — для сернокислых и еще менее — для азотнокислых. Так, при осаждении разбавленным аммиаком ($0,01N$) из разбавленных растворов железной проволоки с содержанием чистого железа в $99,8\%$ было получено для солянокислых растворов от $100,90$ до $101,21\%$, для сернокислых растворов от $100,19$ до $100,73\%$ и для азотнокислых растворов от $100,09$ до $100,16\%$. Из концентрированных растворов быстрое осаждение крепким аммиаком дало $99,77 - 99,83\%$ *.

L. L. de Koninek¹ объясняет повышенное содержание железа загрязнением аммиака кремневой кислотой, которая извлекается аммиаком из стекла. Мои исследования только частично подтвердили

* Подробности см. N. A. Tananaeff: «Zur Frage über die Gewichtsbestimmung des Eisens und über die schnelle Auflösung des geglühten Eisenoxys» — Zeit. f. anorg. Ch. — 136 (1924) 184, 188.

¹ L. L. de Koninek — Lehrbuch der Chemischen Analyse, Bd. I (1904), 448.

это мнение, так как в случаях, когда содержащаяся в аммиаке кремневая кислота могла повысить результаты только на 0,2, в действительности повышение результатов временами доходило до 2%. Правильнее допустить повышенные результаты, как следствие адсорбированной воды, количество которой тем больше, чем больше поверхность осажденной гидроокиси железа, т. е., чем сильнее выражен коллоидальный характер осадка.

Такое допущение подтверждается внешним видом осадка и различными результатами при различной обработке осадка.

Если прокаливать осадок в виде сравнительно больших кусков, то на его поверхности при повышенной температуре появляются трещины. Иногда частички осадка выскакивали из тигля. Естественно предположение, что на поверхности осадка образуется плотная корка, которая препятствует полному удалению воды из внутренних частей осадка. Даже паяльный стол в таких случаях уменьшает вес осадка только весьма медленно.

Если осадок гидроокиси железа после озоления фильтра прежде, чем прокаливать, обработать азотной кислотой, удалить избыток кислоты выпариванием и прокалить, то получают более низкие и более близкие к действительности цифры. Растворенный в азотной кислоте осадок после выпаривания покрывает дно и нижнюю часть стенки тигля в виде тонкой пленки, вследствие чего легко улетучивается вся содержащаяся в осадке вода. Отсюда вывод: если осадок получен после осаждения из разбавленных растворов и после высушивания на фильтре имеет вид больших кусочков, то целесообразно перед прокаливанием растворить в небольшом количестве крепкой азотной кислоты, раствор выпарить, а оставшееся азотнокислородное железо прокалить до постоянного веса.

2. Прокаливание ведут обычно на горелке Теклу или Бунзена. Прокаливание на паяльном столе излишне, но не вредно. Распространенное мнение о недопустимости прокаливании окиси железа на паяльном столе нельзя считать обоснованным. Два осадка, давшие после прокаливании на горелке Теклу 99,83 и 99,75%, после прокаливании на паяльном столе в течение $1\frac{3}{4}$ часа показали 99,80 и 99,72%, а после вторичного прокаливании на паяльном столе результаты почти не изменились: 99,82 и 99,75%.

3. Если железную проволоку растворять в крепкой азотной кислоте, то скоро наступает пассивное состояние, и проволока уже перестает растворяться. Если же железную проволоку растворять в предварительно разбавленной в 5—10 раз водой азотной кислоте уд. в. 1,4—1,5 (но не 1,2), то растворение навески происходит очень скоро (минут 15), но не бурно.

4. Навеска железа будет равна $\text{Fe}/3 \cdot 20 \cdot 10 = \frac{56}{300}$, т. е. около 0,1 г.

Согласно уравнения, на один гр.-атом железа расходуется 4 молекулы, т. е. $63 \times 4 = 252$ г азотной кислоты ($d = 1,4$; 65%). Очевидно,

для растворения 0,1 г придется затратить $252 \times 0,1 : 56 = 0,45$ г или в круглых цифрах 0,50 г, а полуторное количество составит 0,75 г. Избыток HNO_3 , таким образом, составит 0,25 г. Полуторное количество (0,75 г), безводной HNO_3 будет отвечать $0,75 \cdot 100 : 65 = 1,15$ г или после деления на уд. вес (1,4) 0,8 куб см крепкой азотной кислоты, что составляет 16 капель (из пробирки).

Для осаждения железа в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ придется взять аммиака в количестве, необходимом для нейтрализации кислоты, затраченной на растворение, и взятой в избытке, т. е. для нейтрализации всей взятой в полуторном количестве азотной кислоты, т. е. 0,75 г.

Количество безводного аммиака, очевидно, будет равно $(0,75 : 17) : 63 = 0,2$ г, а количество водного аммиака будет равно $0,2 \times 100 : 17 = 1,21$. Разделив на уд. вес = 0,910, получим 1,3 куб см концентр. аммиака. Полуторное количество составит 2 куб см. Следовательно, для осаждения железа в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из раствора навески в 0,1 г в 0,8 куб см крепкой азотной кислоты ($d=1,4$) нужно взять 2 куб см крепкого раствора аммиака ($d=0,910$, 25%₆).

5. В железной проволоке обычно присутствует в незначительной степени примесь, как например, сера, фосфор, марганец и кремний. Последний окисляется в кремневую кислоту, которая переходит в осадок при осаждении аммиаком, а при прокаливании дает SiO_2 , увеличивая вес осадка. При очень точных определениях можно учесть содержание кремния в отдельной большой навеске и на этом основании вычесть из веса осадка вес образовавшегося SiO_2 . De Koninek¹ рекомендует определять вес примешанной двуокиси кремния сплавлением осадка с KHSO_4 , обработкой сплава водой и фильтрованием. Оставшуюся нерастворенной SiO_2 промывают, прокалывают и взвешивают. Остальные примеси неощутимо влияют на осадок.

6. Водные растворы аммиака разъедают стенки стеклянного сосуда, извлекая оттуда кремнекислоту. Последняя загрязняет осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, увеличивая его вес после прокалывания. Поэтому при точных определениях необходимо в отдельной пробе, путем выпаривания в платиновой чаше и прокалыванием полученного сухого остатка, определять содержание кремнекислоты в аммиаке².

Чтобы избежать слишком высоких результатов, обусловливаемых содержанием кремнекислоты в аммиаке, некоторые рекомендуют перегнанный аммиак сохранять в резиновых бутылках, а осаждение производить в платиновой чаше.

V. Х о д о п р е д е л е н и я. Навеску проволоки около 0,1 г помещают в маленький стакан, емкостью в 50 куб см, приливают 4 - 5 куб см горячей воды и 0,8 куб см (16 капель из пробирки) крепкой азот-

¹ Loco citato.

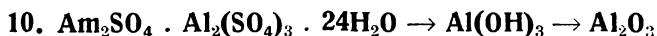
² По de Koninek'у (Loco citato), загрязнение аммиака кремнекислотой может повлечь к увеличению ошибок определения железа, при весе осадка от 0,2 до 0,3 г на 1%. Мне приходилось наблюдать ошибки от примеси кремнекислоты в аммиаке, не превышающие 0,2%. Ошибки (в сторону увеличения) на 1 и даже 2%, как отмечено выше, зависят от других причин.

ной кислоты (уд. в. 1,4), закрывают стакан часовым стеклом и осторожно нагревают. Начинается энергичное растворение железной проволоки, которое кончается в среднем за четверть часа. После этого выпуклую часть часового стекла смывают над стаканом для осаждения; туда же переливают раствор азотнокислого железа, смывая тонкой струей горячей воды стенки и дно стакана, доводя конечный объем раствора до 10 куб. см. В пробирку наливают около 2 куб. см крепкого аммиака (25%) и разводят горячей водой до 5 куб. см. Выливают аммиачный раствор в раствор азотнокислого железа, тщательно перемешивают, прибавляют горячей воды до конечного объема 150 куб. см и перемешивают. Палочку оставляют в стакане, последний закрывают часовым стеклом. Через пять минут фильтруют, промывают горячей водой, сушат, сжигают фильтр отдельно от осадка и прокаливают вместе с осадком в фарфоровом тигле до постоянного веса. Целесообразнее высушенный осадок, прежде чем его прокалить, растворить в небольшом количестве крепкой азотной кислоты, бросить туда сжженный и по возможности озоленный фильтр, выпарить досуха и прокалить.

Наиболее точные результаты получаются, если определение железа вести без осаждения¹. Для этого взвешивают навеску железа в платиновом тигле (около 0,1 г), наливают 4—5 куб. см горячей воды и 0,8 куб. см (16 капель) азотной кислоты (уд. в. 1,4). Закрывают часовым стеклом и, если нужно, нагревают. По окончании растворения споласкивают часовое стекло, тигель ставят над горелкой в расстоянии 10—20 см и нагревают маленьким коптящим пламенем. По удалении всей избыточной азотной кислоты сухой остаток прокаливают до постоянного веса и полученную окись железа взвешивают.

Все определение продолжают около трех часов.

Опыт показал, что так же можно определять железо в серноокислых растворах. Хлорное железо выпариванием с избытком серной кислоты превращают в серноокислое, а затем выпаривают досуха и прокаливают.

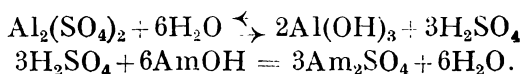


I. Числовые характеристики:

$$M_p = 906,64; M_w = 101,94;$$

$$P_n = 0,7553; W_n = 0,0841.$$

II. В основе метода лежат следующие реакции:



Суммарно: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{AmOH} = 3\text{Am}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$.

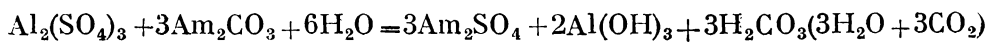
При прокаливании осадка получается весовая форма:



III. Сущность метода заключается в том, что осеждающаяся вследствие гидролиза алюминиевых квасцов серную кислоту нейтрализуют аммиаком; осевшую гидроокись алюминия фильтруют, промывают горячей водой, сжигают мокрой в платиновом тигле, прокаливают и взвешивают.

¹) N. A. Tananaeff. — Zeit. f. anorg. Ch. — 136 (1924), 186.

IV. Индивидуальные особенности. Гидроокись алюминия, особенно если ее осаждают из разбавленных растворов, чувствительно растворима в избытке аммиака, образуя алюминат аммония. Но если осаждают углекислым аммонием, то такого явления не наблюдается. Правда, при осаждении углекислым аммонием происходит обильное выделение CO_2 , что видно из уравнения:



Вследствие обильного выделения углекислого газа происходит разбрызгивание жидкости, а потому возможны потери. Поэтому ход определения ведут таким образом, чтобы предупредить разбрызгивание.

Впрочем, при осаждении из концентрированных растворов явление растворения гидроокиси алюминия почти не наблюдается.

2. Навеска алюминиевых квасцов (как и железных) равна $M/200$. Количество аммиака для осаждения, как и в случае железных квасцов, равно $(6M/1200)$. $1,5 = 0,4$ *кб см*, а полуторное количество — $0,6$ *кб см*.

V. Ход определения. Рассчитанную навеску не выветрившихся квасцов растворяют в 10 *кб см* горячей воды и прибавляют к полученному раствору $0,6$ *кб см* аммиачного раствора, разбавленного до 5 *кб см* горячей водой (в пробирке).

Образовавшийся осадок очень тщательно перемешивают и разбавляют горячей водой прибл. до 150 *кб см*, хорошо перемешивают, палочку оставляют в стакане и закрывают последний часовым стеклом. Осадок отсаживается через 5 минут. Полученный из крепких растворов осадок гидроокиси алюминия имеет белый крахмалистый цвет, занимает небольшой объем, быстро отсаживается после взмучивания.

Отсевший осадок фильтруют (предварительно прогреть фильтр с воронкой горячей водой), промывают осадок горячим двухпроцентным раствором AmNO_3 , один раз декантацией, а потом на фильтре, сжигают и прокалывают вместе с фильтром, еще влажным, в платиновом тигле. Сначала прокалывают на Бунзеновской горелке, а потом 15 — 20 минут на паяльном столе.

Если хотят осаждение вести при помощи Am_2CO_3 , то сначала к раствору квасцов прибавляют недостаточное количество, а именно $0,3$ *кб см* аммиака, перемешивают, а потом 5 *кб см* насыщенного раствора.

Очевидно, осаждение углекислым аммонием невозможно, если на ряду с алюминием в растворе находится кальций.

Полученный из разбавленных растворов осадок гидроокиси алюминия имеет желатинозный вид, очень медленно отсаживается, медленно фильтруется и трудно промывается. Поэтому в некоторых руководствах рекомендуют фильтрование осадка гидроокиси алюминия производить под уменьшенным давлением (применяя водоструйный насос), а чтобы фильтр не прорвался, под фильтр рекомендуют подкладывать платиновый сетчатый конус.

Полученный при описанных выше условиях осадок гидроокиси алюминия настолько легко и быстро (20 — 30 минут) фильтруется и промывается, что прибегать к разрежению при фильтровании не имеет смысла.

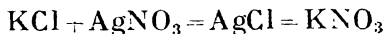
11. $KCl \rightarrow AgCl \rightarrow AgCl$.

I. Числовые характеристики:

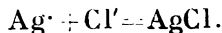
$$M_p = 74,56; M_w = 143,34$$

$$P_n = 0,3728; W_n 0,7167$$

II. Метод основан на реакции:



или:



III. Сущность метода заключается в том, что Cl^- -ион осаждается из кислого азотнокислого раствора посредством азотно-кислого серебра. Отсевший осадок $AgCl$ фильтруют, промывают горячим однопроцентным раствором азотной кислоты в тигле Гуча, сушат при 130° до постоянного веса и взвешивают.

Весовая форма — $AgCl$.

V. Индивидуальные особенности. 1. Соли серебра, особенно галлоидные соли, легко разлагаются на свету с выделением серебра. Отсюда вывод: работать с солями серебра, по возможности, защищая осадок от действия света.

Осадок $AgCl$ от действия дневного света сначала делается фиолетовым, потом постепенно чернеет. Фиолетовый оттенок осадка не служит признаком непригодности осадка; почернение осадка указывает на его разложение — такой осадок нужно выбросить.

2. Свеже осажденный осадок хлористого серебра при промывании холодной водой легко дает коллоидный раствор в виде молочной мути, проходящей через фильтр, вследствие чего возможна большая потеря осадка.

Чтобы предупредить образование коллоидного раствора, нужно осаждать из горячего подкисленного раствора, так как высокая температура и присутствие в растворе электролита, особенно кислоты (если только она не растворяет осадка), способствует коагуляции коллоида.

3. Осадок $AgCl$ не выдерживает высокой температуры, необходимой для прокаливания осадка (осадок разлагается с выделением серебра).

В виду этого, для получения весовой формы осадок сушат в тигле Гуча при 130° до постоянного веса.

Вот почему осадок хлористого серебра фильтруют и промывают в заранее приготовленном тигле Гуча.

4. Вообще говоря, в случаях, когда требуется подкисление, кислоту прибавляют к раствору навески; но в данном частном случае этого сделать нельзя, так как при нагревании раствора хлористого калия в присутствии азотной кислоты может выделяться HCl в результате обменного разложения по уравнению: $KCl + HNO_3 = KNO_3 + HCl$.

Вот почему азотную кислоту прибавляют к осадителю, т. е. к раствору $AgNO_3$. Если бы задача сводилась к определению $AgNO_3$, осаждая Ag^+ -ион хлоридом, то в таком случае азотную кислоту, согласно

общему правилу, прибавляют к раствору анализируемого вещества, а не к осадителю.

V. Ход определения. Навеску, равную $M/1 \cdot 20 \cdot 10 = M/200$, растворяют в 10 куб см горячей воды. Навеску целесообразно растворить в стакане из желтого стекла; за отсутствием такового, растворяют в обычном стакане, но закрывают его колпаком из черной бумаги, чтобы защитить осадок от действия света.

Осадитель в количестве $(M/200) 1,5$ растворяют в пробирке, в 5 куб см горячей воды, подкисленной 0,5 куб см = 10 капель крепкой азотной кислоты, и приливают к горячему раствору хлористого калия.

Тщательно перемешивают осадок, разбавляют горячей водой до 150 куб см, вновь перемешивают, оставляют палочку в стакане, закрывают его часовым стеклом и ставят в защищенное от света место.

Осадок $AgCl$ отсаживается медленнее других аморфных осадков; целесообразнее, поэтому, производить осаждение перед концом рабочего дня и оставить осадок отсаживаться в течение ночи.

Как бы хорошо осадок ни отсел, на поверхности раствора всегда плавают белые пленки хлористого серебра, но они не затрудняют фильтрация, так как весьма легко отфильтровываются. |

Фильтруют осадок через тигель Гуча, сливая жидкость по стеклянной палочке, конец которой должен быть прилеплен к внутренней стенке тигля. Если же держать кончик палочки над дном тигля, то энергично стекающая по палочке жидкость размывает плотно покрывающую дно тигля асбестовую подстилку.

Смывание осадка со стенок и дна стакана, а также промывание осадка в тигле производят горячей водой, подкисленной азотной кислотой (1 : 100).

Промывание ведут до прекращения в фильтрате реакции на ионы серебра.

После промывания тигель с осадком ставят плотно на стопку фильтровальной бумаги. После того, как жидкость перестанет всасываться фильтровальной бумагой, тигель с осадком ставят, подославши фильтровальную бумагу, в сушильный шкаф и сушат при 130° до постоянного веса (на что требуется 2—2 $\frac{1}{2}$ часа).

Охладивши тигель в эксикаторе (около получаса) взвешивают, определяют по разности вес $AgCl$ и, на основании найденной весовой формы, вычисляют процентное содержание KCl в данном препарате.

12. $AgNO_3 \rightarrow AgCl \rightarrow AgCl$.

I. Числовые характеристики:

$$M_p^- = 169,89; P_{n1}^- = 0,8495; M_w = 143,34; W_n 0,7167.$$

Сущность определения, индивидуальные особенности и ход определения те же, какие указаны в предыдущей задаче.

Изменение будет заключаться в том, что в этой задаче можно подкислять азотной кислотой раствор навески, т. е. $AgNO_3$.

В качестве осадителя берут соляную кислоту ($d=1,19$; $37,23\%$) в количестве $(M/200) \cdot 1,5 = 0,27$ г газообразн. HCl , что соответствует $0,27 \cdot 100 : 37,23 = 0,73$ г конц. соляной кислоты. После деления на удельный вес (1,19), получим нужное для осаждения количество концентр. соляной кислоты $0,73/1,19 = 0,6$ куб см.

Навеска равна $M/200$.

С. Примеры на анализ без осаждения.

(Определение щелочных металлов).

Катионы щелочных металлов не образуют типичных осадков определенного состава, которые после фильтрования, промывания и прокаливания давали бы весовую форму.

Поэтому катионы щелочных металлов, в виде растворимых солей, выпаривают досуха, сушат или прокаливают до постоянного веса. Полученная и прокаленная до постоянного веса соль и служит весовой формой, на основании которой определяется процентное содержание.

Само собою разумеется, что при таком способе определения щелочных металлов, на ряду с их солями, в растворе не могут присутствовать (кроме аммиачных) никакие другие не летучие соли.

Поэтому, для определения щелочных солей берут вещества, в которых, кроме щелочных и аммиачных солей, нет никаких других нелетучих солей; или же приступают к анализу щелочей после предварительного количественного удаления всех других катионов (как это делается, напр., в силикатах).

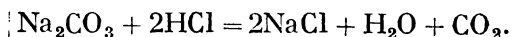
В качестве примера разберем ниже определение соды (или поташа).

13. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$ NaCl .

1. Числовые характеристики:

$$M_p = 106; P_n = 0,5300; M_w = 58,46; W_n = 0,5846.$$

В основе метода лежит реакция:



III. Сущность метода. Навеску соды в платиновой чашечке или платиновом тигле разлагают полуторным избытком соляной кислоты, полученный раствор выпаривают досуха, прокаливают до постоянного веса и взвешивают. Остаток представляет NaCl , который является весовой формой, на основании которой и вычисляют процентное содержание.

IV. Индивидуальные особенности. — Сода гигроскопична; поэтому ее нельзя взвешивать открыто на часовом стекле. Лучше всего соду отвешивать в стаканчике с притертой пробкой. Очевидно, точно взвесить рассчитанную навеску нельзя; но и для приближенного взвешивания приходится несколько раз открывать ампулку, чтобы высыпать или досыпать порошка соды, что связано с поглощением влаги. Чтобы избежать этого, можно поступать так. На часовом стекле при помощи технических весов отвешивают рассчи-

танную навеску. Такое же, на глаз, количество соды быстро всыпают в ампулку и закрывают притертой пробкой. Теперь на аналитических весах точно отвешивают отсыпанное количество соды, уже не открывая крышки. Даже при плохом глазомере отвешенное количество соды будет достаточно для определения.

2. Если приравнять NaCl к кристаллическому осадку, то навеску соды нужно взять равной $M/200$. Следовательно, эта навеска будет эквивалентна навеске CaCO_3 . В таком случае и полуторный избыток соляной кислоты будет такой же, какой рассчитан для CaCO_3 , т. е. 1,25 кб см или 25 капель.

3. Выпаренный на водяной бане досуха остаток нужно для окислительного удаления влаги слабо прокалить. Но кристаллы поваренной соли всегда содержат в себе маточный раствор, вследствие чего при сильном нагревании кристаллики растрескиваются, вылетают из чаши или тигля, обуславливая этим неправильные результаты (от потери). При быстром охлаждении также возможно растрескивание.

Чтобы, по возможности, избежать этого, поступают так.

Выпаренный досуха остаток NaCl закрывают часовым стеклом (в случае платинового тигля — платиновой крышкой), ставят в сушильный шкаф и постепенно повышают температуру до 280° — 300° . При повышенной температуре нагревают около четверти часа.

Теперь быстро ставят чашу (или тигель) на треугольник и нагревают осторожно пламенем газовой горелки, вода пламенем по дну чаши. Держат пламя на одном месте до тех пор, пока не появится темнокрасное пятно. Сейчас же переводят пламя на соседнее место, нагревая его также до темнокрасного каления. Таким образом, прогревают все дно, избегая сильного (до яркокрасного каления) накала, могущего повести к улетучиванию поваренной соли, следовательно, к ее потере.

Прокаленный остаток ставят снова в сушильный шкаф и постепенно понижают температуру.

После этого охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

V. Ход определения. Взятую навеску около $M/200$ всыпают в платиновый тигель или чашу, смывая приставшие частички соды водой. Заливают навеску тонким слоем горячей воды, пока не растворится. Закрывают чашу (или тигель) часовым стеклом, и, приподымая стекло, понемногу прибавляют рассчитанное количество соляной кислоты. Когда совершенно прекратится выделение углекислого газа, смывают тонкой струей воды выпуклую часть стекла и выпаривают досуха на водяной бане. Теперь закрывают чашу часовым стеклом (а тигель крышкой), ставят в сушильный шкаф и постепенно поднимают температуру до 280 — 300° , держа при последней около четверти часа. Затем прокалывают чашку до температуры каления, как описано выше, снова ставят в шкаф и постепенно понижают температуру. В заключение охлаждают чашу с остатком в эксикаторе (не меньше 15 мин.) и взвешивают.

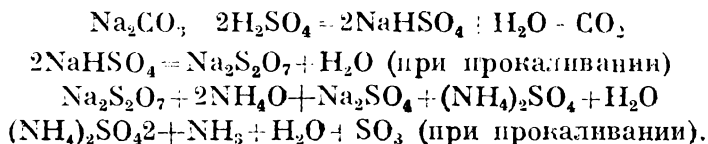
По примеру соды, определяют поташ, имея в виду, что он еще гигроскопичнее соды.



I. Числовые характеристики:

$$M_p - 106; P_n - 0,5300; M_w = 142,06; W_n = 0,7103.$$

II. В основе метода лежат следующие реакции:



III. Сущность метода. Рассчитанную навеску в платиновой чаше (или тигле) растворяют в возможно малом избытке воды, затем осторожно прибавляют полуторное количество серной кислоты. Воду выпаривают на водяной бане, а избыток серной кислоты удаляют сначала осторожным, а потом более или менее сильным прокаливанием. Получившуюся пиросоле смачивают крепким аммиаком до запаха, снова выпаривают и потом прокалывают до разложения сернокислого аммония. Полученный остаток взвешивают и на основании полученного веса вычисляют процентное содержание.

IV. Индивидуальные особенности. Что касается взятия навески, то об этом подробно сказано при определении соды в виде NaCl. Центральную часть определения представляет перевод соды в Na_2SO_4 . Путь для этого такой.

Сначала рассчитывают полуторный избыток H_2SO_4 , который, очевидно, равен $(\text{H}_2\text{SO}_4/200) \cdot 1,5 = 98/200 \cdot 1,5 = 0,735$ г; разделив на удельный вес (1,84), получаем: $0,735 : 1,84 = 0,4$ куб см или $0,4 : 0,05 = 8$ капель концентрированной серной кислоты.

Это количество кислоты и прибавляют к навеске соды.

Выпаривание на водяной бане не дает сухого остатка, так как серная кислота кипит только при 340° . Поэтому, в конце выпаривания остается влажный от H_2SO_4 остаток. Для удаления избытка H_2SO_4 сначала чашу нагревают на небольшом пламени и на некотором отдалении от нее. Постепенно остаток твердеет (образуется NaHSO_4), а при более сильном нагреве снова расплывается (плавится NaHSO_4). При светлокрасном калении улетучивается SO_3 в виде тяжелых белых паров. Остаток представляет пиросоле $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, которая с большим трудом разлагается на Na_2SO_4 и SO_3 (и при том с риском потери части сернокислого натра). Легче разложение происходит, если к охлажденной пиросоли прибавить крепкого аммиака (по каплям) до запаха. Теперь, после выпаривания досуха, образовавшийся Am_2SO_4 уже легко разлагается на NH_3 и SO_3 . Остается Na_2SO_4 .

V. Ход определения. Навеску соды, равную $M/200$, сыпают в платиновую чашу и заливают горячей водой до растворения. Закрывают чашу часовым стеклом. Рассчитанное количество серной

кислоты (8 капель) разбавляют водой и, приподымая стекло, постепенно прибавляют к раствору соды. Когда прекратится выделение CO_2 , часовое стекло смывают, а чашу ставят на водяную баню. Когда раствор вышарится почти досуха (остается влажное пятно от H_2SO_4), нагревают на пламени, начиная с маленького, и кончая сильным пламенем, пока не покажутся белые пары (от SO_3). Теперь тигель охлаждают и прибавляют каплями концентр. аммиак до запаха. Выпаривают и слабо прокаливают до полного разложения Am_2SO_4 , о чем судят по прекращению выделения белых паров. Теперь прокаливают стенки чаши (для окончательного удаления следов Am_2SO_4), охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Удаление избытка серной кислоты представляет нудную операцию, не всегда удающуюся у начинающего. Но определение соды в виде Na_2SO_4 надежнее, чем в виде NaCl .

Подобно соде определяется и поташ в виде K_2SO_4 .

П а р н ы е о п р е д е л е н и я .

Под парными определениями здесь разумеются определения в электролите катиона и аниона, что дает более уверенное представление о чистоте данного продукта, так как процентное содержание, найденное на основании определения катиона, подтверждается совпадением с процентным содержанием, найденным на основании определения аниона.

Так, если мы нашли в заводском продукте 99,55% медного купороса, осаждая Cu -ион в виде CuO и 99,45%, осаждая SO_4 -ион в виде BaSO_4 , то мы можем утверждать, что в продукте в среднем находится 99,50% и при том утверждать с большей уверенностью, чем на основании определения только в виде CuO , или только в виде BaSO_4 .

Вообще говоря, для определения процентного содержания чистого препарата в заводском продукте необходимо делать парные определения, контролируя свою работу сходимостью результатов парного определения.

В более ответственных случаях нужно делать два определения катиона и брать среднее из них и два определения аниона, также выводя среднее из них. Парное определение, произведенное при таких условиях, обладает особенной ценностью.

Для того, чтобы не делать двух навесок, обычно поступают так: сначала в растворе навески осаждают один ион, а потом в фильтрате другой. Против этого можно высказать следующие соображения. В раствор вводятся акцепторы (щелочные или аммиачные соли и др.), которые или повышают растворимость осадка, или сопряженно с ним осаждаются и от него не отмываются.

Кроме того, пока не кончено одно определение, нельзя начинать другого: нужно дождать конца фильтрования и промывания, чтобы приступить к осаднению из фильтрата другого иона. Это лишает

ценного при аналитической работе параллелизма и связанного с ним ускорения темпа работы.

Нужно указать еще на одно возможное неудобство: иногда фильтрат так разбавляется, что из него нельзя получить надлежащего качества осадка без предварительного выпаривания и уменьшения объема.

Поэтому для производства парных определений целесообразнее поступать так. Берут десятикратную навеску, рассчитывая ее по аморфному осадку. (Для кристаллического осадка это составит пятикратную навеску).

Для осаждения аморфных осадков берут пипеткой 10 *кб см* и осаждают по правилам, указанным для аморфных осадков. В другой стакан наливают 20 *кб см* (что составит нормальную навеску для кристаллического осадка), разбавляют до 100 *кб см* и осаждают по правилам для кристаллических осадков.

Для пояснения сказанного разберем три примера.

1. Оба осадка аморфные; определение $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Отвешивают (М/400) . 10, растворяют в мерной колбе емкостью в 100 *кб см*. Берут для определения Cu -иона в виде CuO и для определения Cl -иона в виде AgCl по 10 *кб см*. Производят параллельное осаждение. Так как AgCl осаждается медленно, сначала фильтруют, промывают, сушат и прокалывают CuO . Когда прокаливается или охлаждается CuO , приступают к фильтрованию AgCl .

2. Оба осадка кристаллические. Определение $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Отвешивают (М/200) . 10, растворяют в колбе емкостью в 100 *кб см*. Берут по 10 *кб см* в два стакана и разбавляют до 100 *кб см*. В одном стакане осаждают BaSO_4 . Пока осадок отсаживается, приступают к осаждению $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. Один осадок аморфный, а другой — кристаллический определение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Отвешивают М/400 . 10 и растворяют в колбе емкостью в 100 *кб см*. Для осаждения Cu -иона в виде CuO берут 10 *кб см*, в другой стакан для определения SO_4 -иона в виде BaSO_4 наливают 20 *кб см* (что отвечает М/200, т. е. навеске для кристаллических осадков), разбавляют до 100 *кб см* и осаждают BaSO_4 . Пока отсаживается осадок BaSO_4 , осаждают и обрабатывают осадок CuO .

Во всех разобранных случаях берут большие навески (в случае $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ больше 6 г), что позволяет производить взвешивание с точностью до третьего десятичного знака, т. е. быстро, и все-таки такую навеску можно считать за теоретически рассчитанную навеску, а это дает возможность применить для вычисления процентного содержания упрощенную формулу: $S = 100 \frac{w}{W_n}$.

15. $\text{MeCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$

Определение угольной кислоты.

Угольную кислоту определяют двояким образом: или по разности, или выделяющуюся угольную кислоту поглощают и взвешивают.

1. Первый способ простой, быстрый, но неточный, выполняется посредством особых приборчиков разнообразных по конструкции. Один из таких приборчиков изображен на рис. 16.

Сущность определения сводится к тому, что навеску карбоната разлагают кислотой (соляной, серной, азотной), причем образующийся при реакции углекислый газ удаляется из аппарата. Разница в весе аппарата до начала и после окончания реакции укажет на количество углекислого газа, которое и выражают в процентах по отношению к взятой навеске.

Ход определения. В сосуд *A* ссыпают навеску (около грамма) карбоната и заливают небольшим количеством воды; в сосудике *B* содержится кислота для разложения.

Кислоту берут такую, чтобы образовавшаяся после реакции соль была растворима в воде. Вообще, предпочитают применять соляную кислоту. В *B* содержится концентрированная серная кислота, служащая для сушения газа.

Перед началом опыта взвешивают весь аппарат, содержащий навеску, воду, кислоту для разложения и кислоту для сушения. Определение начинают с того, что немного открывают кран *Г*, чтобы кислота вливалась в аппарат отдельными каплями и чтобы газовыделение было медленное. Когда реакция прекратится, спускают всю кислоту и закрывают кран. Теперь нагревают на водяной бане приблизительно до 50° , соединяют прибор в *Д* с водоструйным насосом (или аспиратором) и протягивают в течение нескольких минут воздух. После этого аппарат охлаждают и взвешивают.

Для получения более точных результатов аппарат еще раз нагревают и еще раз пропускают через него воздух.

Должен получиться постоянный вес прибора.

2. Адсорбционный способ определения угольной кислоты, по Фрезениусу¹, выполняется посредством прибора, изображенного на рис. 17, который состоит из следующих частей.

Колба *A* емкостью в 150—300 куб. см, закрываемая дважды просверленной каучуковой пробкой. Сквозь одно отверстие пробки проходит стеклянная трубка *dd'*, дважды изогнутая с шариковым расширением (*c*). Посредством каучуковой трубки с зажимом *d* трубка *dd'* может соединяться или с воронкой *e*, или с натрошной трубкой *f*,

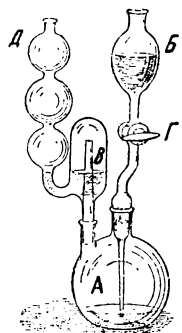


Рис. 16.

¹ R. Fresenius — Einleitung zur Quantitativen Chemischen Analyse, 1875, 149 стр.

наполненной натронной известью и соединенной с колбой *g*, в которой находится раствор щелочи.

Через другое отверстие пробки проходит другая стеклянная → трубка, снизу косо срезанная, с шариковым расширением *h*. U-образная трубка *i* (17 см высоты и 16 мм ширины) содержит во внутреннем сгибе только немного хлористого кальция. Две другие трубки *k* и *l* равны по величине трубке *i*, но в трубке *k*, заполняя ее полностью, находится хлористый кальций, трубка *l* заполнена кусочками пемзы, пропитанными обезвоженным медным купоросом ¹.

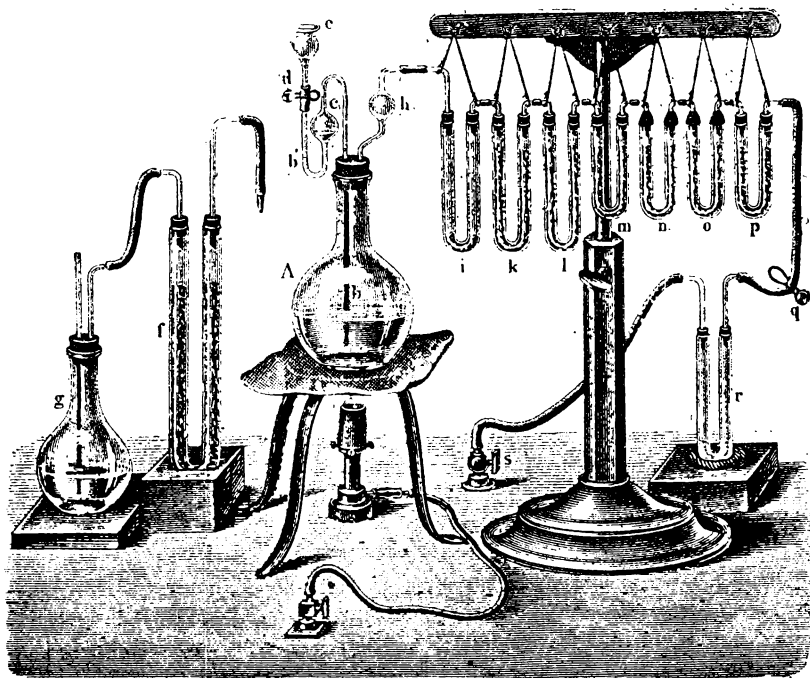
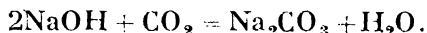


Рис. 17.

Трубки *m*, *n*, *o*, *p* равны по величине (11 см высоты и 12 мм ширины), трубка *m* содержит хлористый кальций, трубки *n* и *o* на $\frac{5}{6}$ наполнены грубозернистой натронной известью, а верхняя $\frac{1}{6}$ часть заполнена грубозернистым хлористым кальцием. Цель хлористого кальция в верхних частях трубок — задерживать воду, которая образуется при взаимодействии CO_2 с NaOH :



Трубка *p* содержит в наружном колене натронную известь, а во внутреннем колене — хлористый кальций. Трубки *i*, *k*, *l*, *m* служат для поглощения водяных паров и паров соляной кислоты. Трубки

¹ Кусочки пемзы при кипячении обрабатываются в течение нескольких минут насыщенным медным купоросом, затем вынимаются и сушатся до обезвоживания медного купороса.

n и *o* служат для поглощения углекислого газа, выделяющегося при реакции, трубка *p*, содержащая хлористый кальций и натронную известь, предохраняет трубки *n* и *o* от углекислого газа и водяных паров, содержащихся в атмосферном воздухе.

Трубки *n* и *o* закрыты обыкновенными пробками и залиты менделеевской замазкой (значительно лучше трубки с притертой пробкой).

Остальные трубки закрыты или каучуковыми пробками, или корковыми, но залиты менделеевской замазкой.

Однажды собранный аппарат может работать долгое время. Часто приходится менять только содержимое трубок *i* и *n* (отчасти и *o*).

Ход определения. В колбу *A* всыпают навеску (около грамма), взвешивают трубки *n* и *o* и соединяют все части аппарата, как указано на рисунке. Теперь проверяют герметичность соединения отдельных частей аппарата. Для этого высасывают из аппарата воздух посредством ампиатора (или водоструйного насоса *S*) через трубку *r* (в которой находится немного воды), соединенную с аппаратом каучуковой трубкой с зажимом *q*. Последний во время высасывания воздуха должен быть открыт (а зажим *d* должен быть закрыт). Если герметичность соединения полная, то через воду в трубке *r* пузырьки будут проходить только короткое время. В случае же неполной герметичности пузырьки будут наблюдаться все время.

Когда прибор готов, берут несколько больше рассчитанного количества соляной кислоты, малыми порциями наливают в воронку *e* и регулируют ее приток в колбу *A* посредством зажима *d* таким образом, чтобы через воду в трубке *r* пузырьки проходили со скоростью 3—4 в секунду.

Выливши всю кислоту (и сполоснувши ее), соединяют трубку *f* с *d* и пускают в ход медленным темпом водоструйный насос. Одновременно нагревают жидкость в колбе *A* почти до кипения.

Ток воздуха пропускают около четверти часа, после чего совершенно охладившиеся¹ в весовой комнате трубки *n* и *o* взвешивают. Прибыль в весе укажет количество углекислого газа, которое и выражают в процентах.

При повторных опытах меняют хлористый кальций в трубке *i*, трубку *n* заполняют свежим составом, помещая ее на место *o*, а трубку *o* на место *n*.

Для того, чтобы не менять часто адсорбирующую часть аппарата, целесообразно, вместо трубок *n* и *o* применять кали-аппарат (с концентр. раствором едкой щелочи), с правой стороны которого прикреплена *U* образная трубка, наполненная кусочками едкой щелочи.

Хлористый кальций, служащий для наполнения трубок, не должен содержать окиси кальция. В виду этого, через трубки, наполненные хлористым кальцием, пропускают углекислый газ, чтобы окись кальция перевести в углекислый, а потом избыток углекислого газа удаляют током сухого воздуха и только после этого употребляют их для составления аппарата.

¹ При поглощении углекислого газа натронная трубка *n* заметно разогревается.

II. АНАЛИЗ НЕОПРЕДЕЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Под неопределенными соединениями мы будем разуметь такие, составные части которых не находятся в закономерных отношениях, так что на основании найденного процентного содержания одной составной части мы не можем путем вычисления определить процентное содержание остальных составных частей. Кроме того, процентное содержание составных частей неопределенных соединений может колебаться в самых широких пределах: в то время как содержание одной составной части выражается десятками процентов, содержание других составных частей выражается в десятых и сотых частях процента. Так, в силикатах содержание Al_2O_3 доходит до 40%, а содержание CaO или MgO может выражаться десятными и сотыми частями процента. В сплаве содержание Sn доходит до 80—90%, а содержание Pb выражается величиной в 0,2—0,3%.

Неопределенные соединения нередко характеризуются обилием составных частей (от полдюжины и выше десятка), которые, находясь в растворе, служат акцепторами при осаждении каждой из остальных. Последовательное определение составных частей предполагает осаждение и отделение каждой из них от всех остальных. Техника отделения, связанная с накоплением фильтратов, в которых также производится осаждение с целью отделения—является весьма характерной для анализа неопределенных соединений.

Накопление фильтратов связано с накоплением в них электролитов, применяемых для осаждения (иногда и для растворения) осадков. Вводимые электролиты не относятся индифферентно к осадку: они или повышают его растворимость, или сопряженно с ним осаждаются.

Очевидно, к анализу неопределенных соединений нельзя применить общих правил весового анализа; при анализе неопределенных соединений мы не можем получить надлежащего (по объему и структуре) качества осадка; осадки, получаемые при анализе неопределенных соединений (т. е. в присутствии акцепторов), никогда не бывают чистыми: от нас зависит получить осадок, не загрязненный осадителем, но получить осадок чистым (т. е. свободным от акцепторов) в присутствии акцепторов мы не можем¹. Если в присутствии акцепторов нельзя получить чистого осадка, то стараются свести к минимуму результаты сопряженного осаждения. Один из наиболее распространенных приемов, ведущий к этой цели и формулированный Moser'ом², заключается в следующем. Дают осесть загрязненному осадку и декантируют прозрачный раствор (если нужно через фильтр), удаляя тем самым главную массу акцепторов. Осадок растворяют в подходящем раствори-

¹ Вспомним тщетную попытку Van't Kruys'a получить чистым осадок $BaSO_4$; он мог только предложить способ очищать загрязненный осадок, но его способ оказался сомнительным и никем не применяется (см. Zeit. f. anal. Ch. — XLIX (1910), 393.

² L. Moser — Zeit. f. anal. Ch. — LIX (1920), 1.

теле и вновь осаждают уже при минимуме акцепторов, получая более чистый осадок.

Нужно заметить, что описанный прием не применим к нерастворимым осадкам. Акцепторы описанным способом не всегда удаляются. Растворением осадка и дальнейшей нейтрализацией мы вводим электролиты, которые не всегда индифферентны к осадку, т. е. они могут повышать его растворимость или сопряженно с ним осаждаться.

Вот почему в огромном большинстве случаев не прибегают к очищению осадков, но разрабатывают такие условия осаждения для какого-нибудь частного случая, которые, не удовлетворяя в деталях строгим требованиям, в последнем счете дают правильный результат. Очевидно, в этом случае правильный результат основывается на взаимной компенсации исключаящих друг друга ошибок.

В результате — та своеобразная рецептурность, которая столь свойственна весовому анализу и которая на многих производит удручающее впечатление.

По инерции эта рецептурность коснулась и определенных соединений, для которых возможна формулировка общих положений.

В объемном анализе осадки не служат (после прокаливания) весовой формой, на которой основывается вычисление процентного содержания. Поэтому объемный анализ не интересуется загрязнением осадка акцепторами. Для объемного анализа важно количественное взаимодействие осадителя и осаждаемого вещества.

Вот почему, методологически является более правильным анализ неопределенных соединений производить методами объемного анализа.

Быстрота и изящество объемноаналитических определений издавна заставляли аналитиков предпочитать объемноаналитические методы весовым. Но если бы объемноаналитические методы были более медлительны, чем весовые, с методологической точки зрения было бы более правильным производить анализ неопределенных соединений методами объемного анализа.

Уже теперь многие составные части неопределенных соединений можно определять методами объемного анализа; но недостаточное количество этих методов, к тому же не всегда проверенных долгим коллективным опытом многих химиков, служит причиной того, что неопределенные соединения и до сих пор анализируются методами весового анализа.

Ниже при изложении методов весового анализа, по возможности, будут указываться и существующие объемноаналитические определения.

Несомненно только, что перевод анализа неопределенных соединений на рельсы объемного анализа представляет задачу современности.

Ниже приводится анализ и таких соединений, основная масса которых представляет определенное соединение, но она загрязнена обильным количеством примесей, требующих систематического их отделения одна от другой, обуславливающих накопление фильтратов и прочего, что свойственно неопределенным соединениям.

§ 1. Анализ известняка (доломита).

Основную массу известняка представляют углекислый кальций с примесью углекислого магния, SiO_2 и глины, окиси железа и алюминия, сернокислого кальция, щелочи и органических веществ.

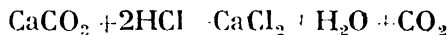
Доломиты характеризуются содержанием большого количества углекислого магния. Их состав выражается формулой: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Примеси в доломитах те же, что и в известняках.

Между известняками и доломитами существуют многочисленные переходы в виде доломитизированных известняков, характеризующихся различным содержанием углекислого магния¹.

Содержанием известняков (и доломитов) и определяется ход их анализа.

Ход анализа. На часовом стекле отвешивают 10,000 г тонко измельченного известняка, сыплют в фарфоровую чашу, заливают на несколько миллиметров водой и закрывают сверху часовым стеклом. Осгорожно приподымая последнее, прибавляют понемногу концентрированной соляной кислоты, пока не прекратится выделение пузырьков углекислого газа. Предварительно покрывают водой порошок известняка, потому что выделяющиеся пузырьки газа с значительно меньшей силой разбрызгиваются в различные стороны. Целесообразно рассчитать с некоторым запасом количество соляной кислоты, исходя из предположения, что известняк представляет чистый углекислый кальций. На основании уравнения



составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} 100 \text{ г } (\text{CaCO}_3) & \dots & 71 \text{ г } (2\text{HCl}) \\ 10 & & x \end{array}$$

$$x = \frac{71 \cdot 10}{100} = 7,1 \text{ г газооб. HCl.}$$

Если в нашем распоряжении находится соляная кислота с уд. весом = 1,19, т. е. в круглых числах 37%, то 7,1 г газообразн. HCl будут соответствовать 19,2 г соляной кислоты.

100 г соляной кислоты содержат 37 г газооб. HCl

x 7,1 » »

x = 19,2 г соляной кислоты.

Разделив полученное количество на удельный вес, получим объем

$$v = 19,2 : 1,19 = 16,14 \text{ куб см.}$$

Заведомый, напр., полуторный избыток будет равен $16,14 \times 1,5 = 24 \text{ куб см.}$ Рассчитанное количество и прибавляют к накрытому водой изве-

¹ Об образовании известняков, их видах, минералогическом составе см. статью проф. В. Н. Чирвинского: «Краткий геологический очерк известняков» (Н. З. Г. Э. И. Сахарн. Пром. т. IV, стр. 143 (1927)). Там же «Химико-аналитическое исследование известняка» Н. А. Тананаева.

стняку. После прекращения выделения пузырьков газа, водой смывают с часового стекла и с боков чаши капли, образовавшиеся вследствие разбрызгивания жидкости, ставят на водяную баню, прибавляют 5 куб см бромной воды (для окисления закисной соли железа в окисную) и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют столько соляной кислоты, чтобы остаток весь был увлажнен ею и ожидают 15 минут. После этого прибавляют около 100 куб см горячей воды, хорошо перемешивают, дают осесть осадку и фильтруют через аналитический фильтр в измерительную колбу емкостью в 500 куб см. В раствор переходит все, кроме SiO_2 и глины. Последние переносят на фильтр, смывая со стенки и дна чаши горячей подкисленной соляной кислотой водой и промывают той же водой¹. Фильтрат охлаждают до обыкновенной температуры, доводят водой до черты, закрывают колбу пробкой и перемешивают. Полученный раствор упребрежают для дальнейших исследований.

Еще влажный фильтр помещают конусом вверх в платиновый тигель, нагревая последний кругом в верхней его части. Фильтр быстро высыхает, затем обугливается. После этого закрывают тигель крышкой, нагревают полчаса на Бунзеновской горелке и минут 10—15 на дутье. При прокаливании нужно отметить два момента.

1) Нагревать влажный фильтр снизу нельзя, так как происходит энергичное разбрызгивание. Нагревание верхней части тигля способствует плавному высушиванию фильтра и озолению.

2) Влажный фильтр с осадком кладут не боком, а конусом вверх. Иногда случайное разбрызгивание не будет сопровождаться потерями осадка, так как последний закрыт сверху фильтром.

После прокалывания осадок взвешивают и вычисляют процентное содержание по отношению ко всей навеске.

Определение Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Из запасного раствора берут пипеткой 100 куб см и выливают в стакан емкостью 150—200 куб см. Раствор нагревают до кипения и прибавляют раствор аммиака до слабого аммиачного запаха. Большой избыток аммиака вредит, так как $\text{Al}(\text{OH})_3$ чувствительно растворим в аммиаке. Прибавивши аммиак, перемешивают раствор, выдувают ртом воздух над раствором и опять перемешивают. Только после этого появление аммиачного запаха может служить признаком избытка аммиака. После этого осадку дают осесть, фильтруют через аналитический фильтр в стакан емкостью в 250 куб см. Смывают осадок со стенок стакана горячей водой и промывают, до тех пор, пока не прекратится реакция на ион хлора. Фильтрат, набранный в пробирку в объеме 5 куб см и подкисленный азотной кислотой, не должен мутиться от AgNO_3 . Осадок мокрым помещают во взвешенный фарфоровый тигель и прокалывают, как выше указано, до постоянного веса. Нужно иметь в виду, что окись железа может

¹ Вода для промывания должна быть подкислена, иначе вследствие гидролиза образующаяся гидроокись железа ($\text{Fe}^{+++} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$) может остаться на фильтре вместе с SiO_2 , увеличив ее вес.

легко восстановиться от действия угля фильтра. Поэтому полезно после десятиминутного прокаливания тигель охладить, прибавить одну—две капли концентрированной азотной кислоты, осторожно выпарить, нагревая тигель в верхней части и затем прокаливать до постоянного веса. Полученный вес осадка Fe_2O_3 и Al_2O_3 (весовая форма) умножают на пять¹ и вычисляют процентное содержание по отношению ко всей навеске.

Определение CaSO_4 . К фильтрату (после фильтрования $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$) прибавляют одну—две капли метилоранжа и затем соляной кислоты до тех пор, пока раствор не окрасится в явственно красный или розовый цвет. Так как BaSO_4 чувствительно растворим в аммиачных солях, в частности в NH_4Cl , а также в соляной кислоте и так как сульфат-ион, если и присутствует в известняке, то в ничтожном количестве, то эктор BaCl_2 берут в значительном избытке. Поэтому отвешивают на технических весах около одного г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворяют в пробирке в 15 куб см горячей воды и постепенно прибавляют к нагретому до кипения раствору, содержащему сульфат-ион. Осадок появляется не сразу, а спустя несколько часов. Окончательное отстаивание происходит через 12 часов. Поэтому целесообразно оставить осадок отстаиваться на ночь.

В присутствии ионов железа и алюминия осаждать BaSO_4 нельзя, так как при этом получается резко выраженное явление сопряженного осаждения. Сернокислый барий, осажденный в присутствии ионов окисного железа, после тщательного промывания и прокаливания имеет розовый цвет вследствие примеси Fe_2O_3 . Ни водой, ни кислотой отмыть примешанное к осадку соединение железа нельзя.

Если через 12 часов осадок не появится, то заключают об отсутствии сульфат-иона. Если же образовался осадок, его отфильтровывают, промывают холодной водой до исчезновения в промывных водах реакции на ион хлора, прокаливают в платиновом или фарфоровом тигле и взвешивают.

От действия угля фильтра сернокислый барий восстанавливается до BaS , но если вести прокаливание в открытом носопоставленном тигле, то BaS вновь окисляется в BaSO_4 .

Определение кальция и магния². При осаждении иона кальция в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в присутствии иона магния нужно иметь в виду, что щавелевокислый магний, сравнительно хорошо растворимый в воде сам по себе, дает резко выраженное явление сопряженного осаждения, переходя в осадок вместе с $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, от которого его нельзя отмыть³. Вследствие этого,

¹ Помножаем на пять потому, что для определения Fe_2O_3 и Al_2O_3 взято 100 куб см, т. е. пятая часть навески.

² Об объемно-аналитическом определении кальция и магния (по разности) см. Н. А. Тананаев (Н. З. Г. Э. И. Сахарн. Пром. т. IV (1927); также Г. А. Панченко — Укр. Хим. Ж. 1930 г.

³ См. Th. Richards, Ch. Caffrey и H. Bisbec (Zeit. f. anorg. Ch. XXVIII (1901), 71.).

полученные результаты для CaCO_3 будут повышены, а для MgCO_3 — понижены. Для предупреждения сопряженного осаждения необходимо вести осаждение щавелевой кислотой из кислого раствора, только постепенно нейтрализуя раствор аммиаком. Тогда в растворе будет поддерживаться почти до конца осаждения кислая реакция, щавелевоокислый кальций постепенно будет осаждаться, а ион магния будет находиться в растворе в виде MgCl_2 , т. е. в виде диссоциированного соединения. Но и при таком способе осаждения некоторое количество иона магния может быть увлечено в осадок. Поэтому осадок щавелевоокислого кальция целесообразно растворить в соляной кислоте и снова нейтрализовать аммиаком. В присутствии уже небольшого количества иона магния осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получается чистым. В соответствии со всем сказанным выше технику осаждения щавелевоокислого кальция можно выполнить следующим образом.

Берут для определения кальция и магния 100 куб см начального раствора и удаляют аммиаком железо и алюминий, как указано выше. Аммиачный фильтрат нагревают для удаления NH_3 , так как при дальнейшем прибавлении соляной кислоты образуется много NH_4Cl , который чувствительно растворяет осадки $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

После удаления аммиака прибавляют одну—две капли метилоранжа и соляной кислоты до сильного покраснения индикатора. На технических весах отвешивают полуторное против рассчитанного количество щавелевой кислоты, предполагая, что известняк представляет чистый углекислый кальций и принимая во внимание, что для определения взято 100 куб см. т. е. 2 г известняка.

$$100 \text{ г } (\text{CaCO}_3) \dots\dots 126 \text{ г } (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

$$2 \text{ » } \dots\dots x \text{ »}$$

$$x = 2,53 \text{ г.}$$

Полуторное количество будет равно $2,53 \times 1,5 = 3,78$ г или, округляя — 3,8 г. Отвешенное количество щавелевой кислоты растворяют в горячей воде и прибавляют к нагретому до кипения раствору, содержащему ион кальция. Выпадает часть CaC_2O_4 в виде плотных кристаллов, быстро сающихся на дно. Теперь постепенно нейтрализуют аммиаком из прибора для осаждения кристаллических осадков. Если последнего не имеется, то можно поступать так. Пять куб см 25% аммиака разбавляют водой до 50 куб см. Над нагретым до кипения раствором устанавливают воронку, снабженную двойным (простым) фильтром. На фильтр понемногу наливают аммиачного раствора с таким расчетом, чтобы капли падали со скоростью четырех капель в секунду. Одновременно энергично помешивают. Когда раствор совершенно пожелтеет и заметно будет пахнуть аммиаком, прибавление последнего прекращают. Осаждение полезно производить на водяной бане, в крайнем случае, на сетке, под которой помещена горелка

с маленьким пламенем. Большое пламя обуславливает сильное нагревание, сопровождающееся толчками.

Когда осадок отсядет, жидкость декантируют через небольшой фильтр до отказа. Осадок растворяют в соляной кислоте, прибавляют 0,5 г щавелевой кислоты и нейтрализуют аммиаком. Теперь осадок промывают, главным образом, посредством декантации, горячим однопроцентным раствором щавелевокислого аммония до полного удаления из осадка ионов хлора. При открытии последнего азотнокислым серебром нужно иметь в виду, что щавелевокислое серебро представляет трудно растворимый осадок, а потому к раствору AgNO_3 нужно сначала прибавить крепкой азотной кислоты, а затем уже испытываемый фильтрат. Промытый осадок растворяют в соляной кислоте и сливают в измерительную колбу емкостью в 100 куб. см. Фильтр, содержащий небольшое количество осадка, обрабатывают в стакане соляной кислотой, а раствор сливают в ту же колбу через маленький фильтр и промывают до тех пор, пока объем фильтрата не достигнет почти 100 куб. см. Снявши воронку, доводят объем фильтрата точно до 100 куб. см. Теперь берут пипеткой 25 куб. см, переносят в стакан, прибавляют небольшое количество $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и нейтрализуют аммиаком. После того, как осадок отсядет, фильтруют через аналитический фильтр и промывают горячим однопроцентным раствором щавелевокислого аммония. Промытый осадок можно прокалывать влажным, но соблюдая предосторожность при повышении температуры, так как при разложении осадок, как мы раньше с этим познакомились¹, выделяет водяные пары и газы, что при бурном темпе может вызвать потерю осадка.

Для окончательного разложения осадка до CaO требуется очень высокая температура. Прокалив полчаса на обыкновенной горелке, прокалывают еще полчаса, закрывши крышкой, на паяльном столе. Окись кальция неустойчива на воздухе, так как притягивает H_2O и CO_2 . Поэтому взвешивание нужно производить в большом тарированном стаканчике с притертой пробкой. Если такого стаканчика нет, то можно поступать следующим образом. Прокалив и охладив в эксикаторе, осадок взвешивают и снова прокалывают 10—15 минут. Закрытый крышкой тигель охлаждают в эксикаторе. Перед взвешиванием на правую чашку весов кладут все разновески до третьего десятичного знака. Затем на левую чашку весов ставят закрытой крышкой тигель и быстро находят четвертый знак.

При вычислении нужно принимать во внимание, что для осаждения была взята $\frac{1}{20}$ часть всей навески.

Определение магния. В аммиачном фильтрате от $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаждают ион магния в виде $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При осаждении последнего нужно учитывать следующие моменты:

¹ См. определение $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}$.

1. В известняках магний находится сравнительно в небольшом количестве.

2. Раствор в конце концов получается сильно разбавленным.

3. Раствор содержит много аммиачных солей, которые чувствительно растворяют осадок.

4. В воде осадок досагаочно растворим, но в 2¹/₂% растворе аммиака практически не растворим.

5. Осадок дает с необычайной легкостью пересыщенные растворы, из которых выделяется при сильном механическом воздействии на раствор.

В связи с изложенным, техника определения магния намечается такая. На технических весах отвешивают один грамм $\text{NaAmHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или 1,7 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, растворяют в 50 куб. см. воды и нагревают до 40—45°. Раствор, содержащий ион магния, также нагревают до 40—45°. Теперь из прибора для осаждения кристаллических осадков (или через находящийся на воронке двойной фильтр) понемногу прибавляют раствор фосфорнокислой соли (одна капля в секунду) и энергично помешивают. Как только появится небольшая муть, прекращают прибавление фосфорнокислой соли и энергичным помешиванием палочкой стараются вызвать возможно большее выделение осадка. Затем опять прибавляют раствор фосфорнокислой соли. Когда осадок перестанет выделяться, остальное количество осадителя уже быстро прибавляют при постоянном помешивании. Для понижения растворимости осадка нужно прибавить крепкого (25%) аммиака около ¹/₃ всего объема раствора. Совершенно кристаллический осадок довольно быстро осаждается, но для более полного осаждения нужно ждать около 6 часов (или даже оставить на ночь).

Иногда ион магния присутствует в таком малом количестве, что после прибавления всего осадителя осадок вначале не выделяется. В этом случае о присутствии магния судят по истечении 12 часов.

При осаждении $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нужно избегать во время помешивания прикосновения палочкой к стенке стакана, так как в этих местах необычайно плотно пристает осадок. Если осадок не смывается со стенок стакана, нужно его растворить в минимальном количестве соляной кислоты, прибавить несколько капель фосфорнокислой соли и избыток аммиака. Отсевший теперь осадок легко смывается промывной жидкостью.

Для получения промывной жидкости разбавляют крепкий аммиак тремя—четырьмя объемами воды. Промывают до удаления ионов хлора.

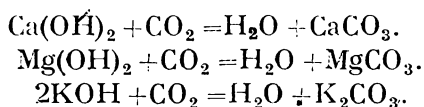
При прокаливании осадка нужно учитывать индивидуальные особенности осадка $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые были описаны при описании определения фосфатов (см. 78 стр.)

Упомянутые особенности осадка намечают следующую технику обработки осадка. После промывания осадок сушат при 105—110° пока осадок не будет легко отделяться от стенок фильтра при наклоне

последнего от воронки внутрь. Высушенный осадок возможно полнее переносят в тигель, фильтр сворачивают в трубочку, обматывают платиновой проволокой и зажигают, держа над тиглем. Когда фильтр сгорит и уголь перестанет глеть, сбрасывают в той или другой степени озоленную массу в тигель и прибавляют несколько капель азотной кислоты, смачивая не истлевшие частички угля и самый осадок. Осторожным нагреванием верхней части тигля удаляют азотную кислоту и опять обрабатывают азотной кислотой, пока не сгорит весь уголь. Затем, повышая жар, нагревают сначала на Бунзеновской горелке, а потом на дутье. Продолжительность прокаливания зависит от количества осадка.

Прокаленный осадок должен быть совершенно белым.

О п р е д е л е н и е щ е л о ч н ы х м е т а л л о в . Десять грамм измельченного известняка прокаливают в тигле, содержимое переносят в стакан, смывают горячей водой, доводя объем последней приблизительно до 100 куб. см. Затем, не фильтруя осадка, пропускают в раствор, при температуре кипения, ток углекислого газа до тех пор, пока пузырьки на конце газопроводной трубки не будут покрываться беловатой пленкой. При пропускании углекислого газа происходят следующие процессы:



Близкая к кипению температура необходима для того, чтобы не образовались растворимые бикарбонаты кальция и магния.

После того, как отседет осадок, фильтруют в платиновую или фарфоровую чашу, выпаривают досуха, прибавляют 10 куб. см воды и несколько капель насыщенного раствора шавелевокислого аммония для окончательного осаждения иона кальция. Выпаривают досуха, обрабатывают сухой остаток небольшим количеством воды и фильтруют через маленький ($d = 2$ см) фильтр в фарфоровый тигель, снова выпаривают и прокаливают, причем $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ превращается в K_2CO_3 , а MgC_2O_4 — в MgO ¹. Вновь получившийся сухой остаток снова обрабатывают самым небольшим количеством воды, фильтруют (и промывают) через маленький фильтр в взвешенный платиновый тигель. К фильтрату прибавляют несколько капель концентр. соляной кислоты, выпаривают и прокаливают до начинающегося покраснения тигля. В прокаленном остатке находится KCl , который и взвешивается.

О п р е д е л е н и е CO_2 . Углекислый газ определяют или в обычном аппарате Гейслера, или, при точных определениях, по Фрезениусу (см. рис. 17). Первый способ быстр, но не точен, второй — при тщательном выполнении обладает большой точностью, но отнимает много вре-

¹) Окись магния, прокаленная, практически нерастворима в воде; углекислый магний — чувствительно растворим в воде, а потому заметное количество его переходит в фильтр.

мени. Поэтому лучше выводить заключение о количестве CO_2 на основании найденных объемным путем количеств CaCO_3 и MgCO_3 . К способу же Фрезениуса прибегают в том случае, если объемный анализ по тем или другим соображениям целиком исключается при анализе известняка.

Прокаливание известняка и определение «потери при прокаливании» не дает надежного основания (в виду содержания в известняках органических примесей) для заключения о количестве CO_2 , служа лишь подспорьем для приблизительной проверки результатов, полученных на основании определения CaCO_3 и MgCO_3 .

О п р е д е л е н и е в л а ж н о с т и. Десять грамм тонко измельченного известняка в стаканчике с притертой пробкой сушат при $100-110^\circ$ до постоянного веса. После высушивания стаканчик закрывают пробкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Все результаты относятся к высушенному известняку.

Вычисление результатов анализа,

1) **В л а ж н о с т ь.** Отвешено 10,0000 г известняка; после высушивания осталось 9,950 г. Потеря 10 г — 9,95 г = 0,05 г. Следовательно, влажность — 0,5%.

Все расчеты должны производиться на 9,95 г, т. е. на высушенное вещество.

2) CaCO_3 — Весовая форма CaO оказалась равной 0,2638 г. Взято было для анализа 25,00 *кб см*, т. е. одна двадцатая навески. Следовательно, всей навеске будет отвечать $0,2638 \times 20 = 5,2760$ г CaO , отсюда

$$56 \text{ г (CaO)} - 100 \text{ г (CaCO}_3)$$

$$5,2760$$

$$Xx = 9,4215 \text{ г CaCO}_3$$

Следовательно, $= 9,4215 \cdot 100) : 9,95 = 64,68\%$.

3) MgCO_3 — Весовая форма, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ оказалась равной 0,0380 г. Взято для анализа 100 *кб см*, т. е. пятая часть навески. По отношению ко всей навеске — $0,0380 \times 5 = 0,1900$ г. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Отсюда

$$222,72 \text{ (Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \quad 168,64 \text{ (2MgCO}_3)$$

$$0,1900 \quad x$$

$$x = 0,1434 \text{ г.}$$

Следовательно,

$$C = (0,1433 \times 100) : 9,95 = 1,44\%$$

4) Fe_2O_3 , Al_2O_3 — весовая форма, Fe_2O_3 , Al_2O_3 оказалась равной 0,0120 г. Во всей навеске $0,0120 \times 5 = 0,0600$ г, т. е. 0,6%.

5) CaSO_4 — весовая форма BaSO_4 , оказалась равной 0,0072. По отношению ко всей навеске $0,0072 \times 5 = 0,0360$ г.

Отсюда:

$$233,47 (\text{BaSO}_4) - 136,14 (\text{CaSO}_4)$$

$$0,0360 \quad x$$

$$x = 0,0210 \text{ г.}$$

Следовательно,

$$C = (0,0210 \times 100) : 9,95 = 0,21\%.$$

б) Щелочные металлы. Весовая форма, KCl , оказалась равной 0,0149 г. Предполагая, что щелочной металл представлен в виде силиката калия, получим после пересчета 0,0154 г, т. е. 0,15%.

Так как часть кальция связана с SO_3 в виде CaSO_4 , то углекислого кальция будет соответственно меньше:

$$94,68 - 0,21 = 94,47$$

Теперь сопоставим полученные результаты, отнесенные к высушенной навеске.

Углекислый кальций	94,47%
Углекислый магний	1,44
SiO_2 и глина	2,90
Fe_2O_3 и A_2O_3	0,60
CaSO_4	0,21
Силикат щелочи	0,15
Потери при прокаливании и	
Органические вещества	0,23
	<hr/>
	100,00%

На примере анализа известняка мы познакомились с случаем двойного осаждения кальция для того, чтобы получить его возможно чистым, свободным от магния.

В сущности говоря, при анализе типичных известняков, содержащих небольшое количество магния, можно ограничиться однократным осаждением, если осаждение вести медленно, щавелевой кислотой из кислого раствора, нейтрализуя его аммиаком.

При анализе доломитизированных известняков с большим содержанием магния, тем более типичных доломитов, двойное осаждение необходимо.

Упрощенный анализ известняка (доломита).

Очень часто не определяют в известняках CaSO_4 и щелочи, определение которых отнимает много времени.

Дальнейшее упрощение можно произвести следующим образом. Навеску прокаливают в платиновом тигле (для определения «потери при прокаливании»); прокаленную навеску растворяют в соляной кислоте, все переносят в фарфоровую или платиновую чашу и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой, ожидают 10—15 минут, прибавляют несколько куб см воды и обрабатывают

аммиаком до запаха. Разбавляют до 50 куб см горячей водой и фильтруют. Окиси алюминия и железа прокаливают вместе с SiO_2 . Если желают отдельно определить железо и алюминий, то осадок их гидроокисей растворяют на фильтре соляной кислотой, промывают горячей водой, а в фильтрате снова осаждают аммиаком.

В первом фильтрате определяют кальций и магний.

Величина навески для анализа известняка определяется заданием.

Так, если интересуются содержанием в известняке только углекислого кальция, то можно взять М/200, т. е. нормальную навеску. Если же придают значение примесям, содержащимся в весьма небольшом количестве, то навеску соответственно увеличивают.

Кажется, наиболее целесообразным определять кальций в отдельной нормальной навеске, а для определения примесей брать большую навеску (например, в 2 г). В фильтрате осаждают кальций, но его определяют, а потому и не собирают количественно на фильтр. Фильтрат же, после осаждения кальция, используют для осаждения магния.

Осадок гидроокисей на фильтре растворяют в соляной кислоте. Оставшийся на фильтре нерастворимый остаток (и глина) прокаливают и взвешивают.

В фильтрате осаждают гидроокиси железа и алюминия.

Если желают, в фильтрате после осаждения и фильтрования гидроокисей железа и алюминия осаждают SO_4 -ион.

§ 2. Анализ баббита.

В состав баббита входят обычно олово, сурьма, медь и, как примесь, свинец. Но часто содержание свинца выражается десятками процентов. Иногда в качестве небольших примесей встречаются следы цинка и висмута. Неизбежную примесь в виде следов представляет железо.

Сущность метода заключается в том, что растворенный сплав делается щелочным и обрабатывается избытком сернистого натрия. Медь и свинец осаждаются в виде CuS и PbS , а олово и сурьма переходят в раствор в виде сульфосолей Na_2SnS_3 и Na_3SbS_4 . После разрушения сульфосолей и растворения выпавших сернистых металлов в соляной кислоте, разделяют олово и сурьму по оксалатному методу и определяют олово в виде SnO_2 , а сурьму в виде Sb_2S_3 . Сернистые соединения меди и свинца растворяются в азотной кислоте; свинец осаждается и определяется в виде PbSO_4 , а медь осаждается в виде CuO или CuS и определяется в виде CuO .

Ход анализа. Для анализа берут навеску приблизительно в 0,3 г. Растворяют различным образом. Можно растворять в царской водке. Если в сплаве ожидают достаточное количество свинца, то целесообразно разбавить царскую водку раза в три водой.

Можно залить сплав крепкой соляной кислотой (5—10 куб см) и прибавлять по каплям перекись водорода: выделяющийся хлор,

окрашивая жидкость в буроватооранжевый цвет, способствует быстрому растворению сплава. Этот способ хорош при малых количествах свинца (тем более при полном его отсутствии).

В случае содержания в сплаве большого количества свинца сплав заливают тонким слоем воды и обрабатывают концентр. азотной кислотой. Если, по мере разложения сплава, накаплиются белые кристаллики $Pb(NO_3)_2$, легко отличимые от аморфного иловидного осадка метаоловянной и метасурьмяной кислот, то малыми порциями прибавляют воды до растворения кристаллов.

Казалось бы естественным отделить осадок метаоловянной и метасурьмяной кислот от раствора азотнокислого свинца и меди и тем значительно (почти вдвое) ускорить и упростить анализ.

Однако этого сделать нельзя, вследствие резко выраженного явления сопряженного осаждения: все акцепторы (в частности свинец и медь), находящиеся в растворе во время осаждения метаоловянной кислоты, частично увлекаются в осадок и не отмываются ни водой, ни кислотой. Поэтому приходится прибегать к более длинному ходу анализа. Правда, при этом также приходится наталкиваться на другие случаи сопряженного осаждения, о которых будет сказано ниже. После того, как навеска растворена целиком (действием царской водки или соляной кислоты и перекиси водорода) или частично в виде азотнокислых солей меди и свинца, а в остальной части переведена в осадок в виде метаоловянной и метасурьмяной кислот— часовое стекло смывают тонкой струей воды; смывают также стенки стакана. Получившийся сильно кислый раствор обрабатывают едкой щелочью до сильно щелочной реакции, нагревают до кипения и прибавляют сильно нагретый раствор Na_2S в небольшом избытке.

При этом осаждаются сернистые свинец и медь; олово и сурьма переходят в раствор в виде Na_2SnS_3 и Na_3SbS_4 .

При этом нужно, однако, заметить, что вместе с PbS почти всегда (иногда в очень малых количествах) осаждается и олово, возможно, в виде нерастворимой оловянной сульфосоли свинца. С другой стороны, и свинец частично переходит в раствор¹. Значит, в последнем случае наблюдается нечто в роде сопряженного растворения.

Такое же сопряженное растворение наблюдаем и на сернистой меди: в присутствии сурьмяной и оловянной сульфосоли чувствительное количество сернистой меди переходит в раствор и при подкислении снова выпадает в осадок в виде CuS .

Сернистые соединения свинца и меди отфильтровывают в коническую колбу (300—500 куб см) от сульфосолей и переносят на фильтр. Сернистая медь, вообще, трудно фильтрующаяся, охотно переходит в коллоидное состояние и переходит сквозь фильтр. Во избежание

¹ Не только в данном случае, но, кажется, вообще наблюдается такое явление, когда олово и свинец отделяются друг от друга действием сернистого натрия; см. N. A. Tananaeff und Iw. Tananaeff, — Zeit. f. anorg. Ch. 167 (1927), 341.

этого нужно промывать горячим пяти-(еще лучше десяти-) процентным раствором азотнокислого аммония. Осадок промывается сравнительно быстро, фильтрат получается чистый.

Промывают до полного удаления сернистого натрия: щелочный раствор свинцовой соли не должен давать с промывными водами черного осадка или сильного потемнения (от PbS). Промытый осадок сушат в сушильном шкафу.

Обработка фильтрата. Горячий фильтрат обрабатывается соляной кислотой до полного разрушения сульфосолей, что узнается по прекращению выделения осадка. Энергично перемешивают и ставят на водяную баню, пока не отсыдет осадок (эту операцию целесообразно приурочить к концу рабочего дня, чтобы осадок совсем хорошо отсел в течение ночи). Осадок может выпасть совершенно черного цвета (вместо желтого или желтооранжевого) от сернистых свинца и меди, которые выпадают иногда буквально в виде следов, не открываемых в дальнейшем после удаления олова и сурьмы¹.

Совершенно прозрачную жидкость сифонируют (можно отсасывать и пипеткой) и выливают прочь. К осадку прибавляют 10 куб см крепкой соляной кислоты и нагревают до кипения, прибавляя малыми порциями кристаллики бертолетовой соли, пока не будет ощущаться запах хлора. Осадок быстро растворяется; наверх всплывают комочки серы, которые могут захватить в себя небольшие количества сернистых олова и сурьмы. Придавливая эти комочки палочкой к стенке, по возможности раздробляют их, стремясь к полному растворению сернистых металлов. Если серы выделяется много, ее нужно отфильтровать; фильтрат собирают в коническую колбочку емкостью в 300—500 куб см.

К фильтрату прибавляют раствор около десяти г щавелевой кислоты (для отделения сурьмы от олова по способу Кларка), раствор нагревают до кипения и пропускают сероводород. Иногда в течение нескольких минут не появляется осадок; затем появляется муть и быстро начинает появляться чисто оранжевый осадок.

Во время осаждения раствор поддерживают при температуре близкой к кипению. Когда осаждение кончено, т. е. когда сероводород не вызывает появления осадка в верхнем прозрачном слое жидкости, осаждение прекращают. Осадку дают отсесть, поддерживая жидкость нагретой, и фильтруют через заранее приготовленный и взвешенный тигель Гуча.

Промывают горячим пяти или десятипроцентным раствором азотнокислого аммония. Промывают до тех пор, пока несколько капель фильтрата не будут давать слабого потемнения с плюмбатом свинца. В заключение промывают два раза горячей водой (чтобы удалить азотнокислый аммоний).

Весовая форма, в виде которой определяется сурьма, есть Sb_2S_3 ,

¹ Пока отсаживается осадок, можно, конечно, приступить к обработке осадка (PbS и CuS).

черного цвета. Чтобы оранжевый осадок, состоящий из Sb_2S_3 и серы превратить в черную, более плотную модификацию трехсернистой сурьмы, нужно промытый влажный осадок высушить, а потом сильно нагреть при температуре в 280° в атмосфере углекислого газа в особом приборе (см. рис. 18). Для этого поступают следующим образом.

Тигель Гуча вместе с влажным осадком ставят на стопку, образованную из клочков¹ фильтровальной бумаги, и несколько нажимают до тех пор, пока жидкость из нижней части тигля не перестанет всасываться бумагой.

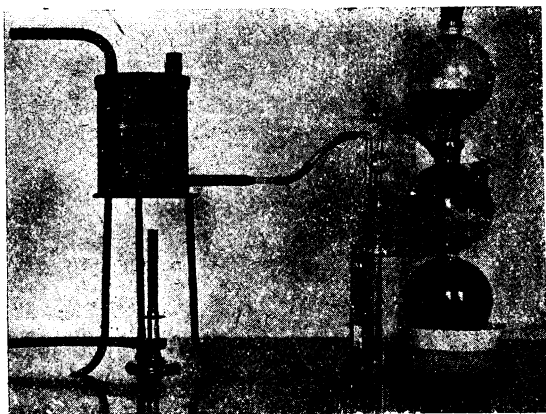


Рис. 18. Прибор для прокаливания Sb_2S_3

Теперь тигель ставят в прибор¹, последний накрывают и начинают пропускать углекислый газ, пока не будет вытеснен весь воздух. Теперь ставят зажженную горелку под прибор и нагревают, пока температура не повысится до $280—290^\circ$. При этой температуре пропускают углекислый газ около часа.

В конце этого времени уже не должен ощущаться запах перегоняемых паров серы (не $SO_2!$).

Теперь нагревание прекращают и продолжают пропускать газ до полного охлаждения прибора.

После этого тигель ставят в эксикатор и через полчаса взвешивают. Вычисление процентного содержания производят на основании весовой формы.

Фильтрат от сернистой сурьмы содержит большое количество щавелевой кислоты, в присутствии которой олово не выделяется в осадок в виде SnS_2 при пропускании сероводорода.

Для того, чтобы осадить олово в виде SnS_2 , нужно окислить всю щавелевую кислоту. Для этого поступают таким образом. На коническую колбу помещают небольшую воронку с коротко отрезанной трубочкой. Отдельно готовят при нагревании крепкий раствор $KMnO_4$. В сильно нагретую жидкость через воронку (см. рис. 19) сначала самыми небольшими порциями прибавляют раствор $KMnO_4$. Темп прибавления хамелеона соразмеряют с силой вспенивания жидкости от выделяющегося углекислого газа. При энергичном прибавлении вскипание бывает настолько сильным, что выбрасывает воронку, и жидкость выливается

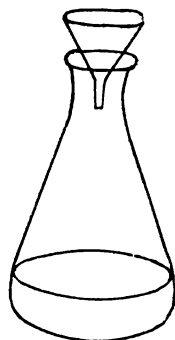


Рис. 19.

¹ Тигель ставят на асбестовое кольцо, прикрепленное в середине прибора.

наружу. Раствор перманганата прибавляют до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков газа и пока раствор не окрасится в не исчезающий розовый цвет. Добиваться уничтожения крупинок перекиси марганца нет смысла, так как они исчезнут при дальнейшей операции.

По окислении щавелевой кислоты снимают воронку, смывают ее наружные стенки и внутреннюю часть трубки, споласкивают стенки конической колбы, доводят раствор до кипения и, не прекращая нагревания, пропускают в раствор ток сероводорода. Вначале выделяется желтый осадок, который от образующейся серы имеет сероватый оттенок.

Когда прекратится выделение дусернистого олова, прекращают пропускание сероводорода и, не охлаждая раствора, дают отсечь осадку.

Через аналитический фильтр сливают прозрачный (или почти прозрачный) раствор, переносят на фильтр осадок и промывают его горячим десятипроцентным раствором азотнокислого аммония.

Промытый осадок вместе с фильтром, еще влажным, конусом кверху, помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожным нагреванием высушивают его, затем, усиливая нагревание, сжигают фильтр. Охладивши тигель, обугленный фильтр смачивают каплей — двумя насыщенного раствора азотнокислого аммония (или конц. азотной кислоты), осторожно выпаривают и нагревают. Так повторяют несколько раз, пока не сгорит уголь. После этого прибавляют каплю насыщенного раствора углекислого¹ аммония, осторожно выпаривают и затем сильно прокаливают до постоянного веса. После прокаливания получается весовая форма состава SnO_2 , на основании которой и производится вычисление олова в сплаве.

Обработка осадка. Высушенный осадок сернистых соединений свинца и меди по возможности отделяют от фильтра и сбрасывают в стакан. Фильтр свертывают в трубочку, обматывают платиновой проволокой, сжигают и озоляют над стаканом. Зола сбрасывают в стакан. Осадок заливают возможно малым количеством конц. азотной кислоты. При легком нагревании осадок легко переходит в раствор, причем часть серы и небольшие частички угля фильтра могут остаться не окисленными.

Не обращая на них внимания, прибавляют крепкой серной кислоты около десяти *кб см*, закрывают часовым стеклом и ставят стакан на двойную сетку с прокладкой из фарфорового треугольника. При нагревании до температуры, близкой к кипению серной кислоты, азотная кислота улетучивается², остатки серы и угля окончательно окисляются. Если над раствором скопляются бурые окислы азота,

¹ Образующийся при окислении серы сульфат при обработке углекислым аммонием превращается в сернокислый аммоний, легко разлагающийся при прокаливании.

² Азотную кислоту необходимо удалить, так как она мешает осаждению сернокислого свинца, сильно повышая его растворимость.

часовое стекло поднимают и выдувают их ртом. Нагревание продолжают до тех пор, пока над раствором не появятся белые тяжелые пары серного ангидрида, служащие признаком, что азотная кислота вся удалена. Теперь охлаждают раствор, споласкивают часовое стекло и стенки стакана и разбавляют раствор приблизительно до 100 куб. см. Осаждается серноокислый свинец, в раствор переходит сернокислая медь. Когда осядет серноокислый свинец, его отфильтровывают от холодного раствора и промывают холодной водой¹. Фильтр с осадком сушат, сжигают и прокаливают во взвешенном фарфоровом тигле. Так как серноокислый свинец весьма легко восстанавливается углем фильтра, необходима обработка азотной кислотой. Под конец прибавляют каплю разбавленной серной кислоты, выпаривают и прокаливают до постоянного веса, поместивши тигель в другой, больший по величине, тигель, на асбестовом кольце. Непосредственное прокаливание в тигле не всякому удастся, так как серноокислый свинец легко разлагается при прокаливании, отщепляя SO_2 , а осадок по краям делается красным от сурика.

Лучше всего фильтровать и прокаливать осадок серноокислого свинца в тигле Гуча, конечно, в фарфоровой рубашке (см. рис. 11).

Находящийся в фильтрате от серноокислого свинца Cu -ион осаждают или в виде CuO (едким натром), или в виде CuS (сероводородом).

Для осаждения в виде CuO требуется большое количество едкого натра, около 15 г для нейтрализации взятой серной кислоты (10 куб. см весят 18,4 г), что отвечает $(80 \times 18,4) : 98 = \approx 15$ г. Однако осаждение Cu -иона в виде CuO производят более охотно в виду большей простоты и быстроты хода анализа. Правда, при этом осаждаются и следы железа (и цинка, если он обнаружен качественной реакцией).

К горячему раствору сернокислой меди прибавляют горячий крепкий раствор 16 г (с избытком) едкого натра (во всяком случае до щелочной реакции). Отсевший осадок фильтруют, промывают горячей водой, сушат, сжигают фильтр отдельно от осадка и прокаливают с осадком в фарфоровом тигле. В виду легкой восстанавливаемости окиси меди, необходима обработка осадка азотной кислотой. Весовая форма — CuO .

Если осаждение едким натром невозможно, то осаждают сероводородом. Отсевший осадок фильтруют и промывают горячим пятипроцентным раствором азотнокислого аммония.

Осадок сернистой меди прокаливают так же, как и окись меди. При прокаливании сернистая медь переходит в окись меди.

Довольно распространено мнение, что при прокаливании сернистой меди образуется сернокислая медь, которая не разлагается при прокаливании, чем увеличивается процентное содержание меди.

Однако E. W. Dörfurt и U. Rhein в своей работе² показали ошибо-

¹ Серноокислый свинец сравнительно хорошо растворим ($L_p = 10^{-8}$), а потому промывание его нужно производить холодной водой.

² Zeit. f. anal. Ch. LXIV (1924) 380.

чность такого мнения. Они ссылаются на то, что температура диссоциации лежит при 653° , а основная серноокислая медь CuOCuSO_4 разлагается при 702° . Поэтому при сильном прокаливании должна получиться чистая окись меди. Своей работой названные исследователи показали, что обычно наблюдаемое повышение веса объясняется не остающейся серноокислой медью (при осаждении CuS из раствора хлористой меди и пользовании мембранным фильтром авторы не находили в прокаленном осадке сульфата), а углеродом фильтра. Волокна фильтра всегда остаются при кусочках осадка и при обугливаниях дают углерод, который авторам удалось определить сжиганием в кислороде.

Вывод отсюда такой: фильтрование и прокалывание сернистой меди лучше производить в тигле Гуча (конечно, в фарфоровой рубашке).

На основании найденных весовых форм SnO_2 , Sb_2S_3 , PbSO_4 и CuO вычисляют количества олова, свинца и меди и выражают их по отношению к навеске в процентах.

Ускоренные способы анализа баббита.

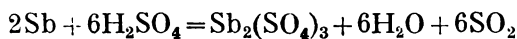
Наиболее естественный, так сказать, напрашивающийся способ ускоренного анализа баббита заключается в том, что обрабатывают стружки сплава (около 1 г) 10 куб см конц. азотной кислоты, охлаждая на сколько возможно стакан, до полного разложения сплава. Затем прибавляют около 100 куб см воды, кипятят около пяти минут и фильтруют. На фильтре метаоловянная и метасурьмяная кислота, в фильтрате—азотнокислый раствор свинца и меди.

Такой способ значительно ускоряет анализ. Но ни этот способ, ни его разнообразные варианты не дают чистого осадка метаоловянной и метасурьмяной кислот: промытый осадок, обработанный избытком сернистого натрия, всегда дает обильный черный осадок (серьистых свинца и меди).

Если подытожить все сказанное относительно явлений сопряженности при анализе баббита, то приходим к заключению: очень часто олово переходит в осадок вместе с PbS и CuS и осаждается вместе с PbSO_4 при разбавлении серноокислотного раствора водой; с другой стороны, медь и свинец сопряженно растворяются вместе с сульфосолями олова и сурьмы и при разрушении сульфосолей последних (подкислением) выпадают в осадок вместе с SnS_2 и Sb_2S_3 ; при обработке сплава азотной кислотой часть свинца и меди переходит в нерастворимое состояние. Все это характерно для весового анализа неопределенных соединений.

В виду этого естественно стремление к разработке объемных способов анализа баббита, которые к тому же являются и ускоренными способами. Сущность всех этих способов сводится к тому, что сгав (в стружках) растворяют в крепкой серной и соляной кислоте. В растворе металлы переходят в виде Cu^{++} , Pb^{++} , Sb^{+++} и Sn^{++++} -ионов. Ион

трехвалентной сурьмы титруют раствором перманганата. Затем после удаления сурьмы и восстановления Sn^{\cdots} -иона в Sn^{\cdots} -ион последний определяют иодометрически. Что касается свинца и меди, то они определяются или весовым путем, или электролитически, или объемно-аналитически (например, медь — иодометрически), или калориметрически. Собственно говоря, объемноаналитически определяются, главным образом, сурьма и олово, причем в основном поступают следующим образом. Около 0,5 г баббита в конической колбе емкостью в 250 *кб см* обрабатывают десятью *кб см* конц. серной кислоты (уд. в.—1,84) при нагревании. После растворения кипятят около пяти минут, чтобы удалить сернистый газ, образующийся при реакциях:



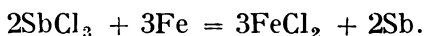
Прибавляют 50 *кб см* воды и 25 *кб см* соляной кислоты уд. в. 1,19 и опять кипятят около пяти минут. Прибавляют около 100 *кб см* воды; прибавляют 10 *кб см* смеси Рейнгардта (или 5 *кб см* насыщенного раствора сернокислого марганца) и охлаждают под краном.

Разбавление водой, охлаждение и прибавление сернокислого марганца имеет одну и ту же цель: предупредить, по возможности, окисление соляной кислоты перманганатом.

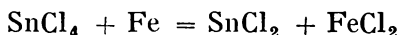
После охлаждения титруют децинормальным раствором перманганата, вычисляют процентное содержание сурьмы и одновременно граммовое содержание сурьмы во взятой навеске. Если сурьмы окажется менее 0,15 г, то недостающее количество прибавляют в виде $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ к оттитрованному раствору. Теперь весь раствор переливают в конический стакан емкостью в 500 *кб см*, смывая стенки стакана возможно малым количеством соляной кислоты 1 : 1 (т. е. на один объем соляной кислоты уд. в. 1,19 берут один объем воды).

Теперь в растворсыпают в количестве около 2 г железо в порошке (*Ferrum reductum*) и нагревают, пока не растворится железо.

Во время растворения железа пропускают ток углекислого газа. Железо выделяет в осадок всю сурьму:



Четырехвалентное олово восстанавливается до двухвалентного:



Так как хлористое олово энергично окисляется кислородом воздуха, то необходимо восстановление и титрование вести в токе углекислого газа.

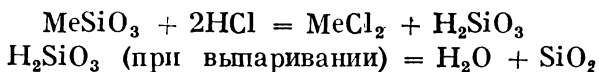
По растворении всего железа совершенно холодный раствор титруют децинормальным раствором иода.

Целесообразно титр перманганата установить по чистой сурьме, а титр иода — по чистому олову, по возможности, при тех же условиях, при каких происходит титрование олова и сурьмы в сплаве.

Свинец и медь определяют в отдельной навеске по способу, описанному выше, при описании весового анализа баббита. Как описанный, так и многочисленные другие варианты объемноаналитического определения сурьмы и олова не дают устойчивых результатов, вследствие чего часто приходится прибегать к весовому анализу баббита.

§ 3. Анализ силикатов.

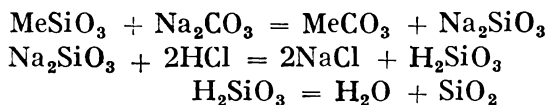
Под силикатами разумеются соли кремневой кислоты. Соли ее щелочных металлов растворимы в воде, соли остальных металлов в воде не растворимы. Но есть не мало силикатов, которые разлагаются только сильными кислотами. Под разложением разумеется такое действие кислот (соляной, серной и азотной) на силикаты, в результате которого все находящиеся в силикате основания, соединяются с сильными кислотами, давая соли, а остаток кремневой кислоты превращается в кремневую кислоту, которая при выпаривании досуха отщепляет воду, давая ангидрид кремневой кислоты, согласно схеме:



Ангидрид кремневой кислоты весьма мало растворим в воде и кислотах. Так как образовавшиеся при разложении силиката соли сильных кислот растворимы в воде или кислотах, то создается легкая возможность отделения SiO_2 от растворимых солей и анализ последних вести по типу неопределенных соединений, растворимых в воде или кислотах.

Однако существует много силикатов, которые неразложимы непосредственно кислотами, но требуют для своего разложения предварительного сплавления с содой. Благодаря такому сплавлению, образуется кремнекислая щелочь, которая уже очень легко разлагается кислотами.

Если под MeSiO_3 разуметь неразложимый кислотами силикат, то его разложение содой, а затем кислотой можно изобразить следующими уравнениями:



Кроме соды (или что лучше — соды-поташа) предложены другие вещества для разложения силикатов (путем сплавления), а именно: окись свинца, углекислый свинец, азотнокислый висмут, бура, борный ангидрид. Сода и поташ потому предпочтительны для разложения силиката, что соли калия и натрия растворимы в воде, не мешают осаждению находящихся в растворе (после разложения силикатов) катионов, следовательно, не требуют удаления их из растворов,

в то время как свинец, висмут, борную кислоту необходимо удалять из раствора, что связано с удлинением хода анализа.

Выше было сказано, что кремнекислота чувствительно растворима в кислотах. По Гиллебранду¹, количество кремнекислоты, переходящее в фильтрат, колеблется между 1—3% всего ее количества. Наблюдения показывают, что в некоторых случаях это количество может быть значительно большим. В виду этого фильтрат после отделения SiO_2 снова выпаривают досуха, чтобы большую часть перешедшей в фильтрат кремнекислоты перевести в нерастворимое состояние, а остающееся в растворе количество довести до минимума. Таким образом, количественно не удастся перевести кремнекислоту в нерастворимое состояние, всегда небольшое количество остается в растворе, откуда она может осесть (и то не полностью) вместе с гидроксидами алюминия и железа (при осаждении их аммиаком). Повышение температуры сушения (например, до 200°) понижает растворимость кремнекислоты, но зато увеличивает загрязняемость ее нерастворимыми окислами. Соли железа, алюминия (и титана) при повышенной температуре в сильной степени подвергаются гидролизу ($\text{FeCl}_3 + 3\text{HON} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$), причем летучая кислота, образующаяся при гидролизе, уходит из сферы равновесия, а остающаяся частично обезвоженная гидроокись (или основная соль) уже трудно растворяется в кислотах. Но даже сушение при температуре водяной бани не освобождает кремнекислоту от примесей. Ни при каких условиях перевода кремнекислоты в нерастворимое состояние не удастся получить ее совершенно чистой. Поэтому, после прокаливания и взвешивания кремневого ангидрида его обрабатывают избытком плавиковой кислоты (в присутствии серной кислоты), причем SiO_2 переходит в летучий SiF_4 . После выпаривания и прокаливания получается остаток, доходящий до 0,5% общего количества SiO_2 *. Таким образом, безводную кремнекислоту никогда не удастся получить свободной от окислов металлов, входящих в состав силикатов, как не удастся получить чистой метаоловянную кислоту при растворении сплава в азотной кислоте (см. анализ баббита).

К описанным свойствам кремнекислоты нужно добавить еще одну ее особенность: кремневая кислота из состояния студенистого очень медленно переходит в безводное в виде сухого порошка состояние; фильтруется и промывается также очень медленно: двукратное выпаривание досуха с двукратным фильтрованием и промыванием отнимает 12—14 часов.

Этим объясняются многочисленные попытки ускоренного анализа

¹ Химия силикатов, 1926 г. 88 стр.

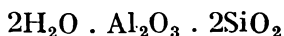
* Неоднократно производимый мною качественный анализ SiO_2 получаемого при анализе каолинов, неизменно показывает очень много алюминия, много титана и мало железа.

силикатов, в число которых входят и попытки объемноаналитического определения кремнекислоты¹.

В качестве конкретного примера ниже разберем анализ каолина.

Анализ каолина

Каолин представляет продукт разложения полевощатных горных пород. Главную составную часть каолина представляет каолинит, состав которого определяется формулой:



По Зегеру, кремний частично может замещаться титаном, алюминий железом, а водород — щелочным металлом.

Кроме того, в каолине всегда встречаются примеси, которые связаны с происхождением каолина, т. е. кварц, слюда и полевой шпат.

При химическом, так называемом суммарном, анализе каолина определяют следующие составные части; SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , $\text{K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})$, SO_3 , потерю при прокаливании (которая почти целиком определяется улетучиванием конституционной воды), влагу гигроскопическую.

Подготовка вещества для анализа. — Для анализа силиката вообще, и в частности каолина, требуется необычайное измельчение вещества. Недостаточно измельченное вещество долго разлагается при сплавлении с содой или при обработке плавиковой кислотой; бывают случаи, что силикат вообще целиком не разлагается, и анализ нужно в таком случае считать неудавшимся. Поэтому на размельчение вещества, подлежащего сплавлению с содой (или содой-поташем) или обработке плавиковой кислотой, нужно обратить самое серьезное внимание.

Если вещество имеется в виде крупного куска, его дробят сначала на мелкие куски в ступке Абиха, а затем, беря самые небольшие порции, размельчают в тонкий порошок в агатовой ступке. Если брать большие порции, то их вообще нельзя должным образом размельчить в агатовой ступке. Для размельчения нужно всякий раз брать порцию величиной не больше с половину горошины; тщательно растереть, ссыпать на часовое стекло, взять новую порцию для растирания и так поступать до тех пор, пока на часовом стекле не накопится нужное для анализа (с небольшим избытком) количество вещества. Перемешанное измельченное вещество испытывают на степень измельчения: небольшую порцию измельченного вещества берут между двух пальцев², указательного и среднего (около ногтевой части)

¹ См., напр., работы Н. А. Тананаева и А. К. Бабко: «Объемноаналитическое определение кремнекислоты в стекле» (Укр. Х. Ж. 1930, 87 стр.; — «Die massanalytische Bestimmung der Kieselsäure in Silikaten» (Zeit. f. anal. Ch. 1930).

² Еще лучше на язык и между зубами.

и растирают. При растирании не должно ощущаться отдельных, даже самых маленьких крупинок. Если последние ощущаются, то растирание производят вторично (вообще, за один раз трудно достигнуть надлежащего измельчения).

Определение гигроскопической влажности. — Измельченное вещество в количестве одного грамма отвешивают в ампулке и сушат в сушильном шкафу при 105—110° до постоянного веса (на что требуется около часу).

Порошок должен быть распределен по всему дну ровным слоем (почему для определения влажности нужно предпочесть ампулки низкие, но широкие). Во время сушения ампулку нужно ставить на одном уровне с шариком термометра. Крышка ампулки кладется рядом на часовом стекле (чистой стеклянной пластинке или фильтровальной бумаге). Можно поставить крышку на открытую ампулку боком (в вертикальном положении): отверстия по обе стороны крышки достаточно велики для улетучивания водяных паров.

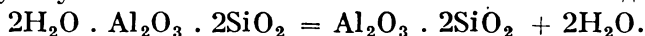
По окончании сушения ампулку ставят в эксикатор, рядом — крышку (или сверху — в вертикальном положении). По охлаждении¹ ампулки последнюю плотно закрывают крышкой и взвешивают. Разность в весе порошка до сушения и после сушения (до постоянного веса) означает гигроскопическую влагу, которую и выражают в процентах по отношению к навеске.

Если каолин влажен, то для определения влажности его режут маленькими (до одного миллиметра) кусочками, взвешивают в ампулке в количестве одного грамма и сушат до постоянного веса².

При массовых анализах, чтобы избежать повторных взвешиваний, определяют время, в течение которого наиболее влажный из данной серии образец принимает постоянный вес. В течение этого времени и сушат остальные образцы, не прибегая к повторному взвешиванию для определения постоянства веса.

Потеря при прокаливании. Навеску измельченного каолина, взвешенную в количестве около одного грамма в платиновом тигле, прокаливают сначала осторожно (минут 10—15), потом на сильном пламени до постоянного веса, что достигается часто через час.

При этом улетучивается вся химически связанная вода:



Кроме того, во время прокалывания сгорают органические вещества, в небольшом количестве содержащиеся в каолине.

¹ Если еще нагретую ампулку закрыть крышкой, то при охлаждении внутри ампулки уменьшается давление, и крышка нередко (но далеко не всегда) плотно присасывается в шлифе и ее бывает невозможно снять. Ампулка в таком случае отнимает много времени на снятие крышки или даже пропадает.

² В некоторых заводских лабораториях влажный каолин режут на куски до полусантиметра, отвешивают 10 г и сушат один час, считая тем самым постоянный вес достигнутым. Такое определение справедливо вызвало рекламации со стороны потребителей каолина.

Разница в весе порошка до и после прокаливания означает потерю при прокаливании, которую и выражают в процентах по отношению к высушенной навеске.

Если имеется большая взвешенная ампулка, то, поместивши в нее платиновый тигель с навеской, определяют гигроскопическую влагу, а вынувши из ампулки тигель, прокаливают, определяя потерю при прокаливании.

Таким образом, для двух определений используют одну и ту же навеску.

О п р е д е л е н и е SiO_2 . Определение ангидрида кремневой кислоты производят после предварительного разложения каолина содой или, что лучше, смесью соды и поташа, так как эта смесь плавится легче, чем одна сода, а потому и разложение происходит легче.

Разложение происходит по уравнению:



При обработке сплава соляной кислотой кремнекислая щелочь и алюминат натрия легко разлагаются, причем алюминий переходит в раствор в виде хлористого алюминия, а кремневая кислота после выпаривания досуха переходит в ангидрит кремневой кислоты. В растворимое состояние переходят и примеси — железо, кальций, магний и титан.

Практически сплавление производят следующим образом.

Предназначенную для разложения смесь соды и поташа сначала обезвоживают, весь порошок хорошо размельчают в фарфоровой ступке, употребляя шесть частей измельченного порошка на часть каолина.

Если смесь соды и поташа предварительно не обезвоживать, то обезвоживание и связанное с ним комкование происходит во время разложения каолина. Образовавшиеся комочки захватывают часть каолина (и вообще силиката), и разложение полностью не происходит. В платиновом тигле отвешивают один грамм каолина, присыпают к нему около пяти (из отвешенных шести) граммов обезвоженной и измельченной смеси поташа и соды и хорошо перемешивают платиновой проволокой или чистой стеклянной палочкой. Палочку (или платиновую проволоку) «споласкивают» оставшейся шестой частью порошка (поташа и соды), ссыпая его в тигель, прикрывая сверху смесь каолина с поташем содой.

Теперь тигель осторожно постукивают дном о стол, чтобы содержимое его несколько уплотнилось, помещают его в треугольник таким образом, чтобы $\frac{2}{3}$ тигля находилось ниже треугольника, и нагревают пламенем горелки, наблюдая за содержимым. Некоторые силикаты разлагаются настолько легко, что расплавленная у дна тигля масса подымается быстро кверху до уровня треугольника и здесь остывает в виде пояска, который потом с трудом удаляется из тигля.

Поэтому, когда заметят сверху смеси появление трещины, через которую может быстро подняться расплавленная масса, горелку убирают из под дна тигля и начинают нагревать сбоку тигля. Расплав-

ленная с боков масса опускается вниз и плавление происходит более равномерно.

Когда прекратится выделение пузырьков углекислого газа и смесь начнет плавиться спокойно, то тигель закрывают крышкой и сильно нагревают (на паяльной лампе) еще около четверти часа: каолин требует высокой температуры для своего разложения.

После разложения каолина снимают крышку, берут щипцами (если на них нет платиновых наконечников) за ту часть стенки тигля, которая не накалена до красна (иначе произойдет сплавление кончиков щипцов с тиглем) и быстро погружают (на $\frac{2}{3}$) тигель в холодную дистиллированную воду. Вынимают из воды и через минуту снова погружают в холодную воду. Вследствие быстрого охлаждения сплав отстает от стенки тигля, а потому легко вынимается из тигля. Теперь берут фарфоровую чашу, опрокидывают над нею тигель и нажимают на него большим и указательным пальцами правой и левой руки в четырех диаметрально противоположных точках. Поочередно и *легко* нажимая на тигель в различных местах, заставляют сплав настолько отделиться от стенки тигля, что он выпадает из тигля в чашу. Легким нажимом стеклянной палочки и действием струи горячей воды заставляют отделиться от стенки тигля плотно приставшие частички сплава. Затем в тигель наливают горячей разбавленной соляной кислоты, закрывши его крышкой.

Плав, находящийся в фарфоровой чаше, заливают горячей водой и дигерируют на водяной бане, время от времени разминая стеклянной палочкой. Через четверть часа, закрывши чашу часовым стеклом, к плаву, закрытому водой, малыми порциями прибавляют крепкую соляную кислоту, стараясь избежать потерь вследствие бурно выделяющегося углекислого газа.

Для этого целесообразно приливать соляную кислоту стеклянной трубочкой, с выгнутым в капилляр кончиком, через носик фарфоровой чаши, не поднимая (или еле поднимая) часового стекла. Соляную кислоту прибавляют до тех пор, пока не прекратится выделение углекислого газа даже после перемешивания оставшихся хлопьев кремневой кислоты (на что требуется 12—15 *кб см* кислоты). После полного разложения плава ставят чашу на водяную баню; сливают в чашу содержимое тигля; сполоснувши хорошенько водой, снимают часовое стекло; палочку оставляют в чаше, так как ею часто приходится помешивать раствор. Когда выпаривание приближается к концу, образуется пленка, которая мешает дальнейшему выпариванию. Поэтому пленку разминают палочкой. К концу выпаривания образуются комочки студенообразной кремневой кислоты. Их все время раздавливают палочкой. Когда комочки настолько высохнут, что уже с трудом начинают раздавливаться палочкой, и уже не прилипают к ней, раздавливание комочков производят агатовым или фарфоровым (без трещин и углублений) пестиком, пока высохшая масса не превратится в мелкий порошок. Пестик до конца операции не вынимают из чаши.

Когда сухой остаток, сделавшийся бледножелтым, превратится в тонкий порошок, смывают с пестика прилипшие частички соляной кислотой, направляя ее на пестик каплями из стеклянной трубочки. Когда весь пестик будет обмыт, приливают к сухому остатку столько кислоты, чтобы остаток сделался влажным, причем бледно-желтый, почти бесцветный порошок делается оранжевым¹. Теперь закрывают часовым стеклом и оставляют стоять чашу при обыкновенной температуре около получаса. За это время частично образовавшиеся окиси и основные соли переходят в хлориды.

Через полчаса в чашу наливают 50—75 *кб см* горячей воды, ставят на водяную баню и хорошо перемешивают. Закрывают часовым стеклом и ждут, пока не отсядет кремневая кислота.

Теперь через аналитический фильтр фильтруют в стакан (150 *кб см*) прозрачную жидкость, остаток промывают сначала в чаше, а затем на фильтре горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 10). Промывание кислотой необходимо, иначе от горячей воды, вследствие гидролиза, образующиеся гидроокиси алюминия и железа остаются при кремнекислоте.

После того как осадок промыт 5—6 раз соляной кислотой, начинают промывать горячей водой до исчезновения реакции на хлор.

Воронку с фильтром ставят в сушильный шкаф, а раствор из стакана сливают в ту же фарфоровую чашу (конечно, сполоснувши стенки стакана водой) и снова выпаривают на водяной бане. Способом, который описан выше, превращают сухой остаток в тонкий порошок и оставляют на водяной бане в таком виде около часа. После этого смачивают сухой порошок крепкой соляной кислотой и ожидают 15 минут². Теперь прибавляют около 50 *кб см* горячей воды, ставят на водяную баню и основательно перемешивают палочкой. Фильтруют через маленький фильтр в мерную колбу емкостью в 250 *кб см** Когда вся кремнекислота будет перенесена из чаши на фильтр, последний промывают горячей, подкисленной соляной кислотой, водой до тех пор, пока на фильтре не исчезнет желтая окраска хлорного железа. После этого промывают горячей водой до исчезновения в промывной воде реакции на хлор. Фильтрат в колбе часто опалесцирует. По Ле-Шателье, это объясняется прохождением сквозь фильтр тончайших частичек кремнезема. Есть некоторые основания сделать другое предположение, а именно, что в фильтрат проходит двуокись титана.

Маленький фильтр с осадком кладут в платиновый тигель, на него помещают, завернувши отверстие, конусом кверху большой фильтр

¹ Хлорное железо в присутствии избытка крепкой горячей соляной кислоты приобретает интенсивную оранжевую окраску.

² Продолжительное ожидание ведет к повышенной растворимости кремневой кислоты.

* Фильтрат доводят до сравнительно большого и точно фиксированного объема, чтобы использовать одну навеску для ряда определений. Это имеет особенно ценное значение в виду длительного способа отделения кремнекислоты от остальных составных частей силиката.

с главной массой кремнезема. Сначала нагревают тигель осторожно, пока не обуглится и озолится фильтр, затем сильно прокалывают на паяльной лампе не менее полчаса, во всяком случае, до постоянного веса.

Как говорилось выше, прокаленный остаток SiO_2 никогда не бывает чист: к нему всегда примешаны в небольших количествах окиси алюминия, титана и железа. Чтобы определить количество чистого кремнезема, остаток смачивают одним-двумя *кб см* воды, прибавляют два *кб см* 40 проц. плавиковой кислоты и выпаривают на водяной бане досуха. Теперь прибавляют еще два *кб см* плавиковой кислоты и две капли крепкой серной кислоты и опять выпаривают, пока не удалится весь избыток плавиковой кислоты (исчезает характерный кислотный запах). Оставшуюся серную кислоту удаляют сначала осторожным, потом сильным нагревом пламени (на паяльном столе). Взвесив прокаленный остаток, вычитают его вес из веса загрязненного кремнезема. Разница в весе укажет на вес чистого прокаленного кремнезема, SiO_2 , который и выражают в процентах по отношению к навеске.

Оставшийся в платиновом тигле прокаленный остаток окисей алюминия, титана и железа сплавляют с 5-кратным (на глаз) количеством соды — поташа, полученный плав разлагают соляной кислотой и переливают все (не забывши сполоснуть стенки тигля водой) в колбу, где находится весь фильтрат после отделения от кремнекислоты, доводят содержимое колбы до черты водой, хорошо закрывают пробкой и перемешивают.

Таким образом, получается объем в 250 *кб см* жидкости, в которой определяют алюминий, железо, титан, кальций, магний и сульфат-ион.

Некоторые аналитики считают излишним определение примесей при SiO_2 , указывая на то, что количество примесей компенсируется количеством кремнекислоты, перешедшей в фильтрат, где и осаждается (но не целиком) вместе с гидроокисями алюминия, железа и титана.

С этим можно согласиться, если железо и титан определять в отдельной навеске (колориметрически), но потеря алюминия при тщательной работе может при этом достигать 0,1 — 0,2%.

О п р е д е л е н и е Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Из колбы берут 50 *кб см* раствора в стакан, выпаривают на двойной сетке с прокладкой из треугольника, до объема 5 — 10 *кб см*, прибавляют концентрированного аммиака в небольшом избытке, тщательно перемешивают и затем разбавляют горячей водой до 50 *кб см*. Осаждаются гидроокиси алюминия, железа и титана. После осаждения нагревать на сетке, тем более кипятить раствор с осадком не нужно. Можно, чтобы не остыла жидкость, ставить стакан на водяную баню. Осадок должен осесть через пять минут. Приготавливают воронку с аналитическим фильтром, прогревают воронку (наливая на фильтр) горячей водой и быстро фильтруют. Промывают горячим двухпро-

центным раствором азотнокислого аммония до прекращения реакций на хлор. Чем скорее отфильтрован и промыт осадок гидроксидов алюминия, железа и титана (как и вообще всякий аморфный осадок), тем лучше. После промывания осадок еще влажный вместе с фильтром помещают в платиновый тигель (стараясь фиксировать фильтр конусом вверх), осторожным нагреванием высушивают, обугливают и озоляют фильтр, а затем сильно прокаливают (на паяльной лампе) до постоянного веса. Вес осадка представляет вес Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 . Чтобы узнать вес Al_2O_3 , нужно отдельно узнать вес Fe_2O_3 и TiO_2 , что делается следующим образом.

Отвешивают на технических весах 15 г едкого натра и растворяют в стакане емкостью в 100—150 куб см в самом небольшом количестве воды и приливают из колбы (пипеткой) 50 куб см раствора. Кислый раствор сейчас же нейтрализуется, алюминий переходит в раствор, а гидроксиды титана и железа осаждаются. Осадок фильтруется и дважды промывается горячей водой. Правда, осадок сильно загрязнен гидроксидом алюминия (и едкой щелочью). Для его очищения поступают так. Фильтр с осадком ставят над чистым стаканом (емкостью в 100 куб см), в котором растворено около пяти г едкого натра. Теперь на фильтр, где есть осадок, капают из капиллярной трубочки горячую разбавленную (1:1) соляную кислоту. Осадок растворяется, раствор стекает в стакан, где снова осаждаются гидроксиды железа и титана, а примесь алюминия переходит в раствор. Фильтр несколько раз промывают горячей водой и через него же фильтруют осевшие гидроксиды железа и титана. Осадок последних можно считать практически чистым от алюминия, но он загрязнен еще щелочью. Поэтому осадок на фильтре еще раз растворяют горячей разбавленной (1:1) соляной кислотой, причем раствор должен стекать в стакан, на дне которого находится около двух куб см крепкого аммиака. После растворения осадка фильтр хорошо промывают горячей водой. В стакан осаждаются совершенно чистые гидроксиды железа и титана (если только аммиак был свободен от кремниевой кислоты). Их фильтруют через тот же фильтр, окончательно промывают горячей водой и еще влажными прокаливают в фарфоровом тигле. Взвешивают осадок Fe_2O_3 и TiO_2 .

Вычтя полученный вес из веса первого осадка, получают вес Al_2O_3 . Так как для определения Al_2O_3 была взята пятая часть навески, то вес Al_2O_3 умножают на пять и выражают его в процентах по отношению к навеске.

Хотя такой способ определения Al_2O_3 можно назвать точным, но он не экономичен, так как требует большего расхода едкого натра. Что касается хронометража, то он, несмотря на обилие осаждений и растворяний, не велик.

Скорее выполняется объемноаналитический способ по Циммерман—Рейгардту, о котором см. в руководстве по объемному анализу. За последнее время приобретает право гражданства колориметрический способ определения железа и титана, о котором сказано ниже.

О п р е д е л е н и е CaO . Фильтрат (с промывными водами), который получился после отделения гидроокисей алюминия, железа и титана, выпаривают на двойной сетке с прокладкой из треугольника до 50 куб см, прибавляют соляной кислоты до явственно кислой реакции. Так как во многих силикатах, в частности в каолине, очень мало кальция, а в растворе в достаточном количестве находится хлористый аммоний, то для осаждения Са-иона берут большой избыток щавелевой кислоты, а именно—около одного грамма, растворяют ее в небольшом количестве воды при нагревании и выливают в раствор, содержащий Са-ион. Прибавляют несколько капель метилоранжа, а затем приливают крепкий аммиак. Если от первых капель аммиака осадок, вследствие малого содержания в растворе Са-иона, не появляется, то аммиак прибавляют быстро, до превращения красной окраски в желтую. Если и после этого не появится явственной мути, то для полного выделения осадка оставляют стакан с раствором на ночь

Если же после первой капли появляется заметная муть, то осаждение аммиаком производят медленно, по каплям, при энергичном помешивании стеклянной палочкой. В виду содержания в растворе большого количества аммиачной соли, щавелевокислый кальций медленно осаждается из раствора часов через шесть. Продолжительное и энергичное помешивание раствора, связанное со взмучиванием осадка, дает возможность сократить время отсаживания до двух часов (если кальция много).

Если ожидают много магния, а осевший осадок достаточно велик, то его растворяют в соляной кислоте и снова осаждают аммиаком, как это сказано при описании анализа известняка.

Осевший осадок фильтруют через аналитический фильтр, промывают холодным однопроцентным раствором щавелевокислого аммония, до удаления хлор-иона и мокрым сжигают в платиновом тигле. Найденный вес прокаленного осадка CaO умножают на пять и выражают в процентах к навеске.

О п р е д е л е н и е MgO . Фильтрат от щавелевокислого кальция выпаривают до 50 куб см. Магний-ион осаждают в виде $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обилие аммиачных солей, повышающих растворимость осадка, затрудняют количественное осаждение магний-иона в течение короткого времени и без большого избытка осадителя (в виде фосфорнокислой соли).

Поэтому для осаждения берут около грамма $\text{NaAmHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или 1,7 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, растворяют в небольшом количестве воды и прибавляют к раствору. Если после перемешивания не появляется осадка или он появляется в виде маленькой мути, прибавляют десятипроцентного аммиака около $\frac{1}{3}$ всего объема и о присутствии магния-иона судят только через 12 часов.

Если же после прибавления фосфорнокислой соли появляется сильная муть, то ее растворяют в соляной кислоте, а затем медленно осаждают аммиаком, как это подробно описано в параграфе об определении фосфатов. Осаждение производят при температуре 40 — 45°.

После осаждения прибавляют $\frac{1}{3}$ объема десятипроцентного аммиака и дают отсаживаться в течение шести часов.

Осадок промывают раствором (1:4) аммиака до прекращения реакции на ион хлора. Сжигают осадок, принимая во внимание все замечания, сделанные при описании определения фосфатов.

Весовая форма— $Mg_2P_2O_7$; на ее основании вычисляют вес MgO , который умножают на пять и вычисляют в процентах по отношению к навеске.

Если при малом процентном содержании кальция и магния в каолине (и вообще в силикате) желают получить более осязаемое количество их в осадке, берут для анализа 100 или даже 150 *кб см* раствора, в котором и определяют кальций с магнием (после удаления гидроокисей железа, титана и алюминия), которые остаются без исследования.

В фильтрате же, после определения алюминия, железа и титана, осаждают сульфат-ион.

О п р е д е л е н и е SO_3 . Определение SO_3 производят или в фильтрате после определения гидроокиси алюминия, железа и титана, или же (если в этом фильтрате определяют кальций и магний) берут новую порцию в 50 *кб см* (или в 100 *кб см*). В последнем случае сначала удаляют, осаждая аммиаком, алюминий, железо и титан. В обоих случаях аммиачный фильтрат подкисляют до слабо кислой реакции, прибавляют еще около 0,5 *кб см* крепкой соляной кислоты, нагревают раствор до начинающегося кипения и прибавляют к нему горячий раствор одного грамма хлористого бария. В каолинах сульфат находится в очень малых количествах, а потому об окончательном осаждении можно судить только по истечении 12 часов.

Осадок $BaSO_4$ фильтруют на холоду и промывают холодной водой. Сжигают мокрым и прокалывают в косо поставленном платиновом тигле. Полученный вес $BaSO_4$ перечисляют на SO_3 , помножают на пять (если брали 50 *кб см*) или на $2\frac{1}{2}$ (если брали 100 *кб см*). Найденное количество SO_3 вычисляют в процентах по отношению к навеске

Колориметрия

Колориметрия ставит своей задачей определение процентного содержания исследуемого вещества (с неизвестной концентрацией) путем сравнения его окраски, вызванной прибавлением какого-нибудь реактива, с окраской, вызванной одинаковыми реактивами того же вещества известной концентрации. Вещество, концентрация которого нам известна и с окраской которого сравнивается окраска исследуемого вещества, принято называть стандартным. Возможность определения путем сравнения окрасок основывается на том факте, что между концентрацией окрашивающего раствора вещества и интенсивностью окраски раствора существует определенная зависимость. Если при одной и той же толщине слоя (высоте столба) окрашенной

жидкости интенсивность окраски уменьшилась вдвое, то это значит, что его концентрация уменьшилась вдвое; если, не изменяя концентрации, мы увеличим вдвое столб жидкости, то интенсивность окраски увеличится также вдвое. Значит, по отношению к одной и той же окрашенной жидкости между интенсивностью окраски, с одной стороны, и концентрацией окрашивающего раствора вещества, а также высотой столба раствора—с другой стороны, существует прямая пропорциональность. Но пропорциональность делается иной, когда мы пожелаем сформулировать зависимость между концентрацией и высотой столба одинаково окрашенных растворов. Если два окрашенных раствора имеют одинаковую интенсивность окраски при одинаковой высоте столбов, то мы делаем заключение, что концентрация окрашивающего раствора вещества в них одинакова. Если же при одинаковой величине столбов в растворе № 1 окраска слабее, чем окраска раствора № 2, то, чтобы сравнить окраску раствора № 1 с окраской раствора № 2, столб раствора № 1 нужно увеличить (так как интенсивность окраски пропорциональна высоте столба). Если оказалось, что раствор № 1 имеет ту же интенсивность окраски, как раствор № 2 при вдвое большей величине столба, то, очевидно, что концентрация красящего вещества в нем вдвое меньше, чем в растворе № 2. Если, наоборот, раствор № 2 имеет одинаковую интенсивность окраски при высоте столба втрое меньшем, сравнительно со столбом раствора № 1, то делаем заключение, что концентрация раствора № 2 втрое больше, чем концентрация раствора № 1. Эти отношения находят свое выражение в законе Беера: концентрации двух одинаково окрашенных растворов обратно пропорциональны высотам их столбов.

Здесь предполагается, что красящее вещество в обоих растворах одно и то же (различна только их концентрация) и, следовательно, одинаков их цвет. Закон Беера можно формулировать и так: произведение концентрации окрашенного раствора на высоту столба есть величина постоянная.

Если обозначим концентрацию раствора № 1 через C_1 , а высоту столба через h_1 , концентрацию же раствора № 2 через C_2 , а высоту столба через h_2 , то получим:

$$C_1 h_1 = C_2 \cdot h_2$$

Допустим, что раствор № 2 — стандартный, т. е. его концентрация (C_2) известна; высоты h_1 и h_2 мы всегда можем измерить, т. е. они также известны. Отсюда неизвестная нам концентрация (C_1) раствора № 1 определится из равенства:

$$C_1 = C_2 \cdot h_1 / h_2$$

Но закон Беера применим к колориметрическому исследованию только в том случае, если оба раствора приготовлены практически при одинаковых условиях, и прежде всего, температурных. Колебания

в температуре двух растворов допустимы только в пределах трех градусов. Та или другая степень кислотности или щелочности, наличие солей влияют на интенсивность окраски и даже ее оттенки. А потому и в этом отношении должно быть соблюдено равенство условий (т.е. должны быть выравнены концентрации кислотности, щелочности, а также тех или других солей).

Мутность раствора должна быть устранена фильтрованием; но в таком случае должен быть профильтрован (для равенства условий) и стандартный раствор, так как при фильтровании отрываются волокна фильтра, могущие повлиять на адсорбцию красящего раствор вещества.

Если столб одного раствора слишком велик по сравнению со столбом другого раствора, то слишком чувствительны будут оттенки, не имеющие отношения к сравниваемой окраске, следовательно, они будут искажать наблюдаемую окраску¹. Поэтому нужно заботиться о том, чтобы исследуемый и стандартный растворы были близки по своим концентрациям, например, чтобы их концентрации (следовательно, и сравниваемые величины столбов) отличались между собой не больше, как 1 : 2.

Техника колориметрического определения.

Техника колориметрического определения выполняется двумя способами. По первому способу одинаковой окраски достигают при равной величине столбов растворов. Изменяют только концентрацию стандартного раствора таким образом, чтобы сравнить его окраску с окраской исследуемого раствора. Для работы по этому способу можно применять самый простой колориметр, состоящий из двух совершенно одинаковых пробирок, вставленных в деревянный (или металлический) штатив, у которого с задней стороны (за пробирками) имеется стенка (фон), окрашенная в белый цвет или оклеенная белой бумагой.

Длиной пробирки должны быть 25 — 30 см, а диаметром — 2¹/₂ — 3 см. В одну из пробирок наливается почти до верха определенный объем испытуемого раствора, окрашенного соответствующим реактивом. В другую пробирку наливают того же реактива и в том же количестве, а затем наливают дистиллированной воды, содержащей те же (и в таких же количествах) соли (кислоты или щелочи), какие имеются в первой пробирке, доводя уровень раствора в другой пробирке до уровня раствора в первой пробирке. Теперь в другую пробирку прибавляют по каплям из микробюретки стандартного раствора до

¹ Если, например, исследуемый на титан раствор чуть-чуть окрашен в буроватый цвет от органических веществ, то при большой толщине наблюдаемого слоя бурая окраска будет сильно выражена, а, следовательно, будет сильно влиять на желтую окраску, вызываемую нами при колориметрическом исследовании (обработкой раствора перекисью водорода). В более же тонких слоях чисто желтая окраска будет наблюдаться четко.

тех пор, пока при помешивании не получится окраска, совершенно одинаковая с окраской раствора первой пробирки.

Перемешивание производят стеклянной палочкой (подымая и опуская ее), конец которой согнут в спираль.

Окраски в пробирках наблюдают сбоку, против белого фона.

Зная объем стандартного раствора, затраченного для получения нужной окраски, и умножая на него концентрацию стандартного раствора, мы тем самым определяем количество искомого вещества, содержащегося в определенном объеме раствора, находящегося в первой пробирке. Отсюда можно вычислить, сколько искомого вещества во всей навеске, что дает возможность определить и процентное содержание искомого вещества.

Вышеописанный способ основан на том принципе, что интенсивность окраски пропорциональна концентрации. Способ простой, но менее точный, чем ниже описываемый.

По другому способу одинаковой окраски достигают изменением соотношения между высотой столбов наблюдаемых растворов, следовательно, при разной высоте столбов, оставляя концентрацию стандартного раствора неизменной. Для работы по этому способу наилучшим прибором служит колориметр Дюбоско. Схематически устройство колориметра и ход лучей в нем изображены на прилагаемом рисунке.

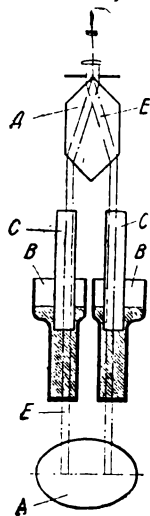


Рис. 20.

А — есть зеркало, В — два одинаковых сосуда, в которых находится окрашенная жидкость (заштрихована), С — два одинаковых цилиндра, ограниченных пластинками, которые находятся в строго параллельных плоскостях, Д — стеклянная призма, Е — лучи света, которые, отражаясь от зеркала, проходят через жидкость в сосудах В, потом через цилиндры С, затем сближаются призмой Д таким образом, что лучи из правого сосуда попадают в левую половину окуляра (в виде полукруга), а из левого сосуда — в правую половину окуляра (в виде другого полукруга).

В собранном виде колориметр Дюбоско представлен на рис. 21. Рядом с колориметром стоит предохранительный чехол, который обычно находится на колориметре, предохраняя его сосуды и цилиндры от внешних воздействий.

Для работы с колориметром Дюбоско поступают следующим образом. Сначала ориентируют колориметр по отношению к источнику света так, чтобы получилось совершенно равномерно окрашенное поле зрения. Для этого пользуются или рассеянным дневным светом, или, что лучше, электрической лампой (с специальной установкой), которая имеется при колориметре.

Пользуясь зубчаткой, подымают до отказа оба цилиндра, при помощи салазок выдвигают один из сосудов, снимают его и наливают в него до черты (не выше) одну из сравниваемых по окраске жидкостей.

Сосуд ставят на салазки и вдвигают на место. То же самое делают со вторым сосудом, наливши в него другую сравниваемую жидкость. Надевают кожух. В сосуд попадет только свет, отражаемый зеркалом. Теперь при помощи зубчаток опускают цилиндры в жидкости и фиксируют их на таком расстоянии от дна сосудов, чтобы два различно окрашенные полукруга слились в один, совершенно одинаково окрашенный круг. Это означает, что величины столбов обоих окрашенных жидкостей так подобраны, что жидкости кажутся одинаково окрашенными. Чтобы определить величину столбов сравниваемых жидкостей, пользуются миллиметровой шкалой (с нониусом), которая помещается сзади аппарата. При помощи этой шкалы определяют высоты столбов (т. е. толщины окрашенных жидкостей) с точностью до 0,1 мм.

Теперь зубчатками перемещают цилиндры, оба полукруга окрашиваются с различной интенсивностью. Перемещением цилиндров добиваются того, что оба полукруга слились в один одинаково окрашенный круг. Делают другой отсчет и берут среднее из двух отсчетов. После этого сосуды перемещают (один на место другого). Производят два отсчета, беря среднее из них. Средняя величина из двух средних отсчетов и принимается во внимание для суждения о высоте столба окрашенной жидкости.

Если для исследуемой жидкости в одном из сосудов высота столба оказалась равной h_1 , а в другом сосуде для стандартного раствора с известной концентрацией C_2 , высота столба оказалась равной h_2 , то неизвестная концентрация C_1 находится по формуле Беера:

$$C_1 = C_2 \frac{h_2}{h_1}$$

Найдя концентрацию, узнаем содержание искомого вещества во всем объеме, следовательно, в навеске, а это дает возможность определить процентное содержание.

Колориметрическое определение железа.

Для колориметрического определения железа сначала готовят стандартный раствор. Для этого отвешивают такое количество железных квасцов, чтобы получился (после растворения в литре) раствор,

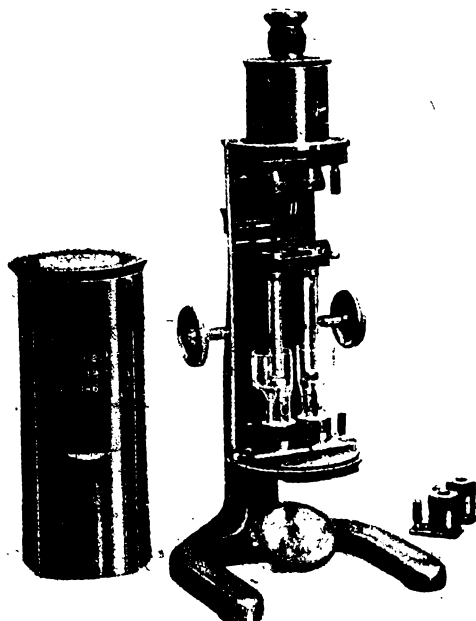


Рис. 21. Колориметр Дюбоско.

содержащий 0,0001 г в одном *кб см*. Точное содержание Fe_2O_3 в одном сантиметре устанавливают весовым путем. Навеску квасцов растворяют в литре десятипроцентной серной кислоты, к которой предварительно прибавлено 50 г $KNaCO_3$. Для этого в литровую колбу насыпают 50 г $KNaCO_3$ и приливают десятипроцентной серной кислоты, пока не кончится разложение соды-поташа. Теперь всыпают навеску квасцов, растворяют ее и доливают до черты той же серной кислотой.

Стандартный раствор железа должен содержать соли — K_2SO_4 и Na_2SO_4 , так как эти соли всегда содержатся в испытуемом растворе. Железо определяется колориметрически в виде роданового железа, а между тем K_2SO_4 и Na_2SO_4 ослабляют окраску $Fe(CNS)_3$. Если к последнему прибавить достаточное количество серноокислой щелочи, то его окраска побледнеет. Это объясняется тем, что реакция $Fe_2(SO_4)_3 + 6KCN \rightleftharpoons 2Fe(CNS)_3 + 3K_2SO_4$ обратима, т. е. избыток серноокислой щелочи сдвигает равновесие справа налево, что связано с понижением цветности раствора.

Приготовивши стандартный раствор, приступают к определению железа в исследуемом веществе. Для этого отвешивают один г каолина (вообще силиката) и сплавляют с пятикратным количеством $KNaCO_3$. Сплавленную массу обрабатывают 50 *кб см* горячей воды, пока не растворится избыток $KNaCO_3$, а основная масса не сделается рыхлой. Теперь понемногу прибавляют 10 *кб см* крепкой серной кислоты. После перемешивания получается совершенно прозрачный раствор¹. Последний сливают (или смывают) в мерную колбу емкостью в 100 *кб см*, доводят водой до черты и перемешивают.

Для определения железа по первому способу в пробирку наливают 50 *кб см* испытуемого раствора; в другую пробирку наливают десятипроцентной серной кислоты, к которой предварительно прибавлено $KNaCO_3$ (с расчетом 50 г на литр). Затем в обе пробирки наливают по 5 *кб см* десятипроцентного раствора роданистого калия (или аммония) и тщательно перемешивают. Жидкость в обеих пробирках должна быть на одинаковом уровне. Во вторую пробирку из микробюретки приливают каплями стандартный раствор квасцов до тех пор, пока после перемешивания окраска в обеих пробирках не делается одинаковой. Умножая концентрацию стандартного раствора на затраченный объем, получают количество окиси железа в 50 *кб см*, а умножая еще на два, узнают количество окиси железа в 100 *кб см*, т. е. во всей навеске. Отсюда исходя, вычисляют процентное содержание окиси железа в каолине.

Для определения железа по второму способу наливают в левый сосуд колориметра 25 *кб см* исследуемого раствора и 5 *кб см* десяти-

¹ Асп. С. В. Потапенко установил, что при обработке сплавленной массы описанным способом кремниевая кислота остается в растворе и не мешает определению железа и титана. Строго говоря, стандартный раствор должен также иметь соответствующее количество кремневой кислоты.

процентного раствора роданистого калия (или аммония). В правый сосуд наливают 25 *кб см* стандартного раствора и также 5 *кб см* раствора роданида. Перемешавши, передвигают при помощи зубчатки цилиндры, пока не получат равномерно окрашенное поле зрения. Определивши таким образом h_1 и h_2 , по формуле Беера находят содержание окиси железа в одном *кб см*, а отсюда и во всей навеске.

Можно для определения железа взять солянокислый раствор (из колбы в 250 *кб см*), полученный после отделения кремнекислоты. Но в таком случае и стандартный раствор должен содержать соответствующее количество соляной кислоты и солей — KCl и $NaCl$.

Колориметрическое определение титана.

Сначала готовят стандартный раствор, содержащий 0,0001 г TiO_2 в одном *кб см*. Для этого удобней всего исходить из Кальбаумовского препарата — лимонно-титановокислый натрий (*Titancitronensaures Natrium*). Препарат хорошо растворим в холодной и горячей воде. Аммиак из раствора осадка не выделяет. От едкой щелочи выделяется осадок гидроокиси титана. Промывши и прокаливши ее, можно узнать точное содержание TiO_2 в одном *кб см* и, таким образом, стандартизовать раствор. Конечно, навеска для стандартного раствора должна быть растворена в десятипроцентной серной кислоте, к которой предварительно прибавлено $KNaCO_3$ (из расчета 50 г на литр).

Если такого препарата не имеется, то можно исходить из титановой кислоты (H_2TiO_3), растворяя соответствующую навеску при нагревании в концентрированной серной кислоте. Полученный раствор в мерной колбе соответствующей емкости разбавляют до черты десятипроцентной серной кислотой, к которой предварительно прибавлено $KNaCO_3$ (из расчета 50 г на литр).

Можно исходить из TiO_2 , предварительно сплавивши его с пятикратным количеством $KNaCO_3$, а затем растворивши в десятипроцентной серной кислоте.

Приготовивши стандартный раствор, приступают к колориметрическому определению титана.

Для определения по первому способу берут 50 *кб см* раствора из той колбы, из которой брали раствор для определения железа, наливают в одну из пробирок и прибавляют 0,5 *кб см* перекиси водорода. Раствор окрашивается в желтый цвет, вследствие окисления четырехвалентного титана в шестивалентный, раствор которого окрашен в желтый цвет. В другую пробирку наливают 50 *кб см* десятипроцентной серной кислоты, к которой предварительно прибавлено $KNaCO_3$ (из расчета 50 г на литр) и 0,5 *кб см* перекиси водорода.

Растворы в обеих пробирках должны быть на одном и том же уровне.

Теперь в пробирку с неокрашенным раствором прибавляют стандартного раствора титана до тех пор, пока появившаяся в ней желтая

окраска по своей интенсивности не сравнивается с окраской другой пробирки.

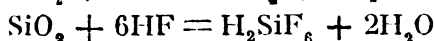
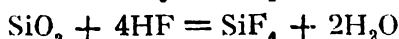
Умноживши концентрацию стандартного раствора на число затраченных *кб см*, получим количество TiO_2 в 50 *кб см* исследуемого раствора, умноживши еще на два, узнаем, сколько TiO_2 в 100 *кб см*, следовательно, во всей взятой навеске.

Для определения по второму способу наливают в левый сосуд колориметра 25 *кб см* исследуемого раствора и 0,5 *кб см* перекиси водорода, а в правый сосуд 25 *кб см* стандартного раствора и также 0,5 *кб см* перекиси водорода. Теперь определяют h_1 и h_2 и вычисляют по формуле Беера концентрацию TiO_2 в исследуемом растворе, а отсюда — и во всей навеске.

Определение щелочей.

1. Оксалатный метод¹

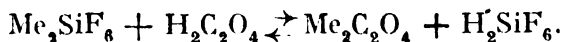
Метод основан на следующих расчетах:



Как видно, при действии избытка плавиковой кислоты на силикат образуется газообразный кремнефторид и кремнефтористоводородная кислота.

Очевидно, на ряду с последней и с избыточной плавиковой кислотой, будут получаться фториды и кремнефториды.

Если последние обработать избытком щавелевой кислоты, то будут иметь место реакции:



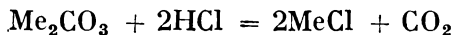
Температуры кипения плавиковой (около 120°) и кремнефтористоводородной (108,5°) кислот значительно ниже температуры кипения (улетучивания) безводной щавелевой кислоты (189,5°). Поэтому при выпаривании на водяной бане досуха улетучиваются не только свободные HF и H_2SiF_6 , но и те, которые получают в результате обменного разложения с щавелевой кислотой: при выпаривании досуха, особенно при дальнейшей повышении температуры, равновесие целиком сдвигается слева направо, т. е. фториды и кремнефториды

¹ О применении оксалатного метода см. N. A. Tananaeff: «Über die Einwirkung von Oxalsäure auf die Chloride und Nitrate» (Zeit. f. anorg. und allg. Ch. 154 (1926) 186). Ив. Тананаев: «О действии щавелевой кислоты на фториды металлов» (Укр. Хим. Ж. 1930); Н. А. Тананаев и А. К. Бабко: «Объемно-аналитическое определение щелочей в стекле» (Укр. Хим. Ж. 1930, 539 стр.) N. A. Tananaeff: «Nachweis von Alkalimetallen in Salzgemischen und Silikaten» (Zeit. f. anorg. und allg. Ch. 180. (1929) 75); N. A. Tananaeff und N. A. Lasarkewitsch: «Zur Frage über die Wirkung von Oxalsäure auf die Chloride der Alkalimetalle» (Zeit. f. anal. Ch. 81 (1930) 117); A. M. Шаповаленко «Опыт применения щавелевой кислоты к исследованию серноокислых щелочей» (Труды V Менделеевского съезда, стр. 53), Н. А. Тананаев и Н. А. Лазаревич: «Оксалатный метод установки титра гипосульфита по буре» (Ж. Р. Х. О: LXI (1930), 1909).

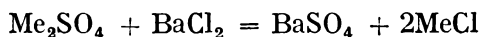
количественно переходят в оксалаты. Последние при прокаливании переходят в карбонаты.



Карбонаты, обработанные соляной кислотой, дают хлориды



Хлориды щелочных металлов, выпаренные досуха и прокаленные, взвешиваются, и на основании полученного веса хлоридов вычисляются процентное содержание щелочей. Если в силикате имеется сульфат, то часть щелочи может ускользнуть от определения, так как сульфаты не разлагаются щавелевой кислотой, для которой температура улетучивания значительно ниже температуры кипения серной кислоты (338°). В таком случае прибавляют хлористого бария:



Образовавшийся щелочной хлорид и избыток хлористого бария действием щавелевой кислоты переходят в оксалаты, а затем в карбонаты.

Так как оксалатный способ определения щелочей дает возможность попутного определения и других составных частей силиката (кроме SiO_2), то ниже будет описан ход анализа, позволяющий определить и все остальные основания (а также и SO_3).

Ход определения. Навеску силиката 0,5 — 1 г (в зависимости от ожидаемого количества щелочей), каолина около 1,5 г смачивают в платиновой чаше водой, приливают¹ 10 *кб см* 40 проц. плавиковой кислоты и ставят платиновую чашу на водяную баню. Когда выпарится досуха, то прибавляют еще 5 *кб см* плавиковой кислоты, так как однократной обработки плавиковой кислотой не всегда бывает достаточно. После вторичного выпаривания досуха приступают к обработке щавелевой кислотой. Для этого отвешивают трехкратное против веса силиката количество щавелевой кислоты и растворяют приблизительно в 30 *кб см* воды. Берут около трех *кб см*, смачивают сухой остаток и выпаривают досуха. Часто уже при первом прибавлении тонкий слой фторидов начинает несколько распухать, вследствие образования оксалатов.

После того как первая порция щавелевой кислоты выпарится досуха, прибавляют другую (3 *кб см*), также выпаривая досуха. Каждую новую порцию стараются прибавить к той части сухого остатка, которая еще не была обработана щавелевой кислотой.

При выпаривании досуха щавелевой кислоты чувствуется острый кислотный запах выделяющейся плавиковой кислоты. Если с самого начала прибавить большое количество щавелевой кислоты, то при выпаривании досуха выделение плавиковой (и кремнефтористоводородной) кислоты бывает настолько интенсивным, что сопровожда-

¹ Небольшим цилиндром, внутри парафинированным.

ется разбрызгиванием, следовательно, потерей сухого остатка. Если чаша, в которой производится выпаривание, мала (тем более, если выпаривание производится в платиновом тигле), то даже при прибавлении щавелевой кислоты малыми порциями на платиновой крышке иногда наблюдаются маленькие капельки (их, конечно, нужно смывать). Вот почему для обработки, щавелевой кислотой целесообразнее пользоваться платиновой чашей емкостью в 100—150 *кб см*.

После того, как выпарили последнюю порцию щавелевой кислоты, струей дистиллированной воды смывают со стенок чаши (или тигля) ко дну приставший сухой остаток и снова выпаривают досуха. При вторичном выпаривании все еще можно ощущать кислотный запах. После вторичного выпаривания еще раз прибавляют около 5 *кб см* воды и в третий раз выпаривают досуха. Теперь чашу закрывают большим часовым стеклом, ставят в воздушный шкаф и нагревают постепенно до 250°, оставляя чашу при этой температуре около часа. За это время улетучивается окончательно плавиковая кислота, избыток щавелевой кислоты также плавно улетучивается, а оставшиеся оксалаты (напр., оксалаты кальция или калия) лишаются кристаллизационной воды, вследствие чего оксалаты легче переходят в карбонаты при прокаливании.

Высушенный при 250° остаток осторожно прокалывают на газовом пламени до темнокрасного каления. Остаток темнеет от выделяющегося угля, потом опять при прокаливании несколько белеет. Совершенно белым остаток при первом прокаливании почти никогда не бывает. Если желают остаток получить белым (в этом необходимости нет), остаток увлажняют водой и сушат, закрывши часовым стеклом, в воздушном шкафу, нагревая до 250°. Теперь снова прокалывают, причем уголь теперь легче сгорает. Под конец прокалывают стенки чаши.

Чашу с прокаленным остатком закрывают часовым стеклом и осторожно прибавляют к остатку соляной кислоты (1 : 1). Когда прекратится выделение углекислого газа, смывают часовое стекло и стенки чаши тонкой струей воды с таким расчетом, чтобы общее количество жидкости было около десяти *кб см*. Перемешивают стеклянной палочкой и прибавляют крепкого аммиака, пока при помешивании не появится исчезающая муть (в крайнем случае, прибавляют до легкого запаха), затем прибавляют 5 *кб см* насыщенного раствора углекислого аммония. Хорошо перемешивают и прибавляют такое количество горячей воды, чтобы осадок было легко фильтровать. Осаждаются гидроокиси алюминия, железа и титана и углекислый кальций.

Фильтруют в стакан, по возможности не перенося осадка на фильтр. Промывают горячим двухпроцентным раствором азотнокислого аммония. Промывание ведут в чаше, дают отсечь осадку и декантируют прозрачный раствор, стараясь не переносить осадка на фильтр. Промывание ведут до прекращения реакции на хлор¹. В фильтрат пере-

¹ Ести хлор-ион отмыт, то это указывает на то, что щелочи все перешли в фильтрат.

ходят хлориды щелочей, хлористый аммоний, хлористый магний (не всегда присутствует в силикатах) и сульфат-ион (с ним редко приходится иметь дело при анализе силикатов). Фильтрат ставят выпариваться на двойную сетку с прокладкой из треугольника, а осадок гидроксидов и углекислого кальция подвергают дальнейшему исследованию. Для этого осадок растворяют в соляной кислоте (1 : 1), приливая ее через фильтр, на котором находится небольшое количество осадка и избегая большого избытка¹. Нагревают почти до кипения, чтобы удалить углекислый газ, и обрабатывают крепким аммиаком до запаха. Выпавший осадок густой консистенции хорошо перемешивают и обрабатывают таким количеством горячей воды, чтобы удобно было фильтровать. Осадок, полученный из концентрированных растворов, быстро отсаживается и легко фильтруется. Фильтруют и промывают горячим двухпроцентным раствором азотнокислого аммония. Как и в предшествующем случае, при фильтровании и промывании стараются осадок, по возможности, не переносить на фильтр. Промывают до удаления ионов хлора.

В фильтрат переходит весь кальций, который определяют также, как указано при описании анализа каолина.

Воронку с фильтром, на которой находится небольшое количество осадка, вставляют в мерную колбу емкостью в 250 куб. см и растворяют осадок на фильтре горячей разбавленной серной кислотой; по растворении осадка фильтр промывают.

К осадку в чаше приливают около 15 куб. см крепкой серной кислоты и растворяют при нагревании и перемешивании. Раствор переливают через воронку в упомянутую колбу, чашу и воронку споласкивают холодной водой, после чего доводят водой до черты и, закрывши пробкой, хорошо перемешивают.

Если есть основание предполагать, что осадок целиком не растворится в серной кислоте², о чем можно судить по отношению осадка к предшествующей обработке соляной кислотой³ (т. е. по неполной растворимости осадка в соляной кислоте), то прибегают к сплавлению осадка в бисульфате натрия. Для этого осадок предварительно высушивают на водяной бане. В платиновом тигле нагревают 20 грамм бисульфата натрия (или калия) до тех пор, пока он не перестанет трещать (вследствие выделения воды) и пока не будет покойно плавиться. Легкоподвижную расплавленную массу выливают в чашу, к осадку, и сильно нагревают до полного растворения осадка. Признаком этого может служить совершенно однородная расплавленная масса без отдельных крупинок.

¹ Иначе при нейтрализации аммиаком образуется много хлористого аммония, который повышает растворимость щавелевокислого кальция.

² Прокисленные окиси (получившиеся в результате разложения оксалатов), вообще говоря, трудно растворяются в кислотах.

³ Обработка соляной кислотой имела целью только растворение углекислого кальция, а потому неполная растворимость оксидов в соляной кислоте не могла повлиять на дальнейший ход анализа, но могла указать на необходимость применения NaHSO_4 , вместо серной кислоты.

После растворения осадка расплавленную массу охлаждают и затем растворяют при нагревании в пятипроцентной серной кислоте. Раствор сливают в колбу, а чашу и воронку споласкивают той же серной кислотой и, охладивши колбу с раствором водопроводной водой до комнатной температуры, доводят до черты серной кислотой. Закрывши пробкой, перемешивают.

Берут из колбы 50 *кб см* в стакан емкостью в 150 *кб см*, нейтрализуют крепким аммиаком большую часть серной кислоты (для чего требуется около 8 *кб см**; до осадка или мути не должно доводить) и выпаривают на двойной сетке до объема в 10 *кб см*. После этого прибавляют из пробирки три *кб см* крепкого аммиака, разбавленного водой до 5 *кб см*, и хорошо перемешивают. Если после перемешивания и выдувания ртом атмосферы над осадком не чувствуют запаха аммиака, то прибавляют еще нужное количество.

Перемешавши осадок, обрабатывают горячей водой, прибавляя ее до объема в 150 *кб см*, перемешивают и после отсаживания осадка фильтруют через прогретые воронку и фильтр. Промывают горячим двухпроцентным раствором азотнокислого аммония до прекращения реакции на серную кислоту. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сначала высушивают, обугливают и озоляют фильтр, а затем прокаливают осадок до постоянного веса.

Умноживши полученный вес Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 на пять, выражают сумму окисей в процентах по отношению к навеске.

Из той же колбы берут по 50 *кб см* и колориметрически определяют железо и титан. По разности вычисляют процентное содержание окиси алюминия.

Содержащий щелочи фильтрат, выпаренный до небольшого объема, переливают в тигель (не забывая сполоснуть стенки стакана), выпаривают досуха и прокаливают. Хлористый аммоний улетучивается; если магний и сульфат не предполагаются, то прокаленные хлориды щелочей взвешиваются. При прокаливании хлористых щелочей нужно иметь в виду все указания, сделанные в параграфе об определении углекислых щелочей в виде хлоридов.

Если же, как это часто бывает, в силикате имеется магний, то фильтрат, перенесенный в платиновую чашу (или в платиновый тигель), выпаривают досуха и слабо прокаливают до удаления аммиачной соли. К сухому остатку прибавляют кристаллической щавелевой кислоты из расчета 0,5 г на каждые 10⁰%, ожидаемых щелочей (в виде Na_2O) при навеске силиката в один грамм. Щавелевую кислоту заливают пятью *кб см* воды и ставят чашу на водяную баню, закрывши чашу часовым стеклом. Стекло кладут на толстые стеклянные палочки (в количестве трех или четырех), согнутые в виде римской пятерки

* Для растворения осадка нами взято приблизительно 15 *кб см* крепкой серной кислоты, что отвечает $1,84 \cdot 15 = 27,6$ г. Для нейтрализации 27,6 г требуется $(34,27,6) : 98 = 9,6$ газообр. аммиака или $(9,6 \cdot 100) : 25 = 38,4$ г, т. е. $38,4 : 0,910 = 42,3$ *кб см* крепкого аммиака. Для неполной нейтрализации пятой части (50 *кб см*) достаточно взять 8 *кб см*.

и повешенные на стенки чаши. Тогда между краем чаши и часовым стеклом остается прозор, достаточно широкий для улетучивания соляной кислоты и водяных паров. Когда вода выпарится, смывают часовое стекло, свесившиеся внутрь чаши части стеклянных палочек и стенки чаши. Снова выпаривают досуха и в третий раз, смочивши водой, выпаривают досуха и ставят в воздушный шкаф, постепенно доводя температуру последнего до 250° и оставляя чашу при этой температуре около получаса. После этого чашу прокаливают, как выше указано, остаток выщелачивают горячей водой, фильтруют и промывают. В фильтрат переходят углекислые щелочи, а на фильтре и в чаше (прилипши ко дну) находится окись магния.

Фильтрат целесообразнее оттитровать, определивши сумму калия и натрия, а затем, выпаривши хлориды (не прокаливая), определяют калий хлорплатинатным способом.

При отсутствии титрованных растворов углекислые щелочи пересыщают соляной кислотой, выпаривают досуха, прокаливают и взвешивают.

В этом варианте прокаливание и взвешивание являются операциями лишними (по сравнению с первым вариантом) и отнимающими значительно более времени чем, титрование.

Оставшуюся на фильтре и в чаше окись магния растворяют в кислоте, осаждают в виде фосфорноаммонийномагниевого соли и определяют в виде $Mg_2P_2O_7$.

В некоторых случаях, как, например, в каолине, определяют процентное содержание SO_3 , что производят следующим образом.

Фильтрат, содержащий хлористые щелочи, хлористый аммоний, хлористый магний и сульфат, переносят в тигель, прибавляют раствор 0,02 г хлористого бария, выпаривают досуха и слабо прокаливают до удаления аммиачной соли. Остаток выщелачивают теплой водой, фильтруют через очень маленький фильтр и промывают. На фильтре — серноокислый барий, который и прокаливают. Осадок $BaSO_4$ перечисляют на SO_3 и выражают в процентах по отношению к навеске. В фильтрат переходят хлористые щелочи, хлористый магний и хлористый барий. Выпаривают досуха и обрабатывают остаток оксалатным методом, как выше указано. С фильтратом углекислых щелочей поступают так же, как указано выше. На фильтре и тигле остаются $BaCO_3$ и MgO . После обработки серной кислотой, фильтрования и промывания, на фильтре задерживается серноокислый барий, который выбрасывается, а в фильтрате определяют магний в виде $Mg_2P_2O_7$.

Весовую форму $Mg_2P_2O_7$ перечисляют на MgO и выражают в процентах.

Описанный выше оксалатный метод характеризуется тем, что в раствор за время анализа не вводятся нелетучие вещества, требующие своего удаления с накоплением объемистых осадков, трудно фильтрующихся и промывающихся. Щавелевая кислота, после того как произведет нужный эффект, легко удаляется путем прокаливания.

Прокаленный остаток занимает необычайно малый объем и хорошо фильтруется и промывается.

Но оксалатный метод требует большого внимания к концу первого (отчасти к концу второго) выпаривания, когда энергично выделяющийся HF (или HCl) производит разбрызгивание, следовательно, потери. Второй момент, требующий внимания, совпадает с моментом превращения оксалатов в карбонаты. Сушение при 250° значительно облегчает дальнейшее прокаливание. Кроме того, к концу первого выпаривания и во время прокалывания желательнее закрывать чашу часовым стеклом, кладя его на согнутые стеклянные палочки.

За последнее время удалось упростить оксалатный метод удаления плавиковой кислоты.

Навеску около грамма в платиновом тигле обрабатывают два—три раза плавиковой кислотой, выпаривая досуха.

Отвешивают три грамма хорошо измельченной кристаллической щавелевой кислоты. Половину отвешенного количества высыпают в тигель к сухому остатку фторидов, и хорошо перемешивают платиновым шпателем или стеклянной палочкой. Прилипшие к шпателю (к палочке) частички вытирают об оставшуюся щавелевую кислоту и сыпают ее в тигель. Находящийся сверху слой щавелевой кислоты препятствует энергичному разбрызгиванию во время нагревания.

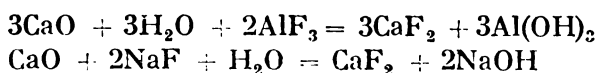
Тигель закрывают крышкой и фиксируют его на расстоянии 15—20 см от пламени. Через полчаса тигель опускают на 5 см от пламени. Через вторые полчаса тигель приближают к пламени, но так, чтобы дно не касалось самого пламени. Когда вся щавелевая кислота улетучится, отвешивают еще три грамма щавелевой кислоты, две трети которой перемешивают с находящимся в тигле веществом, а третью часть насыпают сверху. Повторяют нагревание, как выше описано. Когда щавелевая кислота улетучится, тигель нагревают на голом пламени до разложения щавелевокислых солей.

Теперь содержимое тигля переносят в стакан или фарфоровую чашу, смывают кислотой, доводя общий объем жидкости до десяти куб см и поступают так, как указано на стр. 142 (т. е. прибавляют аммиака с углекислым аммонием и т. д.).

Известковый метод.¹

Первая часть метода такая же, как и в оксалатном методе.

Навеску силиката 0,5—1 г, в зависимости от ожидаемого количества щелочей, каолина 1,5 г в платиновой чаше заливают небольшим количеством воды, а затем обрабатывают 10 куб см плавиковой кислоты и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают около 25 куб см горячей воды, затем прибавляют свежeproкаленной окиси кальция из расчета 1,5 г на один грамм силиката и, закрывши часовым стеклом, ставят на водяную баню. При периодическом помешивании шпателем или платиновой проволокой нагревают на водяной бане около часа (если навеска равна одному г или около получаса при навеске в 0,5 г). При этом происходит реакция по уравнению:



¹ Разработан асп. А. К. Бабко (из неопубликованной работы).

Фтористый кальций наименее растворен, по сравнению с другими фторидами, а потому остальные фториды переходят в CaF_2 при взаимодействии с CaO .

После часовой реакции жидкость фильтруют в фарфоровую чашу, промывая осадок горячим раствором окиси кальция.

К фильтрату прибавляют около 3 куб см насыщенного раствора углекислого аммония, причем окись кальция переходит в осадок в виде CaCO_3 . Выпаривают досуха, ожидая исчезновения аммиачного запаха (признак окончившегося разложения Am_2CO_3). Теперь сухой остаток выщелачивают и фильтруют в фарфоровую чашу (или стакан). На фильтре CaCO_3 (выбрасывают), в фильтрат переходит едкая щелочь, которую и титруют соляной кислотой или, пересыпавши соляной кислотой, выпаривают, прокаливают и полученные хлориды взвешивают.

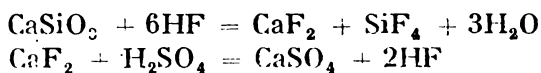
Описанный метод является наиболее быстрым и простым, но он применим только для определения щелочей, другие составные части описанным методом не могут быть определены.

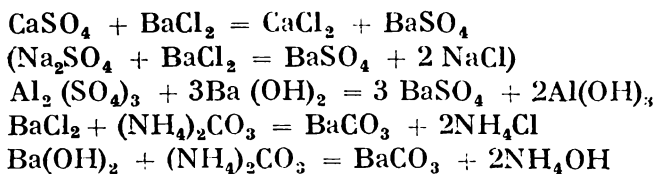
Наиболее ответственный момент, на который нужно обратить внимание при работе известковым методом, это — продолжительность обработки фторидов известковым раствором. Недостаточно продолжительная обработка ведет к неполноте реакции, следовательно, к пониженному результату. Можно исходить из расчета — один час обработки на водяной бане на грамм силиката

В целях упрощения расчета количества окиси кальция можно исходить из предположения, что все фториды состоят из фтористого алюминия.

Метод Берцелиуса.

Сущность классического метода Берцелиуса заключается в обработке силиката плавиковой кислотой, благодаря чему SiO_2 улетучивается в виде SiF_4 , а основания остаются в виде фторидов. Так как в большинстве фториды не растворимы в воде, а будучи растворимы в кислотах, не допускают колориметрического определения (вследствие малой диссоциации), фтор-ион удаляют по Берцелиусу серной кислотой (т. кипения 338°). Так как щелочи стараются определить в конечном счете в виде хлоридов (условие, при котором возможно определение калия хлорплатинатным методом), то сульфаты переводят в хлориды действием хлористого бария. Все катионы, включая и магний, переводятся в нерастворимые гидроксиды и тем отделяются от щелочей действием едкого бария. Ионы бария и кальция, мешающие определению щелочей, удаляются из раствора действием CO_3 -иона (в виде углекислого аммония). Таким образом, сущность метода Берцелиуса характеризуется следующими уравнениями:





Ход анализа по методу Берцелиуса очень сложен и кропотлив, а потому различные авторы излагают его в различных вариантах, имеющих целью облегчить выполнение отдельных деталей метода. Ниже будет сообщен вариант, представляющий, как показывает опыт, наибольшие упрощения метода Берцелиуса.

Навеска 0,5—1,5 г, в зависимости от ожидаемого количества щелочей, в платиновом тигле смачивают двумя—пятью кубиками воды и обрабатывают 10 *кб см* плавиковой кислоты. Выпаривают досуха, прибавляют около 0,5—1 *кб см* крепкой серной кислоты и пять *кб см* плавиковой кислоты. Теперь снова выпаривают, пока не прекратится выделение плавиковой кислоты. При помешивании платиновым шпателем или толстой платиновой проволокой не должны ощущаться твердые крупинки силиката.

Теперь ставят чашу на песчаную баню или нагревают ее на газовом пламени в таком расстоянии от него, чтобы были заметны белые пары улетучивающейся серной кислоты. Последнюю удаляют до тех пор, пока масса не сделается почти сухой. Остаток обрабатывают 10—15 *кб см* крепкой соляной кислотой, пока все не перейдет в раствор¹ и разбавляют до 50 *кб см* водой.

Перевод остатка в раствор желателен потому, что этим создается уверенность, что щелочные сульфаты перейдут в хлориды. Если же остатка не перевести в раствор, то есть опасность, что щелочные сульфаты, захваченные нерастворимыми основными сульфатами, не войдут целиком в реакцию с хлористым барием. В дальнейшем часть их или совсем не перейдет в фильтрат (пониженный результат), или при тщательном промывании перейдет в фильтрат в виде сульфатов и, как таковые, будут взвешены и, следовательно, определены, как хлориды (повышенный результат). Перевод в раствор является безусловно необходимым, если так или иначе известно, что в силикате присутствует барий.

К раствору прибавляется хлористый барий в небольшом избытке. Расчет количества последнего в данном случае затруднителен, так как неизвестно количество оставшейся после выпаривания серной кислоты.

Прибавивши нужное количество хлористого бария, выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют около 10 *кб см* воды, хорошо перемешивают и переводят все в раствор. Теперь прибавляют насыщенный раствор едкого барита до ясно щелочной реакции. Для того,

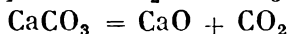
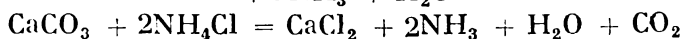
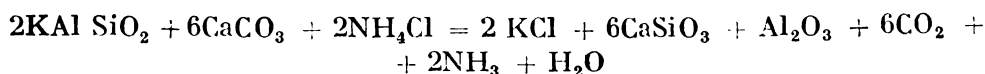
¹ Если в силикате присутствует барий (редкий случай), то остается нерастворенным сернокислый барий, который отфильтровывают, промывают, прокалывают и взвешивают.

чтобы действием едкого барита окончательно осадить магний, некоторые¹ советуют осадок, получившийся действием едкого барита не отфильтровывать, а выпаривать на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают горячей водой и фильтруют до прекращения в фильтрате щелочной реакции. Фильтрат, содержащий избыток едкого барита (отчасти едкую известь), обрабатывают насыщенным раствором углекислого аммония (содержащего аммиак до запаха), кипятят, фильтруют отсевший углекислый барий (и углекислый кальций) и промывают. Фильтрат выпаривают досуха, слабо прокаливают до удаления аммиачной соли, растворяют в небольшом количестве воды и снова осаждают не вполне отсевший при первом осаждении барий углекислым аммонием с аммиаком. Снова фильтруют и промывают. Фильтрат снова выпаривают и слабо прокаливают. Если теперь по растворении в небольшом количестве воды раствор уже не дает осадка от углекислого аммония, то раствор снова выпаривают, подкисляют несколькими каплями соляной кислоты, выпаривают, прокаливают и взвешивают, определяя, таким образом, сумму хлоридов.

Описанный метод Берцелиуса при тщательной работе дает точные результаты, но отнимает очень много времени на осаждения и фильтрования.

Метод Смита

Сущность метода Смита заключается в том, что силикат прокаливается со смесью углекислого кальция и хлористого аммония, причем получают хлористые щелочи; кремневая кислота превращается в нерастворимый кремнекислый кальций, а связанные с кремневой кислотой основания выделяются, как нерастворимые окислы. При этом часть взятого для реакции углекислого кальция, взаимодействуя с хлористым аммонием, дает хлористый кальций. Оставшаяся часть углекислого кальция переходит в окись кальция



При выщелачивании спекшейся массы горячей водой в раствор переходят хлориды щелочей, хлористый кальций и гидрат окиси кальция, который, поглощая CO_2 из воздуха, мутит фильтрат. Путем подходящих реакций кальций отделяют от щелочей, а последние определяют в виде хлоридов.

Ход определения. Отвешивают в платиновом тигле 0,5—1 г тонкоизмельченного силиката, смешивают с равным количеством чистого хлористого аммония, а затем присыпают восьмикратное количество чистого углекислого кальция (кроме небольшого количества, нужного для дальнейшей операции).

¹ См. W. Autenrith.—Quantitative Chem. Analyse. 1 Auflage, 372 стр.

Все тщательно перемешивают, а палочку, вынувши, обтирают о неиспользованную часть углекислого кальция, которую теперь также ссыпают в тигель. Последний, закрывши крышкой,¹ вставляют на половину в отверстие асбестового картона. Находящаяся над асбестом часть тигля не должна сильно накаляться, чтобы предупредить улетучивание хлористых щелочей.

Нагревают сначала небольшим пламенем (в течение четверти часа, пока чувствуется выделение аммиака), потом сильно нагревают в течение $\frac{3}{4}$ часа. После этого спекшуюся массу постукиванием по дну тигля и нажимом на него с боков стараются содержимое отделить от тигля и перенести в фарфоровую или платиновую чашу. Прилипшие к стенке тигля частички действием стеклянной палочки и горячей воды стараются снять и перенести в чашу. Всю спекшуюся массу заливают горячей водой и ставят на водяную баню на час или два. Время от времени нажимают агатовым или фарфоровым пестиком на большие куски. Когда последние рассыпятся в порошок, дают отсесть осадку, а потом фильтруют, стараясь не переносить всего осадка на фильтр (он слишком большой, чтобы его было удобно промывать на фильтре). Осадок промывают раз 8—10 декантацией. Под конец почти весь осадок переносится на фильтр. Промывание пористого осадка происходит быстро.

Осадок для дальнейших определений не нужен; но прежде, чем его выбросить, целесообразно обработать его соляной кислотой. Если осадок целиком растворится, то это укажет, что силикат разложился целиком.

Фильтрат содержит хлористые щелочи, хлористый кальций и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Нагрев до начинающегося кипения, фильтрат обрабатывают насыщенным раствором углекислого аммония в смеси с аммиаком до прекращения выделения осадка. Последний фильтруют и промывают. Фильтрат ставят на водяную баню, чтобы выпарить досуха.

Вследствие сопряженного осаждения, объемистый осадок углекислого кальция загрязнен небольшими количествами хлористых щелочей. Чтобы щелочи перевести в фильтрат, осадок на фильтре растворяют в соляной кислоте (закрывая во время выделения CO_2 воронку часовым стеклом). Фильтр промывают водой. Получившийся раствор хлористого кальция с примесью хлористых щелочей опять обрабатывают аммиаком с углекислым аммонием. Фильтруют и промывают отсевиный углекислый кальций. Промытый осадок выбрасывают, а фильтрат присоединяют к первому, выпаривая соединенные фильтраты досуха и слабо прокаливая до удаления аммиачных солей. Сухой остаток обрабатывают небольшим количеством горячей воды и (не фильтруя) аммиаком с щавелевокислым аммонием. Осаждаются последние следы кальция¹. Через 12 часов фильтруют отсевиный щавелевокислый кальций и промывают однопроцентным раствором щаве-

¹ В присутствии хлористого аммония осаждение углекислого кальция не бывает количественным; следы кальция переходят в фильтрат.

лѣвокислого аммония. Фильтрат собирают в платиновую чашу или тигель, выпаривают и слабо прокалывают. Остаток смачивают каплей—двумя крепкой соляной кислоты (отчего могущие образоваться карбонаты переходят в хлориды), выпаривают досуха, прокалывают до прекращения растрескивания и взвешивают.

Метод Девиля¹

Сущность способа заключается в том, что силикат сплавляется с точно отвешенным количеством углекислого кальция. Полученный сплав разлагается соляной кислотой. Таким образом, по Девилю, в одной навѣске можно определить как кремнекислоту, так и связанные с ней основания, вплоть до щелочей.

Ход определения. Для разложения силиката, в зависимости от его состава, применяется различное количество углекислого кальция. Для полевошпатных минералов около 0,4 г, а для богатых глиноземами соединений (дастен)—0,50,7 г на один грамм силиката. Повышать количество углекислого кальция нецелесообразно, так как этим слишком повышается температура плавления.

Смесь силиката с углекислым кальцием нагревают сначала умеренно, потом сильным пламенем, пока не получится совершенно однородная расплавленная масса. Потом накаленный тигель погружают в воду, охлажденную массу выбрасывают из тигля в чашу, заливают соляной кислотой, ставят на водяную баню и выпаривают досуха. Дальше поступают так же, как указано при описании анализа каолина. Нужно только иметь в виду что в фильтрате можно определить (после удаления алюминия, железа, титана, кальция и магния) также и щелочи.

Определение калия в присутствии натрия.

(Хлороплатинатный метод).

Сущность метода. Если к смеси солей хлористого калия и натрия прибавить в избытке платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 ,* то калий-ион дает K_2PtCl_6 , нерастворимый в абсолютном спирите, тогда как Na_2PtCl_6 растворим. Так как NaCl нерастворим в спирите, то нужно заботиться о достаточном количестве H_2PtCl_6 , чтобы не только калий-ион, но и натрий-ион перевести в хлороплатинат

¹ См. Д. И. Менделеев — «Аналитическая химия, количественный анализ» (1866), 318 — 319.

* По Тредвелю так вычисляют нужное количество H_2PtCl_6 , находящейся в 10 проц. растворе платины. Исходя из предположения, что сумма хлоридов Р состоит исключительно из NaCl , составляют пропорцию:

$$\begin{array}{l} 2\text{NaCl} \dots \text{Pt} \qquad \qquad \text{Pt.P} \\ \text{P} \dots x \qquad \qquad \qquad : x = 2\text{NaCl} \end{array}$$

Десятипроцентный раствор содержит 0,1 г Pt в одном куб см. Отсюда требуемое количество куб см раствора определится из уравнения:

$$0,1 x = \frac{\text{Pt.P}}{2\text{NaCl}} : x = \frac{\text{Pt.P}}{0,1 \cdot 2\text{NaCl}} = \frac{10 \cdot \text{Pt}}{2\text{NaCl}} \cdot \text{P куб см H}_2\text{PtCl}_6$$

Ход определения. Смесь прокаленных и взвешенных хлоридов (после выделения из силикатов) растворяют в самом небольшом количестве воды, обрабатывают небольшим избытком H_2PtCl_6 и выпаривают досуха на теплой бане (вода в бане не должна кипеть). К сухому остатку прибавляют несколько куб. см абсолютного спирта (метилового или этилового), хорошо растирают стеклянной палочкой и фильтруют через небольшой фильтр. Остаток еще несколько раз обрабатывают алкоголем и фильтруют, пока стекающий алкогольный фильтрат не перестанет окрашиваться в желтый цвет (признак, что натрий отмыт от калия). Часть осадка K_2PtCl_6 находится на фильтре, часть осталась на чаше. Фильтр с осадком сушат в сушильном шкафу при $80—90^\circ$, после чего осадок с него по возможности снимают на часовое стекло. Фильтр с остатками осадка помещают на воронку и фиксируют над взвешенной платиновой чашечкой. Фильтр обрабатывают горячей водой, которая растворяет K_2PtCl_6 . Раствор стекает в взвешенную платиновую чашечку. Туда же смывают горячей водой остатки осадка, прилипшие к чаше, где происходило осаждение, и туда же высыпают осадок с часового стекла. Теперь раствор, заключающий весь хлорплатинат калия, выпаривают досуха и сушат до постоянного веса при 160° .

Можно K_2PtCl_6 фильтровать через тигель Гуча и также сушить до постоянного веса.

Вес K_2PtCl_6 умножают на коэффициент 0,3056, причем получают вес KCl . Вычитая вес KCl из суммарного веса хлоридов, узнают вес NaCl . Теперь перечисляют количества KCl и NaCl на количества K_2O и Na_2O и выражают их в процентах к взятой навеске силиката.

ПРИЛОЖЕНИЯ.

§ 1. АНАЛИЗ УГЛЯ

1. Определение серы.

Сущность определения заключается в том, что серу (железданную или входящую в состав органических соединений) окисляют в растворимый сульфат. Последний после ряда операций осаждают в виде BaSO_4 . На основании веса последнего вычисляют процентное содержание серы в угле.

Существует ряд методов, которыми осуществляется определение серы; наибольшей известностью пользуется метод Эшка (Eschka).

а. Определение серы по Эшка¹ В основном метод Эшка сводится к окислению серы (главным образом, до четырехвалентной) при помощи кислорода воздуха в присутствии окиси магния и соды. По Эшка, окись магния играет роль передатчика кислорода, роль посредника, благодаря которому полнее и количественнее происходит окисление серы. Сода же играет роль основания, связывающего образующуюся сернистую кислоту, образуя Na_2SO_3 .

Позднее появилась работа E. Deiss'a², из которой видно, что сода сама по себе может быть окислителем при высокой температуре, согласно следующим уравнениям:



Что касается окиси магния, то роль ее сводится к тому, что она поддерживает всю массу в рыхлом состоянии, а это облегчает окислительное действие соды и выделение образующейся при процессе окисления углерода. Без окиси магния смесь угля и соды превращается в вязкую массу, затрудняющую ход реакции.

В первой фазе по Эшка, как выше сказано, сера окисляется, главным образом, до четырехвалентной серы (сульфит). Окисление до шестивалентной серы (до сульфата), по Эшка, достигается нагреванием полученного в первой фазе продукта с азотнокислым аммонием, при чем сульфит переходит в сульфат.



¹ Сбл. — V (1874) 301; Zeit. f. anal. Ch. XIII (1874), 311. Österr. Zeitschr. 22, 211.

² Eugen Deiss. — Chem. Zeit. XXXIV (1910), 781. — E. Deiss смешивал с безводной содой порошки кремния, вольфрама, молибдена и некоторые сплавы, помещал в закрытой с одного конца тугонплавкой трубке и сильно нагревал. Во время нагревания выделялась через открытый конец трубки окись углерода (CO), а металлы в конце концов окислялись в высшие степени окисления (напр., W окислялся в WO_3 и т. д.)

Ход определения. Сначала готовят смесь Эшка: берут две весовых части окиси магния на одну часть соды и хорошо перемешивают в фарфоровой ступке. После этого смесь нагревают при помешивании в фарфоровой чаше (не накаливая). Скомковавшуюся массу вновь растирают в тонкий порошок и сыпают в банку с притертой пробкой.

Готовую смесь Эшка необходимо исследовать на содержание в ней сульфата. Для этого два грамма смеси обрабатывают соляной кислотой до кислой реакции и прибавляют хлористого бария.

Если в смеси Эшка будет обнаружен сульфат, а лучших веществ (соды и окиси магния) под рукой не имеется, нужно отдельным опытом установить количество серы в одном грамме смеси и вводить поправку на это количество. Для сжигания угля со смесью лучше всего употреблять небольшие (на 10 г) чашечки из платиновой жести; можно применять и платиновый тигель. Один грамм тонко измельченного и взвешенного в чашечке или тигле угля перемешивают с двумя г смеси Эшка платиновой проволокой или стеклянной палочкой. Чашечку или тигель плотно ставят в отверстие асбестового картона (10 × 10 см). Цель картона — предохранить смесь Эшка от газов пламени горелки, содержащих сернистые соединения, которые могут поглощаться смесью.

Нагревают сначала осторожно, потом сильнее, под конец нагревают до красного каления. Во время нагревания периодически помешивают платиновой проволокой или стеклянной палочкой. После каждого помешивания палочку (или проволоку) кладут в совершенно сухую и чистую фарфоровую чашу. Порошок, накопляющийся в чаше (вследствие ссыпания с проволоки или палочки), сыпают обратно в платиновую чашечку или тигель.

Несвоевременно сильное нагревание служит причиной того, что смесь ругается, мельчайшие частички (что видно при внимательном наблюдении) разлетаются во все стороны, обуславливая потерю. Поэтому нагревание нужно вести не выше температуры, при которой наблюдается начало зыбучести верхнего слоя смеси. Нагревание с периодическим помешиванием продолжают до тех пор пока не исчезнут отдельные крупинки угля, и вся масса не сделается равномерно светлосерой (что происходит от $\frac{3}{4}$ до 1 часа).

Прокаленную массу по окончании первой фазы охлаждают, а потом к ней прибавляют один грамм (вообще по весу, равному весу угля) тонко измельченного азотнокислого аммония. Хорошо перемешавши, сильно нагревают в продолжении 5 — 10 минут. Этим заканчивается вторая фаза окисления серы (до сульфата)

Теперь выщелачивают образовавшийся сульфат горячей водой. Для этого всю прокаленную массу сыпают в небольшой стакан (напр., емкостью в 50 куб см), смывают остатки водой, кипятят и делят отстоя. В раствор переходят сернокислый натрий, сода и следы углекислого магния; нерастворившаяся масса представляет окись магния. Почти

прозрачную жидкость сливаю с осадка через небольшой фильтр, осадок опять кипятят с небольшим количеством воды, снова дают отсесть, фильтруют и поступают так раз пять — шесть.

Нужно заботиться о том, чтобы фильтрат не превышал 100 *кб см*. А этого легко достигнуть если промывать большее число раз, но малыми порциями воды. Фильтрат подкисляют крепкой соляной кислотой до слобокислой реакции (руководствуясь лакмусовой бумагой или прибавивши к раствору метилоранжа) и прибавляют затем 0,5 *кб см* конц. соляной кислоты. После нейтрализации соды соляной кислотой в растворе образуется большое количество хлористого натра, который чувствительно повышает растворимость сернокислого бария¹.

Поэтому для осаждения полученного сульфата нужно брать не менее принятого нами (полуторного против рассчитанного) количества хлористого бария. Расчет показывает², что даже при содержании серы в угле около 10%, достаточно брать один грамм хлористого бария.

Что касается техники осаждения, то она подробно описанна в параграфе об определении медного купороса.

Не нужно забывать основного правила при осаждении сернокислого бария: осаждают горячим раствором хлористого бария из горячего раствора сульфата, фильтровать и промывать на холоду.

На основании прокаленного осадка сернокислого бария определяют процентное содержание серы в угле (см. параграф о вычислении процентного содержания).

По Эшка осаждают сернокислый барий, не удаляя окислов азота, повышающих результат; кроме того, в растворе могут иметься следы кремнекислоты, которая также повышает результат.

Поэтому для получения более точных результатов было бы правильнее подкисленный фильтрат выпарить в фарфоровой чаше досуха, вследствие чего окислы азота удаляются, а кремнекислота переходит в нерастворимое состояние. Сухой остаток обрабатывают горячей водой, фильтрат подкисляют и производят осаждение сернокислого бария.

В а р и а н т Ф р е з е н и у с а³ — Фрезениус изменил метод Эшка во второй фазе, предложивши, вместо азотнокислого аммония, бромную воду.

С этой целью масса, полученная после прокаливания угля со смесью Эшка, смывается водой в стакан, заливается бромной водой до ясно желтобурого цвета и доводится до кипения. Этим достигается окончательное окисление серы. После отсаживания осадка жидкость фильтруют, отсевиший осадок несколько раз промывают горячей водой,

¹ Sacher, — Chem. Zeit. 33 (1909), 941.

² При 10% серы в угле в одном грамме (навеска) ее будет 0,1 г, что отвечает 0,76 г сернокислого бария. Это количество меньше принятого нами ба нормальное (244/200) приблиз. в 1,6 раза, след., и количество хлористого бария должно быть в 1,6 раза меньше против соответствующего количества $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($233,15/200 = 1,17$) т.-е. $1,7 : 1,6 = \infty$ грамму.

³ Quantitative chemische Analyse, II (1887), 85.

фильтрат подкисляют соляной кислотой, кипятят до удаления брома и осаждают сульфат-ион хлористым барием.

Некоторые упрощают вариант Фрезениуса в том смысле, что массу, полученную после прокалывания со смесью Эшка, обрабатывают соляной кислотой до сильно кислой реакции. Все сливают и смывают в стакан, прибавляют бромной воды до желтобурой окраски и кипятят до удаления брома. Теперь фильтруют через маленький фильтр и промывают водой. В фильтрате осаждают сульфат-ион хлористым барием.

Этот прием выполняется в наиболее короткое время, но при нем в раствор вводится заметное количество нового акцептора — хлористого магния.

Определение серы по Брунку (Brunck)¹

По Брунку, окисление серы⁴ происходит в одной фазе — действием окиси кобальта в струе кислорода в присутствии соды. Последняя нужна для связывания получающегося кислотного продукта окисления. Окись кобальта является передатчиком кислорода. Раскисляясь до закиси, на счет кислорода она окисляется опять до окиси. Окислительная смесь готовится смешением двух частей окиси кобальта² и одной части безводной соды.

Одну часть тонко измельченного угля смешивают с двумя частями окислительной смеси в фарфоровой лодочке, которую потом помещают в тугоплавкую стеклянную трубку. Один конец последней соединен с газометром, содержащим кислород, другой конец снабжен пробкой, через которую проходит суженная на конце тонкая стеклянная трубка.

Тугоплавкую трубку закрепляют зажимом на штативе. Пропускают кислород, пока он не заполнит всего пространства трубки (тлеющая лучина, поднесенная к суженному концу трубки, вспыхивает). Нагревают конец лодочки, обращенный к суженному концу трубки; как только начнется тление угля, пламя убирают. Дальнейшее, горение регулируют различной скоростью тока кислорода. Горение пламенем нельзя допускать. Когда тление ослабнет, то нагревают лодочку по всей длине пламенем и усиливают ток кислорода.

Полное прекращение тления служит признаком окончания операции, отнимающей в целом около четверти часа.

По охлаждении лодочку вынимают, а содержимое ее количественно выщелачивают горячей водой. Щелочной фильтрат нагревают до начинающегося кипения, прибавляют несколько *кб см* перекиси водорода для окончательного окисления, подкисляют соляной кислотой и осаждают сульфат-ион хлористым барием.

¹ Chem. Zeit. Repert. 1905, 309.

² Фирма Шеринг-Кальбаума изготовляет окись кобальта, не содержащую серы, специально для определения серы по Брунку.

Способ Брунка отличается быстротой выполнения, но его рискованно применять при большом содержании серы в угле, так как в этом случае часть сернонатровой соли упорно задерживается окисью кобальта.

Дальнейшие поправки (сушение и сжигание окиси кобальта, обработка остатка соляной кислотой, дополнительное осаждение сульфат-иона хлористым барием и продолжительное отсаживание осадка) обесценивают этот метод.

б. Наиболее быстрый способ определения серы предложен Тау и Бромлеем. В никелевом (или стальном) тигле емкостью 40—50 куб см смешивают 0,7 г каменного угля и 16 г перекиси натрия (или 0,7 г кокса и 11,5 г перекиси натрия). Тигель с хорошо перемешанной смесью ставят в стакан на подставку с таким расчетом, чтобы между дном тигля и дном стакана было расстояние около одного сантиметра. В стакан наливают воды в таком количестве, чтобы тигель был на половину погружен в стакан. Тигель закрывают крышкой с отверстием в середине. Накаливают конец проволоки и вводят его через отверстие крышки в смесь. Последняя загорается, и через три минуты горение заканчивается.

Теперь всю смесь растворяют в воде, подкисляют соляной кислотой и, если нужно, фильтруют. Из прозрачного раствора осаждают сульфат-ион хлористым барием.

Сульфат-ион можно определять не только методами весового анализа, но и объемноаналитически, например, методом насыщения или иодометрически. Подробности см. в учебниках объемного анализа¹.

2. Определение влажности

Наиболее быстрый способ определения влажности заключается в сушении угля при 105—110°. Но этот способ не точен, так как при более или менее повышенной температуре уголь окисляется, поглощая кислород воздуха и увеличивая тем самым свой вес. По некоторым данным, заметное окисление происходит уже при 45°. Поэтому может случиться, что во время сушения убыль в весе, обуславливаемая потерей воды, прекращается и начинает наблюдаться повышение веса.

Практически определение влажности в угле производят так.

Один грамм тонко измельченного угля взвешивают в ампулке (вместе с пришлифованной крышкой). Открывши крышку, ставят в сушильный шкаф около ртутного шарика термометра и сушат при 105—110° в течение полутора часов. Теперь закрывают крышку, положивши между шлифами полоску фильтровальной бумаги, и охлаждают в эксикаторе в течение 20—30 минут. Вынувши полоску бумаги, закрывают более плотно крышку и взвешивают. После этого еще раз сушат 15 минут, охлаждают и взвешивают, пока не получают постоянства в весе. Если произошло увеличение в весе (хотя бы после второго сушения), то принимают во внимание предшествующий вес.

¹ Напр., «Объемный анализ» Н. А. Тананаева, изд. 1930 г.

Разница в весе выражается в процентах по отношению к навеске. Более точно (но и более длительно) определяется влажность в эксикаторе над серной кислотой (еще лучше над фосфорным ангидридом). В этом случае ампулки (без крышек), с углем ставятся в эксикатор из которого выкачивают воздух. В зависимости от угля постоянство веса наблюдается по истечении суток или двух.

3. Определение золы

Определение золы лучше всего производить в платиновой чашке емкостью в 10 *кб см*. В платиновом тигле, вследствие меньшего его диаметра, определение продолжается дольше. Если определение ведут в муфельных печах, то можно применять фарфоровые чашечки.

Один грамм угля взвешивают в платиновой чашечке и ставят в отверстие асбестового картона или, что хуже, на фарфоровый треугольник. Сначала фиксируют чашечку таким образом, чтобы ее дно находилось на некотором расстоянии от пламени. Сначала уголь высушивают (чтобы он не комковался), потом сжигают при сравнительно низкой температуре, а под конец, когда порошок угля заметно уменьшится в объеме, нагревают до красного каления. Сильное нагревание с самого же начала недопустимо не только вследствие возможных потерь (от улетучивания), но и вследствие того, что при быстром нагревании происходит коксование угля, а образовавшийся кокс трудно сжечь.

Полезно во время нагревания перемешивать содержимое чашечки. Для этого ее берут щипцами за край и легким постукиванием перетряхивают порошок, чтобы все время новые порции соприкасались с кислородом воздуха.

Операцию считают законченной, если остаток примет равномерный серый (от гипса) или краснобурый (от окиси железа) цвет.

По охлаждении в эксикаторе чашечку взвешивают. Не сгоревший остаток представляет золу, которую и выражают в процентах по отношению к навеске.

После взвешивания золу не выбрасывают, а испытывают на полноту сжигания угля. Для этого к золе прибавляют несколько *кб см* спирта и перемешивают. Если уголь не весь сгорел, то он всплывает в виде отдельных крупинок на поверхность спирта. В таком случае последний выпаривают, а сухой остаток еще раз прокалывают до красного каления в течение нескольких минут и по охлаждении окончательно взвешивают.

Определение кокса и летучих веществ

Если при определении золы требовалось несильное нагревание вначале, чтобы не было коксообразования, то при определении выхода кокса, наоборот, требуется с самого же начала сильное нагревание именно для того, чтобы получился кокс.

Выход кокса получается различный в зависимости от величины пламени, тигля и т. д. Чтобы устранить по возможности расхождение в результатах определения, нормируют детали самой техники определения.

По Муку, отвешивают один грамм угля в платиновом тигле 30 мм высотой, закрывают крышкой и ставят на треугольник (желательно из платиновой проволоки, чтобы можно было пренебречь ее теплопроводностью). Тигель фиксируют на штативе таким образом, чтобы дно тигля находилось на расстоянии 3 см от отверстия горелки, которая должна давать пламя в 18—20 см вышиной. Зажженную горелку вдвигают под тигель так, чтобы он сразу был охвачен со всех сторон полным пламенем. Газообразные продукты, выходя из под крышки, зажигаются пламенем и венчиком горят вокруг тигля. Через несколько минут венчик исчезает и нагревание прекращают. Тигель ставят в эксикатор и по охлаждении взвешивают. Потеря в весе минус влажность представляет летучие вещества, которые и выражают в процентах.

Не сгоревший остаток минус зола представляет выход кокса, который выражают в процентах по отношению к беззолному углю.

Если по окончании нагревания на крышке останется черная копоть, то крышку накаливают докрасна до тех пор, пока не сгорит вся копоть. После этого крышку кладут на тигель и по охлаждении в эксикаторе взвешивают.

Согласно «Инструкции по лабораторному исследованию угля и торфа»¹, определение летучих производится в платиновом тигле след. размеров: $h = 35$ мм, верхн. $d = 32$ мм, нижн. $d = 22$ мм, что соответствует форме № 7 гос. платинового завода в Москве.

Величина навески угля один грамм. Для нагревания применяют спиртовую горелку Бартеля № 2 с высотой пламени не менее 18 см. Для горения применяют ректифицированный винный спирт специальной денатурации (2% метилового спирта). Тигель помещается на платиновом треугольнике на расстоянии 8 см от дна тигля до отверстия горелки и сразу обогревается полным пламенем горелки. Момент окончания нагревания определяется исчезновением язычков пламени из под крышки.

При правильном соблюдении указанных условий налет сажи снаружи крышки к моменту окончания нагревания должен исчезнуть.

II. АНАЛИЗ ВОДЫ.

1. Определение суспендированных веществ.

Если вода мутна от взвешенных в ней частиц, то важно, с одной стороны, определить вес веществ, взвешенных в воде, а с другой стороны — необходимо подвергать дальнейшему анализу только совершенно прозрачную воду.

¹ Издание постоянного бюро Всесоюзных Теплотехнических Съездов — Москва, 1925 г.

Для определения суспендированных веществ взбалтывают воду и отмеривают один литр. Теперь фильтруют взмученную воду через высушенный и взвешенный аналитический фильтр.

Так как высушенная фильтровальная бумага весьма гигроскопична, то взвешивание необходимо производить в ампулке, закрытой притертой пробкой.

Для получения высушенного и взвешенного фильтра берут аналитический фильтр ($d=9$ см), складывают его, как полагается для фильтрования, помещают во взвешенную ампулку и сушат до постоянного веса при $105-110^\circ$. Конечно, во время взвешивания нужно закрывать ампулку.

Высушенный и взвешенный фильтр накладывают на воронку и фильтруют через него воду. Прозрачный фильтр исследуется на составные части воды, суспендированные вещества целиком переносятся на фильтр (если нужно, смывают дистиллированной водой) и промываются дистиллированной водой. Фильтр с суспендированными веществами кладется опять в ту же ампулку и сушится до постоянного веса.

Привес фильтра укажет на вес суспендированных веществ, который выражают в миллиграммах на литр.

Суспендированные вещества могут состоять из минеральных и органических веществ. Если хотят узнать содержание неорганической части суспендированных веществ, то последние вместе с фильтром сжигаются и прокаливаются в платиновом тигле. Так как при прокаливании карбонаты превращаются в окиси, то сухой остаток смачивают парой капель насыщенного раствора углекислого аммония, выпаривают и прокаливают настолько слабо, чтобы тигель не накалялся докрасна. Взвешивают и выражают вес минеральной части суспендированных веществ в миллиграммах на литр.

2. Определение плотного остатка.

Для определения плотного остатка берут $250-500$ куб см воды. Профильтрованную воду наливают не выше половины в платиновую (или фарфоровую) чашу, емкостью около 100 куб см, предварительно прокаленную и взвешенную, и выпаривают на водяной бане. По мере испарения воду подливают, пока не выпарят нужное количество. Под конец посуду споласкивают дистиллированной водой и выпаривают досуха. Сухой остаток сушат в сушильном шкафу при $105-110^\circ$ до постоянного веса. Первое взвешивание производят не раньше как через час.

Так как в сухом остатке могут находиться гигроскопические вещества, что затрудняет взвешивание, то при повторных взвешиваниях сначала кладут все найденные при предшествующем взвешивании разновески, а потом кладут на чашку весов чашу с плотным остатком и быстро заканчивают взвешивание.

Вес плотного остатка выражают в миллиграммах на литр.

После выпаривания чистой воды остается белый остаток; если же в ней много органических веществ и железа, то цвет плотного остатка может быть желтоватым, бурым или красновато-бурым.

3. Потеря при прокаливании.

Цель определения потери при прокаливании заключается в том, чтобы до некоторой степени судить о качестве составных частей плотного остатка. Уже наблюдение над цветом плотного остатка при прокаливании может дать некоторые указания на присутствие органических веществ.

Если остаток при прокаливании не темнеет, а остается белым, то это укажет на отсутствие органических веществ.

Если при прокаливании появляется побурение, быстро переходящее в белый цвет, то можно сделать заключение о присутствии в плотном остатке малого количества органических веществ.

О присутствии большого количества органических веществ в остатке судят по сильному побурению или даже почернению остатка, которое исчезает только спустя более или менее продолжительного времени. Иногда чувствуется даже запах жженных перьев.

При очень большом содержании органических веществ получение белого цвета золы не всегда удается.

Соли органических кислот переходят при прокаливании в карбонаты, карбонаты — в окиси, нитраты — в нитриты, хлористые соли (особенно, если их много в воде) могут улетучиваться. Улетучивается при прокаливании также и кристаллизационная вода.

Отсюда ясно, что нельзя до потери при прокаливании судить только о присутствии органических веществ.

Для определения потери при прокаливании взвешенный плотный остаток прокалывают до красного каления. Когда изменение в окраске остатка прекратилось, чашу охлаждают, а остаток смачивают (и не раз) водой, насыщенной углекислым газом. Воду выпаривают, а чашу снова нагревают на пламени, не доводя до накала.

Охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Если в воде много хлоридов, то целесообразно к плотному остатку прибавить определенное количество соды (в виде титрованного раствора), выпарить, а потом и прокалить. При таком условии хлор (напр., в хлористом магнии) не теряется, так как образует хлористый натр, а магний дает карбонат.

Конечно, после взвешивания плотного остатка из веса последнего нужно вычесть вес прибавленной соды.

Разница в весе между высушенным и прокаленным остатком даст потерю при прокаливании, которую выражают в миллиграммах на литр.

4. Определение жесткости.

Под жесткостью воды разумеется содержание в воде солей щелочно-земельных металлов; а, именно, солей кальция и магния.

Поскольку солей магния в воде бывает меньше, чем солей кальция, условились под жесткостью разуметь только количество окиси кальция, содержащееся в воде, перечисляя окись магния на окись кальция. Для этого достаточно найденное количество окиси магния умножить на 1,4, так как $56(\text{CaO}) : 40(\text{MgO}) = 1,4$.

Жесткость выражают в градусах, причем под градусом разумеют содержание одной части CaO в 100000 частях воды (немецкие градусы), или содержание одной части CaCO_3 в 100 000 частях воды (французские градусы), или содержание одной части CaCO_3 в 70000 частях воды (т. е. одного грана = 0,0648 г в одном галлоне = 4,543 литра, английские градусы).

Таким образом, имеем соотношение:

1 немецкий градус = 1,25 г английских = 1,79 г французск.

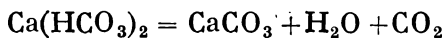
1 французск. » = 0,56 г немецких = 0,79 г английск.

1 английский » = 0,8 г немецких = 1,43 г французск.

Различают три вида жесткости: общую, временную и постоянную. Чтобы понять такое подразделение, нужно иметь в виду, что в воде соли кальция и магния находятся или в виде сернокислых, хлористых и азотнокислых солей, или в виде бикарбонатов.

Все эти соли в сумме обуславливают общую жесткость.

Бикарбонаты, растворимые в холодной воде, при кипячении осаждаются:



Поэтому содержание бикарбонатов кальция и магния в воде выражают, как устранимую или временную жесткость.

Сернокислые, хлористые и азотнокислые соли кипячением из раствора не удаляются, а потому они составляют постоянную жесткость.

Очевидно, что разница между общей и постоянной жесткостью представляет временную жесткость.

а) Определение общей жесткости лучше всего производить весовым путем (см. ниже). Существующие объемноаналитические способы ненадежны.

б) Определение временной жесткости. — Берут 100 *кб см* совершенно прозрачной воды, прибавляют метилоранжа несколько капель и титруют соляной кислотой до розового окрашивания.

Глухим опытом устанавливают, сколько нужно затратить соляной кислоты для получения такой же розовой окраски метилоранжа, прибавленного в таком же количестве к 100 *кб см* дистиллированной воды. Показание глухого опыта необходимо вычесть из затраченного количества соляной кислоты.

Допустим, что на 100 *кб см* воды затрачено 3,20 *кб см* соляной кислоты ($K=0,10037$).

Расчет: 3,20 *кб см* раствора = $3,20 \times 0,10037 = 0,321$ *кб см* N раствора. 1 *кб см* N раствора HCl соответствует 0,05 г CaCO₃.

$$0,05 \times 0,321 = 0,01605 \text{ г CaCO}_3.$$

В 100 литрах — 16,05 грамм. Таким образом, жесткость воды равняется 16,05 французск. градусов. Перечисляя на немецкие, получаем:

$$\frac{16,05 \times 56}{100} = 8,99 \text{ немецк. градусов}$$

в) Определение постоянной жесткости. — Готовят раствор, состоящий из равных объемов децинормальных растворов NaOH и Na₂CO₃, определяют их общую щелочность, т. е. определяют коэффициент нормальности общего раствора.

Едкий натр вводится в раствор для осаждения магния в виде Mg(OH)₂ (углекислый магний чувствительно растворим в воде); находящаяся в растворе сода осаждает кальций в виде CaCO₃.

К 100 *кб см* воды прибавляют 25 *кб см* приготовленного щелочного раствора и выпаривают в фарфоровой чаше на водяной бане досуха. Избыток соды и щелочи выщелачивают из сухого остатка прокипяченной (для удаления CO₂), но охлажденной дистиллированной водой и фильтруют в другую фарфоровую чашу. В фильтрате весь избыток соды и щелочи, которые и тигруют соляной кислотой.

Расчет: к 100 *кб см* воды прибавлено 25 *кб см* щелочного раствора ($K=0,0983$); на тигрование остатка затрачено 21,30 *кб см* раствора HCl. 25 *кб см* Na₂CO₃ + NaOH = 25 *кб см* × 0,0983 = 2,358 *кб см* N раствора; 21,30 *кб см* HCl = 21,30 *кб см* × 0,10037 = 2,138 *кб см* N раствора; 2,358 *кб см* — 2,138 *кб см* = 0,22 *кб см* 0,1 N раствора. $0,05 \times 0,22 = 0,011$ г CaCO₃ в 100 *кб см*. В 100 литрах — 11 грамм, т. е. 11 французск. градусов или 6,16 немецких градусов.

Иногда на тигрование остатка щелочного раствора (т. е. смеси растворов NaOH и Na₂CO₃) затрачивается соляной кислоты больше, чем отвечает всему взятому количеству щелочного раствора. Такая «отрицательная» жесткость констатируется в водах, содержащих соду.

5. Определение окисляемости по Кубелю.

Под окисляемостью воды разумеется число грамм кислорода, необходимого для окисления органических веществ, растворенных в 100 литрах воды.

Окисление здесь разумеется при вполне определенных условиях: при кипячении в течение 10 минут в присутствии серной кислоты и избытка перманганата.

Нужно иметь в виду, что этим методом учитываются также и азотистокислые соли и закисные соли железа.

Ход определения заключается в следующем. — Прежде всего готовят 0,01 N раствор щавелевой кислоты, по ней устанавливают 0,01 N

раствор перманганата. Весьма важно, чтобы коэффициенты нормальности обоих растворов были, по возможности, одинаковы.

Затем в коническую колбу емкостью в 300 *кб см* наливают 100 *кб см* исследуемой воды, 5 *кб см* серной кислоты (1 : 3), 10 *кб см* 0,01 N раствора перманганата. Окрашенную жидкость нагревают до кипения и поддерживают кипение в продолжении 10 минут. После этого прибавляют 10 *кб см* щавелевой кислоты и титруют обесцвечивающуюся жидкость раствором перманганата до появления розового окрашивания.

Казалось бы, что можно окрашенную жидкость титровать раствором щавелевой кислоты до обесцвечивания, однако, этого избегают так как переход от окрашенного раствора к бесцветному труднее подмечать, чем обратный переход. Поэтому предпочитают обесцветить жидкость избытком щавелевой кислоты, а избыток последней титруют раствором перманганата.

Если коэффициент нормальности перманганата значительно больше сравнительно с коэффициентом нормальности щавелевой кислоты, то после прибавления 10 *кб см* щавелевой кислоты обесцвечивания не произойдет.

Избыток перманганата, необходимого для окрашивания 100 *кб см* дистиллированной воды, необходимо учесть постановкой глухого опыта.

Расчет. Первоначально установлено, что на 10 *кб см* раствора щавелевой кислоты ($K = 0,01N$) затрачено 9,9 *кб см* раствора $KMnO_4$.

Отсюда:

$$K_{KMnO_4} = \frac{10 \cdot 0,01}{9,9} = 0,010101$$

К 100 *кб см* исследуемой воды прибавлено 15 *кб см* раствора перманганата и 5 *кб см* разбавленной (1 : 3) серной кислоты. После 10 минутного кипячения прибавлено 10 *кб см* раствора щавелевой кислоты, а на титрование избытка щавелевой кислоты затрачено 4,4 *кб см* перманганата. Следовательно, всего перманганата затрачено 19,4 *кб см*.

На основании полученных данных находим коэффициент нормальности растворенных в воде органических веществ:

$$K = \frac{19,4 \cdot 0,010101 - 10 \cdot 0,01}{100} = 0,00096$$

Согласно с формулой $T = K \cdot N$, находим титр по кислороду: $T = 0,00096 \cdot 0,08 = 0,0000768$. Отсюда на окисление органических веществ, растворенных в 1 000 000 *кб см*, т. е. в 100 литрах воды затрачивается 0,768 г кислорода.

Определение хлора.

Под таким подзаголовком нужно разуметь определение иона хлора, связанного с тем или другим катионом (в естественных водах, главным образом, с ионами натрия).

Определение хлора можно выполнить весовым или объемноаналитическим путем (по Мору или Фольгарду).

При весовом определении 100—250 *кб см*, в зависимости от указаний качественного анализа, выпаривают до небольшого объема (не больше 10 *кб см*), отфильтровывают от выпавшего осадка через маленький фильтр (промывая последний горячей водой) и осаждают избытком горячего раствора азотнокислого серебра, подкисленного азотной кислотой. Фильтрация через тигель Гуча и промывание ведут так, как указано в параграфе об определении хлор-иона в виде хлористого серебра.

Объемноаналитическое определение хлора по Мору. К 100 *кб см* исследуемой и прокипяченной воды прибавляют 1—2 капли насыщенного раствора K_2CrO_4 и титруют 0,1 N раствором азотнокислого серебра до изменения цвета индикатора.

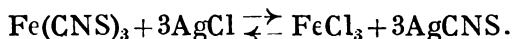
Расчет. На 100 *кб см* исследуемой воды затрачено 5,80 *кб см* азотнокислого серебра ($K = 0,1 n$).

$$KCl = \frac{5,8 \cdot 0,1}{100} = 0,0058; \quad TCl = 0,03545 \cdot 0,00558 = 0,0002056 \text{ г.}$$

В одном литре — $0,0002056 \text{ г} \times 100000 = 20,56 \text{ мг.}$

Определение хлора по Фольгарду. К 100 *кб см* исследуемой воды прибавляют 2 *кб см* насыщенного раствора квасцов (обработанных конц. азотной кислотой до максимума обесцвечивания) и 10 *кб см* 0,1 n раствора азотнокислого серебра.

Нагревают и хорошо перемешивают, чтобы большая часть хлористого серебра собралась в крупины. После этого остаток азотнокислого серебра окисгивывают, пока не появится изменение окраски индикатора. Окраска последнего должна быть устойчивой в течение нескольких секунд. Дальнейшее постепенное исчезновение окраски не принимается в расчет, так как оно является результатом взаимодействия роданового железа с хлористым серебром.



Расчет. К 100 *кб см* исследуемой воды прибавлено 10 *кб см* раствора азотнокислого серебра ($K = 0,1$); на обратное титрование затрачено 6,70 *кб см* раствора роданистого аммония ($K = 0,1$).

$$KCl = \frac{10,00 \cdot 0,1 - 6,70 \cdot 0,1}{100} = 0,0033.$$

$TCl = 0,0345 \cdot 0,0033 = 0,000117$; в ста литрах 11,7 мг.

1. Если титровать воду по Мору без предварительного кипячения, вследствие взаимодействия азотнокислого серебра с растворенными бикарбонатами осаждается не только хлористое серебро, но и карбонат. Вот почему необходимо перед титрованием по Мору воду нагреть до кипячения, чтобы разложить бикарбонаты.

Наоборот, при титровании по Фольгарду получаем больше хлора в воде, так как приходится больше затрачивать $AmCNS$. Вот почему, определяя по

Фольгарду, титруют до первой стойкой окраски, не принимая во внимание дальнейшее постепенное обесцвечивание.

2. Если в воде много органических веществ, могущих осаждать ион серебра, то для определения хлора воду нужно выпарить, прибавивши соды (чтобы предупредить улетучивание хлора), остаток прокалить, обработать горячей водой и отфильтровать. Подкисленный фильтрат титровать по Фольгарду.

7. Определение SO_3 .

Весовым или объемноаналитическим путем определяют в воде сульфат-ион, перечисляют на SO_3 и выражают последний в миллиграммах на литр.

При весовом определении 250 *кб см* (или больше, в зависимости от показаний качественного анализа) исследуемой воды выпаривают до 100 *кб см* и отфильтровывают от осевшего углекислого кальция. При осаждении сульфат-иона в виде BaSO_4 такое удаление из раствора кальциевых солей нужно считать желательным, так как они, по Van't Kroys'у дают резко выраженное явление сопряженного осаждения.

Фильтрат подкисляют и осаждают хлористым барием согласно указаниям, сделанным в параграфе об определении сульфат-иона в медном купоросе.

Полученный сернокислый барий перечисляют на SO_3 и выражают последний в миллиграммах на литр.

Объемноаналитическое определение SO_3 по Брунсу¹. Наливают 150 *кб см* исследуемой воды в измерительную колбу емкостью в 200 *кб см* и прибавляют 5 *кб см* взмученного в воде хромокислого бария. Затем приливают один *кб см* концентрированной соляной кислоты. Смесь взбалтывают до тех пор, пока жидкость не окрасится (вследствие растворения хромокислого бария) в явственно желтый цвет. После этого ждут полчаса, а затем нейтрализуют аммиаком.

Для этого вычиляют нужное для нейтрализации одного *кб см* соляной кислоты количество аммиака с избытком в 0,1—0,2 *кб см* и приливают к раствору. Наконец, доливают десгиллированной воды до черты, взбалтывают и ждут, пока не прояснится раствор. Прозрачный раствор больше 100 *кб см* фильтруют через сухой фильтр и берут из прозрачного фильтрата 100 *кб см* для титрования.

К отфильтрованным 100 *кб см* прибавляют подкисленного раствора иодистого калия, ожидают полчаса и титруют выделившийся иод 0,05 N раствором гипосульфита.

Чтобы иод не улетучивался, во время получасового ожидания, лучше всего титрование вести в колбе с притертой пробкой.

Из затраченного на титрование объема гипосульфита нужно от-

¹ Zeit. f. anal. Ch. XLV (1906), 579, 852.

нять 0,15 *кб см* 0,05 N раствора гипосульфита, на каждые 100 *кб см* фильтра (поправка на растворимость BaCrO_4).

Расчет. Допустим, что на 100 *кб см* фильтра затрачено 6,46 *кб см* приб. из. 0,05 N раствора гипосульфита ($K = 0,04817$). Вычитая 0,15 *кб см*, получим 6,31 *кб см*. Так как коэффициент перехода здесь равняется $\frac{2}{3}$, то имеет

$$K'_{\text{so}_3} = \frac{6,31 \cdot 0,04817}{100} \cdot \frac{2}{3} = 0,002064.$$

Найденный коэффициент нормальности относится к разбавленной в $200/150 = 4/3$ раза воды. Очевидно, что для неразбавленной воды

$$K''_{\text{so}_3} = 0,002064 \cdot \frac{4}{3} = 0,0027019$$

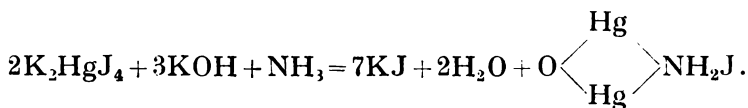
Отсюда:

$$T_{\text{so}_3} = 0,0027019 \cdot 0,04003 = 0,00010816$$

В литре будем иметь 0,10816 г или 108,16 мг.

8. Определение аммиака.

Сначала производят качественную реакцию на аммиак, применяя реактив Несслера. В случае положительного результата приступают к количественному (колориметрическому) определению аммиака, которое основывается на реакции:



Как открытие, так и определение аммиака производится при помощи реактива Несслера, который представляет щелочной раствор комплексной соли — K_2HgJ_4 . Реактив Несслера с аммиаком дает

соединение — $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2\text{J}$. При следах аммиака получающееся

соединение окрашивает воду от желтого до краснобурого цвета; при сравнительно большом количестве аммиака получается краснобурый осадок.

Для определения аммиака требуются следующие реактивы: 1. Реактив Несслера. Его готовят¹ таким образом, что 13 г сулемы растворяют при кипячении в 800 *кб см* воды и прибавляют насыщенный раствор 35 г иодистого калия. Если раствор получается прозрачный, то к нему прибавляют по каплям насыщенный на холоду раствор сулемы, пока не появится небольшой не исчезающий осадок. Теперь в полученной жидкости растворяют 160 г едкого калия или 120 г едкого натра, а затем весь раствор доводят дистиллированной

¹ Fresenius, Quantitative Chemische Analyse II, 1887.

водой до одного литра. Еще прибавляют сулемы до образования исчезающего осадка и дают осадку отстояться.

Когда осадок совершенно отсядет, сливают до отказа совершенно прозрачную жидкость, которая имеет слабый желтоватый оттенок.

Приготовленный раствор, являющийся запасным, сохраняется хорошо закупоренным. По мере надобности из него отливают в небольшие реактивные склянки.

2. Раствор хлористого аммония известного содержания. Его, получают, растворяя в лигге воды 3,16 г чистого перекристаллизованного хлористого аммония. Один *кб см* такого раствора отвечает одному миллиграмму аммиака. Этот раствор разбавляют в десять раз для исследования воды, содержащей следы аммиака.

3. Раствор едкого натра готовят растворением 20 грамм едкого натра в 100 *кб см* дистиллированной воды.

4. Раствор соды готовят растворением 34 г чистого прокаленного углекислого натра в 100 *кб см*.

5. Раствор сегнетовой соли готовят растворением при нагревании 50 г кристаллической соли в 100 *кб см* воды. Для предохранения полученного раствора от плесени к нему прибавляют 5 *кб см* реактива Несслера и оставляют в покое в течение нескольких дней, пока совершенно не отсядет осадок.

Само собою разумеется, что дистиллированная вода, которая применяется для приготовления растворов хлористого аммония, соды, едкого натра должна быть совершенно свободна от аммиака.

Ход определения. Берут два цилиндра с притертыми пробками вместимостью около 120 *кб см* раствора сегнетовой соли, 2 *кб см* реактива Несслера и взбалтывают, причем получается той или другой интенсивности окрашивание.

В другой цилиндр наливают 100 *кб см* дистиллированной воды, 2 *кб см* сегнетовой соли, 2 *кб см* реактива Несслера и взбалтывают, причем никакого окрашивания быть не должно. Теперь к нему прибавляют из бюретки (лучше всего из микробюретки) по каплям и при постоянном взбалтывании раствор хлористого аммония, пока окраска раствора не сделается совершенно такой же, как и в первом цилиндре.

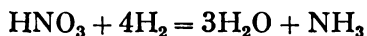
Расчет. Допустим, для получения одинаковой окраски мы прибавили 0,4 *кб см* раствора хлористого аммония, разбавленного в десять раз. Тогда будем иметь в 100 *кб см* исследуемой воды $0,4 \times 0,1 = 0,04$ мг аммиака, а в литре — 0,4 мг.

Если в воде много кальция и магния, то от прибавления реактива Несслера может выпасть обильный осадок, делающий невозможным колориметрическое исследование. В таком случае нужно кальций и магний удалить в виде углекислого кальция и гидрокиси магния, прибавивши к 300 *кб см* исследуемой воды по 2 *кб см* растворов соды и едкого натра. Когда осадки отсядут, берут для исследования совершенно прозрачную воду.

9. Определение азотной кислоты по Ульшу.

Если качественными реакциями (при помощи бруцина или дифенил-амина) удалось обнаружить в воде азотную кислоту, то приступают к ее количественному определению.

Способ Ульша основан на восстановлении азотной кислоты водородов (в момент выделения) до аммиака:



Образующийся аммиак поглощается избытком титрованной серной кислоты, а избыток серной кислоты оттитровывается едким натром.

Ход определения. Подкисляют серной кислотой 500—1000 *кб см* исследуемой воды и выпаривают в фарфоровой (или платиновой) чаше до небольшого (20—25 *кб см*) объема. Теперь выливают из чаши воду в коническую колбу емкостью в 300 *кб см*. Чашу споласкивают дистиллированной водой. Колбу закрывают небольшой воронкой, у которой кончик срезан и заплавлен. В воронку наливают воду, которую по мере нагревания меняют. Приподнявши воронку, вливают в колбу 10 *кб см* серной кислоты уд. веса 1,35 (около 45%) и всыпают 5 г металлического железа (в виде порошка).

Теперь нагревают колбу с содержимым в течение 10 минут, сначала нагревая слабо, а потом в течение 5 минут, нагревая до кипения, после чего восстановление можно считать законченным. Смывают воронку водой, наливают в колбу около 100 *кб см* дистиллированной воды, прибавляют 25 *кб см* раствора NaOH уд. веса 1,35 (около 31%), соединяют с холодильником Либиха и перегоняют в коническую колбу, содержащую 25 *кб см* 0,1N раствора серной кислоты. Перегоняют до тех пор, пока в колбе не останется около половины жидкости, что происходит приблизительно через полчаса.

По окончании перегонки титруют избыток серной кислоты титрованным раствором едкого натра.

Расчет. Для исследования было взято 1000 *кб см* воды. Взято 25 *кб см* 0,1N раствора серной кислоты; на обратное титование затрачено 5,50 *кб см* 0,1 N едкого натра. Значит, на нейтрализацию аммиака пошло 25,00—5,50=19,50 *кб см* серной кислоты. Так как 1 *кб см* 0,1 N раствора серной кислоты отвечает 1,7 *мг* аммиака или 5,4 *мг* N₂O₅, то в 1000 *кб см* должно содержаться 5,4×19,5=105,3 *мг* азотной кислоты.

10. Определение азотистой кислоты.

(по Тромсдорфу).

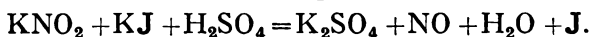
Если иодокрахмальная реакция показала присутствие азотистой кислоты, приступают к количественному (колориметрическому) ее определению (по способу Тромсдорфа, как наиболее простому).

Для определения требуется раствор иодистого цинка в крахмальном клейстере, который готовится так.

Четыре грамма крахмала растирается в ступке с 5—10 *кб см* воды. Вся растертая масса сливается в пробирку, прибавляют 20—25 *кб см* воды и сильно взбалтывают. Взмученный крахмал вливают малыми порциями к 250 *кб см* кипящей воды, все время энергично помешивая. Кипятят, пока весь крахмал не превратится в клейстер. К охлажденному раствору прибавляют 20 г хлористого цинка и 2 г иодистого цинка, хорошо перемешивают и разбавляют водой до литра. Оставляют на ночь в покое и фильтруют через складчатый фильтр. Вследствие медленной фильтруемости крахмального клейстера фильтры приходится неоднократно менять.

Прозрачный раствор сохраняется в темном и прохладном месте. Кроме того, готовят раствор азотистокислого натрия, растворяя его 1,815 г на литр дистиллированной воды. Один *кб см* такого раствора отвечает одному *мг* азотистого ангидрида (N_2O_3). Таким образом приготовленный раствор слишком крепок; его разбавляют в 100 раз и потом применяют для определения азотистой кислоты.

Определение основывается на реакции:



Выделившийся иод окрашивает крахмал и по интенсивности окрашивания судят о количестве азотистой кислоты.

Ход определения. Берут пять одинаковых цилиндров емкостью на 120 *кб см*. В один из них наливают 100 *кб см* исследуемой воды, в остальные четыре последовательно наливают один, два, три и четыре *кб см* раствора азотистокислого натрия (1 *кб см* = 0,01 *мг* N_2O_3). Во все четыре колориметра наливают дистиллированной воды до 100 *кб см*.

После этого во все пять цилиндров наливают по 2 *кб см* крахмального клейстера, а затем по одному *кб см* серной кислоты (1:3), быстро закрывают пробкой, взбалтывают и ожидают 5 минут. Сравнивают окраску исследуемой воды с окраской воды одного из четырех цилиндров и считают, что исследуемая вода содержит столько же азотистой кислоты, сколько и тождественная по окраске вода одного из четырех цилиндров.

Расчет. Допустим, что окраска исследуемой воды совпала с окраской воды в цилиндре, куда было налито 3 *кб см* азотистого кислого натрия, отвечающих 0,03 *мг* N_2O_3 . Следовательно, и 100 *кб см* исследуемой воды также содержат 0,03 *мг* N_2O_3 , а литр — 0,3 *мг*.

Если окраска исследуемой воды появляется сейчас же, а не спустя несколько минут, то воду предварительно нужно разбавить. Если окраска исследуемой воды не совпадает с окрасками стандартных растворов, то операцию проделяют заново, изменяя соответствующим образом концентрации азотистокислого натрия в стандартных растворах.

II. Определение SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O и SO_3 .

Определение перечисленных в подзаголовке составных частей плотного остатка воды целиком повторяет определение соответствующих

составных частей силиката, как оно описано, например, при изложении оксалатного метода анализа силиката (после удаления кремнекислоты).

Ход определения сводится к следующему.

Выпаривают досуха литр (или более) воды, подкисленной предварительно до сильно кислой реакции соляной кислотой. Сухой остаток смачивают крепкой соляной кислотой и через четверть часа обрабатывают десятью *кб см* горячей воды и фильтруют через маленький фильтр. Последний промывают сначала разбавленной соляной кислотой, а потом горячей дистиллированной водой. Фильтр мокрым сжигают и прокаливают во взвешенном платиновом тигле. Таким образом, полученный привес представляет SiO_2 , который выражают в миллиграммах на литр.

Фильтрат выпаривают почти досуха и обрабатывают избытком смеси аммиака и углекислого аммония. Перемешавши, обрабатывают осадок таким количеством горячей воды, чтобы можно было легко фильтровать. Осадок промывают горячим 2процентным раствором азотно кислого аммония до удаления ионов хлора. Фильтрат, содержащий магний, щелочные металлы и сульфат-ион, выпаривают до малого объема, переливают в платиновый или фарфоровый тигель, выпаривают досуха и прокаливают до удаления аммиачных солей. Сухой остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты, а затем прибавляют к нему несколько капель крепкого раствора хлористого бария, выпаривают досуха и слабо ($250-300^\circ$) прокаливают. Прокаленный остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты и несколькими *кб см* горячей воды, фильтруют через очень маленький фильтр и промывают осадок BaSO_4 холодной водой до удаления ионов хлора. Фильтр с частью осадка переносят в тот же тигель, где должна находиться большая часть BaSO_4 , сушат, сжигают фильтр и прокаливают. Привес в тигле дает вес BaSO_4 , который перечисляют на SO_3 и выражают последний в миллиграммах на литр.

Фильтрат от BaSO_4 выпаривают досуха с избытком щавелевой кислоты и прокаливают. Прокаленный остаток обрабатывают горячей водой, причем в фильтрат переходят Na_2CO_3 и K_2CO_3 , а нерастворенными остаются BaCO_3 и MgO . Нерастворенный остаток обрабатывается небольшим избытком разбавленной серной кислоты, причем образовавшийся сернокислый барий, после промывания, выбрасывается, а прошедший в фильтрат сернокислый магний обрабатывается фосфорнонатровой солью, хлористым аммонием и аммиаком. Осевший осадок после прокаливания дает $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, который перечисляется на MgO и выражается в миллиграммах на литр.

Фильтрат, содержащий Na_2CO_3 и K_2CO_3 , титруют соляной кислотой и выражают в виде Na_2O в миллиграммах на литр. Если нужно, отдельно определяют калий хлорплатинатным методом, по разности вычисляют окись натрия.

Осадок, содержащий $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и CaCO_3 растворяют в возможно малом количестве соляной кислоты, а раствор обрабатывают

небольшим избытком аммиачного раствора. Если жидкости, по сравнению с осадком, мало, обрабатывают осадок горячей водой и фильтруют. В фильтрате -- хлористый кальций, который осаждают в виде щавелевокислого кальция. Последний после прокаливания дает СаО, которую и выражают в миллиграммах на литр.

Осадок гидроокиси алюминия и железа после прокаливания дает Al_2O_3 и Fe_2O_3 , которые и выражают в миллиграммах на литр.

Если нужно отдельно определить алюминий и железо, их гидроокиси растворяют в соляной кислоте и разделяют едким натром.

Для этого щелочной раствор подкисляют азотной кислотой и осаждают Al-ион в виде гидроокиси, которая после фильтрования, промывания и прокаливания дает Al_2O_3 .

Алюминий определяют в виде Al_2O_3 , а железо или взвешивают, после прокаливания гидроокиси, в виде Fe_2O_3 , или определяют колориметрически.

Подробности относительно описанного хода определения нужно искать при изложении анализа силикатов.

ТАБЛИЦА I.

Т а б л и ц а а т о м н ы х в е с о в (1929 г.)

Азот N	14,008	Никель	58,69
Алюминий Al	26,97	Ниобий Nb	93,5
Барий Ba	137,36	Олово Sn	118,70
Бериллий Be	9,02	Осмий Os	190,9
Бар B	10,82	Палладий Pd	106,7
Бром Br	79,916	Платина Pt	195,23
Ванадий V	50,95	Празеодим Pr	140,92
Висмут Bi	209,0	Радий Rh	102,9
Водород H	1,0078	Ртуть Hg	200,61
Вольфрам W	184,0	Рубидий Rb	85,45
Галлий Ga	69,72	Рутений Ru	101,7
Германий Ge	72,60	Свинец Pb	207,21
Железо Fe	55,84	Селен Se	79,2
Золото Au	197,2	Сера S	32,06
Индий In	114,8	Серебро Ag	107,88
Иод J	126,93	Стронций Sr	87,63
Иридий Ir	193,1	Сурьма Sb	121,76
Иттрий Y	88,93	Таллий Tl	204,39
Кадмий Cd	112,41	Тантал Ta	181,5
Калий K	39,104	Теллур Te	127,5
Кальций Ca	40,07	Титан Ti	47,90
К и с л о р о д O	16,000	Тарий Th	232,12
Кобальт Co	58,94	Углерод C	12,000
Кремнит Si	28,06	Уран U	238,14
Лантан La	138,90	Фосфор P	31,02
Литий Li	6,94	Фтор F	19,00
Магний Mg	24,32	Хлор Cl	35,457
Марганец Mn	54,93	Хром Cr	52,01
Медь Cu	63,57	Цезий Cs	132,81
Молибден Mo	96,0	Церий Ce	140,13
Мышьяк As	74,96	Цинк Zn	65,38
Натрий Na	22,997	Цирхоний Zr	91,22

ТАБЛИЦА II.

Удельный вес сильных кислот при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ в безвоздушном пространстве по С. Lunge.

Уд. вес $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ при (без- возд. прост.)	Весовые проценты			Уд. вес $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ при (без- возд. прост.)	Весовые проценты		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1,000	0,16	0,10	0,09	1,175	34,42	28,63	24,12
1,005	1,15	1,00	0,83	1,180	35,39	29,38	24,76
1,010	2,14	1,90	1,57	1,185	36,31	30,13	25,40
1,015	3,12	2,80	2,30	1,190	37,23	30,88	26,04
1,020	4,13	3,70	3,03	1,195	38,16	31,62	26,68
1,025	5,15	4,60	3,76	1,200	39,11	32,36	27,32
1,030	6,15	5,50	4,49	1,205	—	33,09	27,95
1,035	7,15	6,38	5,23	1,210	—	33,82	28,58
1,040	8,16	7,26	5,96	1,215	—	34,55	29,21
1,045	9,16	8,13	6,67	1,220	—	35,28	29,84
1,050	10,17	8,99	7,37	1,225	—	36,03	30,48
1,055	11,18	9,84	8,07	1,230	—	36,78	31,11
1,060	12,19	10,68	8,77	1,235	—	37,53	31,70
1,065	13,19	11,51	9,47	1,240	—	38,29	32,28
1,070	14,17	12,33	10,19	1,245	—	39,05	32,86
1,075	15,16	13,15	10,90	1,250	—	39,82	33,43
1,080	16,15	13,95	11,60	1,255	—	40,58	34,00
1,085	17,13	14,74	12,30	1,260	—	41,34	34,57
1,090	18,11	15,53	12,99	1,265	—	42,10	35,14
1,095	19,06	16,32	13,67	1,270	—	42,87	35,71
1,100	20,01	17,21	14,35	1,275	—	43,64	36,29
1,105	20,97	17,89	15,03	1,280	—	44,41	36,87
1,110	21,92	18,67	15,71	1,285	—	45,18	37,45
1,115	22,86	19,45	16,36	1,290	—	45,95	38,03
1,120	23,82	20,23	17,01	1,295	—	46,72	38,61
1,125	24,78	21,00	17,66	1,300	—	47,49	39,19
1,130	25,75	21,77	18,31	1,305	—	48,26	39,77
1,135	26,70	22,54	18,96	1,310	—	49,07	40,35
1,140	27,66	23,31	19,61	1,315	—	49,89	40,93
1,145	28,61	24,08	20,26	1,320	—	50,71	41,50
1,150	29,57	24,84	20,91	1,325	—	51,53	42,08
1,155	30,55	25,60	21,55	1,330	—	52,37	42,66
1,160	31,52	26,36	22,19	1,335	—	53,22	43,20
1,165	32,49	27,17	22,83	1,340	—	54,07	43,74
1,170	33,46	27,88	23,47	1,345	—	54,93	44,28

Т А Б Л И Ц А III.

Удельный вес растворов едкого калия и натрия при 15° С.

Удельный вес	Процент KOH	Процент NaOH	Удельный вес	Процент KOH	Процент NaOH
1,007	0,9	0,61	1,252	27,0	22,64
1,014	1,7	1,20	1,263	28,0	23,67
1,022	2,6	2,00	1,274	28,9	24,81
1,029	3,5	2,71	1,285	29,8	25,80
1,037	4,5	3,35	1,297	30,7	21,83
1,045	5,6	4,00	1,308	31,8	27,80
1,052	6,4	4,64	1,320	32,7	28,83
1,060	7,4	5,29	1,332	33,7	29,93
1,067	8,2	5,87	1,345	34,9	31,22
1,075	9,2	6,55	1,357	35,9	32,47
1,083	10,1	7,31	1,370	36,9	33,69
1,091	10,9	8,00	1,383	37,8	34,96
1,100	12,0	8,68	1,397	38,9	36,25
1,108	12,9	9,42	1,410	39,9	37,47
1,116	13,8	10,06	1,424	40,9	38,80
1,125	14,8	10,97	1,438	42,1	39,99
1,134	15,7	11,84	1,453	43,4	41,41
1,142	16,5	12,64	1,468	44,6	42,83
1,152	17,6	13,55	1,483	45,8	44,38
1,162	18,6	14,37	1,498	47,1	46,15
1,171	19,5	15,13	1,514	48,3	47,60
1,180	20,5	15,91	1,530	49,4	49,02
1,190	21,4	16,77	1,546	50,6	—
1,200	22,4	17,64	1,563	51,9	—
1,210	23,3	18,58	1,580	53,2	—
1,220	24,2	19,58	1,597	54,5	—
1,231	25,1	20,59	1,615	55,9	—
1,241	26,1	21,42	1,634	57,5	—

Уд. вес при $\frac{15^0}{4^0}$ (без- возд. прост).	Весовые проценты		Уд. вес при $\frac{15^0}{4^0}$ (без- возд. прост.	Весовые про- центы H_2SO_4	Уд. вес при $\frac{15^0}{4^0}$ (без- возд. прост.)	Весовые про- центы H_2SO_4
	HNO_3	H_2SO_4				
1,350	55,79	41,82	1,540	63,43	1,730	79,80
1,355	56,66	45,35	1,545	63,85	1,735	80,24
1,360	57,57	45,88	1,550	64,21	1,740	80,68
1,365	58,48	46,41	1,555	64,67	1,745	81,12
1,370	59,39	46,94	1,560	65,08	1,750	81,56
1,375	60,30	47,47	1,565	65,49	1,755	82,00
1,380	61,27	48,00	1,570	65,90	1,760	82,44
1,385	62,24	48,53	1,575	66,30	1,765	82,88
1,390	63,23	49,06	1,580	66,71	1,770	83,32
1,395	64,25	49,59	1,585	67,13	1,775	83,90
1,400	65,30	50,11	1,590	67,59	1,780	84,50
1,405	66,40	50,63	1,595	68,05	1,785	85,10
1,410	67,50	51,15	1,600	68,51	1,790	85,70
1,415	68,63	51,66	1,605	68,97	1,795	86,30
1,420	69,80	52,15	1,610	69,43	1,800	86,90
1,425	70,98	52,63	1,615	69,89	1,805	87,60
1,430	72,17	53,11	1,620	70,32	1,810	88,30
1,435	73,39	53,59	1,625	70,74	1,815	89,05
1,440	74,68	54,07	1,630	71,16	1,820	90,05
1,445	75,98	54,55	1,635	71,57	1,825	91,00
1,450	77,28	55,03	1,640	71,99	1,830	92,10
1,455	78,60	55,50	1,645	72,40	1,835	93,43
1,460	79,98	55,97	1,650	72,82	1,840	95,60
1,465	81,82	56,43	1,655	73,23	1,8405	95,95
1,470	82,90	56,90	1,660	73,64	1,8410	97,00
4,475	84,45	57,37	1,665	74,07	1,8415	97,70
1,480	86,05	57,83	1,670	74,51	1,8410	98,20
1,485	87,70	58,28	1,675	74,97	1,8405	98,70
1,490	89,60	58,74 *	1,680	75,42	1,8400	99,20
1,495	91,60	59,22	1,685	75,86	1,8395	99,45
1,500	94,09	59,70	1,690	76,30	1,8390	99,70
1,505	96,39	60,18	1,695	76,73	1,8385	99,95
1,510	98,10	60,65	1,700	77,17	—	—
1,515	99,07	61,12	1,705	77,60	—	—
1,520	99,67	61,59	1,710	78,04	—	—
1,525	—	62,06	1,715	78,48	—	—
1,530	—	62,53	1,720	78,92	—	—
1,535	—	63,00	1,725	79,36	—	—

Т А Б Л И Ц А IV.

Удельный вес растворов аммиака при 15° С по Lunge.

Удельный вес	Процент NH ₃	Удельный вес	Процент NH ₃
1,000	0,00	0,940	15,63
0,998	0,45	0,938	16,22
0,996	0,91	0,936	16,82
0,994	1,37	0,934	17,42
0,992	1,84	0,932	18,03
0,990	2,31	0,930	18,64
0,988	2,80	0,928	19,25
0,986	3,30	0,926	19,87
0,984	3,80	0,924	20,49
0,982	4,30	0,922	21,12
0,980	4,80	0,920	21,75
0,978	5,30	0,918	22,39
0,976	5,80	0,916	23,03
0,974	6,30	0,914	23,68
0,972	6,80	0,912	24,33
0,970	7,31	0,910	24,99
0,968	7,82	0,908	25,65
0,966	8,33	0,906	26,31
0,964	8,84	0,904	26,98
0,962	9,35	0,902	27,65
0,960	9,91	0,900	28,33
0,958	10,47	0,898	29,01
0,956	11,03	0,896	29,69
0,954	11,60	0,894	30,37
0,452	12,17	0,892	31,05
0,950	12,74	0,890	31,75
0,948	13,31	0,888	32,50
0,946	13,88	0,886	32,25
0,944	14,46	0,884	34,10
0,942	15,04	0,882	34,95

Т А Б Л И Ц А V

для скалы ареометра Боде. По Н. Landolt.

А. Для жидкостей тяжелее воды при 15°.

Градусы	Удельный вес	Градусы	Удельный вес	Градусы	Удельный вес
0	1,000	23	1,190	45	1,453
1	1,007	24	1,200	46	1,468
2	1,014	25	1,210	47	1,483
3	1,021	26	1,220	48	1,498
4	1,029	27	1,230	49	1,514
5	1,036	28	1,241	50	1,530
6	1,043	29	1,251	51	1,547
7	1,051	30	1,262	52	1,563
8	1,059	31	1,274	53	1,580
9	1,066	32	1,285	54	1,598
10	1,074	33	1,296	55	1,616
11	1,082	34	1,308	56	1,634
12	1,091	35	1,320	57	1,653
13	1,099	36	1,332	58	1,672
14	1,107	37	1,345	59	1,692
15	1,116	38	1,357	60	1,712
16	1,125	39	1,370	61	1,732
17	1,133	40	1,384	62	1,753
18	1,142	41	1,397	63	1,775
19	1,152	42	1,411	64	1,797
20	1,161	43	1,424	65	1,820
21	1,170	44	1,439	66	1,842
22	1,180				

В. Для жидкостей легче воды при 12,5°.

Градусы	Удельный вес	Градусы	Удельный вес	Градусы	Удельный вес
10	1,0000	27	0,8957	44	0,8111
11	0,9932	28	0,8902	45	0,8066
12	0,9865	29	0,888	46	0,8022
13	0,9799	30	0,8795	47	0,7978
14	0,9733	31	0,8712	48	0,7936
15	0,9669	32	0,8690	49	0,7892
16	0,9605	33	0,8639	50	0,7849
17	0,9542	34	0,8588	51	0,7807
18	0,9480	35	0,8538	52	0,7766
19	0,9420	36	0,8488	53	0,7725
20	0,9359	37	0,8439	54	0,7684
21	0,9300	38	0,8391	55	0,7643
22	0,9241	39	0,8343	56	0,7604
23	0,9183	40	0,8295	57	0,7565
24	0,9125	41	0,8248	58	0,7526
25	0,9068	42	0,8202	59	0,7487
26	0,9012	43	0,8156	60	0,7449

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азотная кислота, опред. в воде, 171
Азотистая кислота, « « 171
Алюминиевые квасцы, определе-
ние в виде окиси, 92
Алюминий:
а) определенье в известняке 107
б) « в силикате, 130
в) « в воде, 172
Аммиак, опред. в воде., 169
Ампулки, 22
Анализ без осаждения, 96
« воды, 161
« известняка (доломита), 106
« определенных соединений, 51
« неопределенных соедин., 104
« силикатов, 123
« угля, 155
Аналитические фильтры, 22
Аппаратура, 15
Арретир, 40
Autenrith, 148
Баббит, определение, 115
« ускоренные способы, 121
Барий хлористый, определение
в виде сульфата, 70
Бабко, А. К., 146
Берцелиус, метод определения
щелочных металлов в сили-
кате, 147
Brunk, 158
Брунс, 168
Весовая форма, 5, 33
Весы, 39
Взвешивание, 39
Влажность
а) опред. в известняке, 113
б) « в силикатах, 126
в) « конституционный, 126
г) « в угле, 159
Вода, анализа, 161
Водяные бани, 17
Воздушные сушильные шкафы, 17
Волосьяные висточки, 16
Воронки, 17
Выпаривание жидкостей, 38
Вычисление результатов анализа, 61
Van't Kruys, 11
Гуча тигель, 18, 36
Hullet und Duschak
Deiss E., 155
De - Koninek, 21, 89, 91
Девиль, метод определения ще-
лочных металлов в сили-
катах, 151
Dörfurt und Rhein, 120
Железные квасцы:
а) опред. в виде сульфата
барья, 71
б) опред. в виде окиси же-
леза, 86

Железо:
а) опред. в железной проволоке 89
б) « в известняке, 107
в) « в силикате, 130, 137
г) « в воде, 172
Жесткость воды, опред., 164
Задача весового анализа, 5
Замечания к общим положениям 54
Sacher, 157
Зола, опред. в угле, 160
Известняк, анализ, 106
Известковый метод определения
щелочей, 146
Измерительные цилиндры, 22
Калий хлористый, определение
в виде хлористого серсбра, 93
Кальций:
а) опред. в известняке, 108
б) « в силикате, 132
в) « в воде, 172
Кальций углекислый, опред., 72
Karaglanow, 11
Квасцы железные (опред.), 71, 86
« алюминийевые, 92
Количество осадителя, 53
König, 22
Калориметрия, 133
Кокс, опред. в угле, 160
Кремневая кислота:
а) опред. в силикате, 127
б) « в воде, 172
Кристаллические осадки, 68
Кубель, 165
Küster und Thiel, 71, 72
Летучие вещества в угле, 160
Магний:
а) опред. в известняке, 110
б) « в силикате, 132
в) « в воде, 172
Магний серноокислый, опред., 83
Медный купорос:
а) опред. в виде сульфата
барья, 68
б) опред. в виде окиси меди 83
Медь, опред. в баббите, 120
Металлические штативы, 21
Методика весового анализа, 51
Mor, 167
Moser, 10, 104
Мук, 161
Навеска, 52, 54
Осадки:
а) понятие, 6
б) требования, которым дол-
жны удовлетворять, 12
в) кристаллические, 68
г) аморфные, 83
д) обработка в тигле Гуча, 31

е) сушение и прокаливание, 33
Осаждение, техника, 26, 54

Осадитель (количество. объем) 53, 57
Осадитель взвешивание, 55
Окисляемость воды по Кубелю, 165
Оксалатный метод определения щелочей в силикате, 140
Олово, опред. в баббите, 118 119
Ostwald, 11
Общие положения весового анализа, 51
Объем растворителя, 53, 55
Очистка платиновых тиглей, 25
Общая формула для вычислений 63

Панченко, Г. А., 108
Парные определения, 199
Парообразователь, 23
Плотный остаток, 162
Платиновые тигли, 19
Подготовка посуды к анализу, 28
Получение весовой формы, 33
Понятие об осадке, 6
Последовательная обработка осадка, 28
Потапенко, С. В., 136
Поташ, определение, 96, 98
Потеря при прокаливании, 163
Практика взвешивания, 47
Прибор для осаждения кристаллических осадков, 16
Продолжительность отраживания осадков, 54
Пробирки, 16
Прокаливание осадков, 33
Произведение растворимости, 6
Промывание осадков, 28
Промывная жидкость, 58

Растворитель, его объем, 53
Результаты анализа (вычисление) 61
Рейтер, 43
Решение задач, 67
Ричардс (Richards), 11, 75, 76, 108

Свинец (опред. в баббите), 120
Сетки медные или железные, 21
Сера в угле:
а) опред. по Эшка, 155
б) « по Фрезениусу, 157
в) « по Брунку, 158
г) « по Тау и Бромлею 159

Сжигание фильтра, 34
Серебро азотнокислородное, определение в виде хлористого серебра 95
Смит, метод опред. щелочей в силикатах, 149
Сода, опред., 96, 98
Сопряженное осаждение, 10
Стаканы, 16
Стаканчики с притертой пробкой 22
Стеклопластиковые пластинки, 21
Сульфаты:

а) опред. в медном купоросе, 68
б) « в железных квасцах 71
в) « в известняке, 108

г) опред. в каолине, 133
д) « в воде, 169
Сурьма, опред. в баббите, 117, 118
Суспендированные вещества, 161
Skrabal, 69
« und Artmann, 10

Тананаев, Н. А. (Tananaeff, N. A.), 1
25, 89; 92, 106, 108, 140
« и Бабко, А. К., 125, 140
« и Лазаревич, 140
« и Tananaeff, Iw., 116

Тананаев, Ив., 140
Техника весового анализа, 23
Тигли:

« а) Гуча, 18
« б) фарфоровые, 18
« в) платиновые 19

Треугольники для прокаливания тиглей, 21

Титан, колориметр. опред., 139
Тромедорф, 171

Угольная кислота:

а) определение по разности, 101
б) « по Фрезениусу 101

Ульш, 171

Упрощенный анализ известняка 114

Фарфоровые чаши, 16
Фарфоровые тигли, 18
Фильтрование осадков, 28
Фильтры аналитические, 22
Фильтры сжигания, 33
Формула Бунзена, 54, 60, 61
Фосфат натрия, опред., 78
Фольгард, 167
Fresenius, 10, 101
« и Hintz, 167

Хлор:

а) опред. в виде хлористого серебра, 94
б) опред. в воде, 166

Часовые стекла, 15
Чирвинский, В. Н., 106
Чувствительность весов, 34

Шаповаленко, А. М., 140
Шялов Н. А., 10
Sneider, 11, 10, 71
Schlösser, 22

Щелочные металлы:

а) опред. в соде (поташе) в виде хлористого натрия, 96
б) опред. в виде сульфата, 98
в) « в известняке, 112
г) « в силикате:
1) оксалатный метод, 140
2) известковый м., 146
3) метод Берцелиуса, 147
4) « Смита, 149.
5) « Девилля, 151

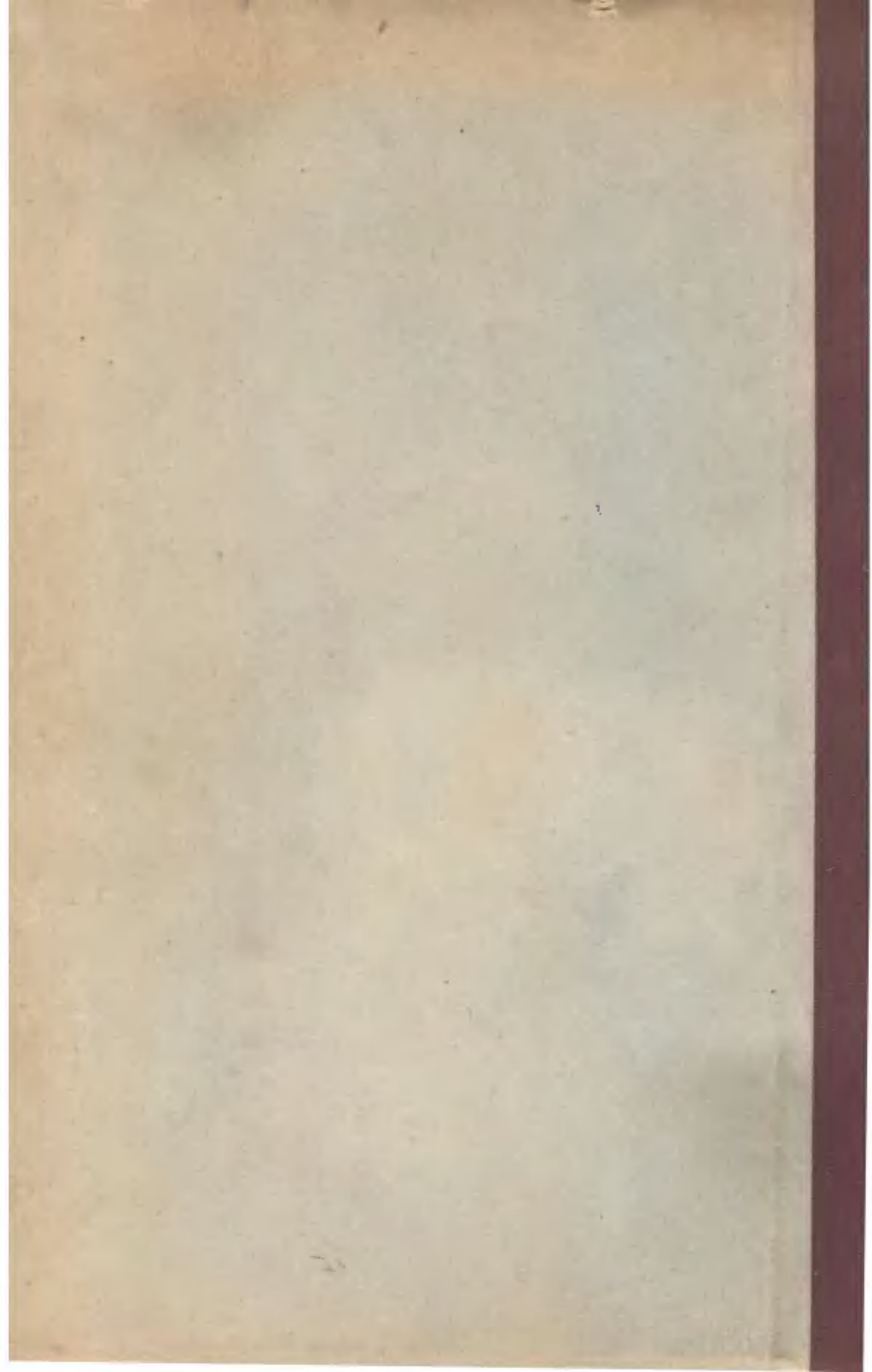
Экдикаторы, 21

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Предисловие	3
Введение	
§ 1. Задачи весового анализа	5
§ 2. Понятие об осадке	6
§ 3. Требования, которым должны удовлетворять осадки	12
Аппаратура	15
Техника	
§ 1. Подготовка посуды к анализу	23
§ 2. Последовательная обработка осадка	26
§ 3. Фильтрование и промывание	28
§ 4. Получение весовой формы	33
§ 5. Обработка осадка в тигле Гуча	36
§ 6. Выпаривание жидкостей	38
§ 7. Взвешивание	39
§ 8. Правила, соблюдаемые во время взвешивания	47
Методика	
I. Анализ определенных соединений	
§ 1. Общие положения весового анализа	51
1. Навеска	52
2. Объем растворителя	52
3. Количество осадителя	52
4. Объем растворителя для осадителя	53
5. Способ осаждения	53
6. Продолжительность отстаивания осадков	53
7. Фильтрование и промывание	53
Замечания к §. 1	54
§ 2. Вычисление результатов анализа	61
§ 3. Решение задач	67
А. Примеры на осадки кристаллические	
1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	68
2. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	70
3. $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	71
4. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}$	72
5. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	78
6. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	83
В. Примеры на осадки аморфные	
7. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuO}$	83
8. $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	86
9. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	89
10. $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	92

	стр.
11. $KCl \rightarrow AgCl \rightarrow AgCl$	94
12. $AgNO_3 \rightarrow AgCl \rightarrow AgCl$	95
С. Примеры на анализ без осаждения	
13. $Na_2CO_3 \rightarrow NaCl \rightarrow NaCl$	96
14. $Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4$	98
Парные определения	
15. $MeCO_3 \rightarrow CO_2$ (Определение угольной кислоты)	101
II. Анализ неопределенных соединений	
§ 1. Анализ известняка (доломита)	106
Упрощенный анализ известняка (доломита)	114
§ 2. Анализ баббита	115
Ускоренные способы анализа баббита	121
§ 3. Анализ силикатов	123
Анализ каолина	125
Колориметрия	133
Определение щелочей	140
Определение калия в присутствии натрия	151
Приложения	
I. Анализ угля	
1. Определение серы	155
2. Определение влажности	159
3. Определение золы	160
II. Анализ воды	
1. Определение суспендированных веществ	161
2. Определение плотного остатка	162
3. Потеря при прокаливании	163
4. Определение жесткости	164
5. Определение окисляемости по Кубелю	165
6. Определение хлора	166
7. Определение SO_4	168
8. Определение аммиака	169
9. Определение азотной кислоты по Ульшу	171
III. Таблицы	
Алфавитный указатель	181





Тамара, П.

Васовой Анаст.

1931.