

13876

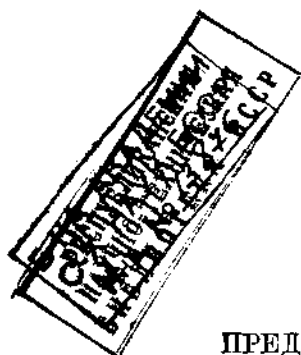
Н. А. ТАНАНБЕВ

542.3
Т18

ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

1 9 3 8

ГЕНТИ-ННТП-ОСОР
ОБЕРДЛОВСК-МОСКВА



675.8
718

Д Е П

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ

Пятое издание подверглось существенной переработке в структурном отношении, в смысле более целесообразного соотношения отдельных частей книги подобно тому, как это сделано с шестым изданием книги «Объемный анализ». В качестве наиболее обширного дополнения нужно указать главу «Весы и взвешивание», в которой освещены важнейшие вопросы, касающиеся теории конструкции весов и теории взвешивания.

Работа со стахановцами заводских лабораторий, наблюдение за их работой и собственная продолжительная работа в области экспресс-методов химического анализа вызвали постановку вопроса о коренном изменении методики весового анализа.

Результаты исканий в этом направлении нашли отражение в главе об ускоренных методах весового анализа.

Н. А. Тапаная

Свердловск, 1 июня 1938 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

Третье издание настолько быстро последовало за вторым, что ввести в него какие-либо дополнения или изменения было невозможно.

Хотя для подготовки четвертого издания также не было достаточно времени, однако удалось ввести некоторые дополнения и изменения.

Наибольшим по объему дополнением нужно считать главу об электроанализе, которую, по моему поручению, написал доц. А. К. Бабко, ведший занятия по электроанализу со студентами аналитической специальности.

Существенному дополнению и изменению подвергся отдел об ускоренном анализе силикатов.

На современном этапе развития аналитической методологии я считаю первоочередным решение вопроса об ускоренном анализе силикатов не только потому, что контроль силикатного (в самом широком смысле слова) производства представляет наиболее отсталый участок.

Это диктуется чисто методологическими соображениями.

В силикатах особенно резко выражена группа компонентов, которую можно назвать «силикатным скелетом». Последняя характеризуется такими элементами, как кремний, алюминий (железо), кальций и магний. Освоить методологически эту группу — значит найти подход к разработке методики анализа объектов, в которых эта группа целиком или частично встречается, т. е. объектов, имеющих отношение к самым разнообразным производствам, каковы, например, вода

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

4 89 96 08
7 1 3

084780

зола, угли, руды, шлаки, удобрения, известняки (доломиты), черные и цветные металлы или их сплавы (особенно легкие)¹.

Усилена глава о нефелометрии (колориметрии), представляющей методологическое оформление экспрессных методов анализа.

Анализ ферросилиция и термосилита представляет в настоящее время значительные трудности. Поэтому дана попытка некоторого упрощения и ускорения в ходе анализа ферросилиция и термосилита.

Киев, 4 июля 1935 г.

Н. А. Тананаев

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

В течение короткого срока после первого, весьма быстро разошедшегося издания мною был получен ряд отзывов от весьма компетентных лиц как в письменной, так и в устной форме. Но все эти отзывы, в общем весьма одобрительные, упустили из виду самое существенное, что характеризует книгу. Поэтому в дополнение к тому, что сказано в предисловии к первому изданию, я считаю нужным отметить, что главный, узловый момент книги заключается в попытке вскрыть противоречие, которое таится в недрах весового анализа, в попытках расслоения элементов весового анализа на две, не совместимые друг с другом группы. Одна группа — группа определенных соединений, для которых можно разработать общие положения, служащие предпосылкой для всякого рода расчетов, для научного предвидения, другая группа охватывает огромную область неопределенных соединений, для которых не л ь з я разработать общих положений с вытекающими отсюда последствиями.

Действенным средством вскрыть такое противоречие оказалась тенденция представить стержневую часть весового анализа — осадки — не такими, какими они пишутся на бумаге, а такими, какими они существуют в действительности, т. е. какими существуют с точки зрения явлений сопряженного осаждения. Внимательное изучение явлений сопряженного осаждения приводит к выводу, что в этих явлениях сказывается важный и интересный по своим последствиям диалектический момент. По количеству факторов, участвующих в сопряженном осаждении, определенные соединения резко отличаются от неопределенных. У первых в сопряженном осаждении участвует только один актор (осадитель), при чем предупредить сопряженное осаждение актора можно; у вторых в сопряженном осаждении принимают участие, кроме актора, многочисленные акцепторы, находящиеся в растворе, при чем предупредить сопряженное осаждение акцепторов нельзя даже нельзя, вообще говоря, очистить осадок от увлеченных им акцепторов. А это обстоятельство обуславливает различную к а ч е с т в е н н у ю характеристику двух групп соединений. Иначе говоря, это приводит к необходимости разделить все изучаемые весовым анализом соединения на две упомянутые выше группы. Взгляд на эти не совместимые друг с другом группы, как на одну однородную группу, породил широко распространенный вывод, что весовой анализ по природе сугубо эмпиричен, что для него невозможна разработка каких-либо общих положений.

¹ Н. А. Тананаев, К вопросу о планировании научно-исследовательских работ, «Заводская лаборатория», 1933, № 10, стр. 6.

вола, угли, руды, шлаки, удобрения, известняки (доломиты), черные и цветные металлы или их сплавы (особенно легкие)¹.

Усилена глава о нефелометрии (колориметрии), представляющей методологическое оформление экспрессных методов анализа.

Анализ ферросилиция и термосилита представляет в настоящее время значительные трудности. Поэтому дана попытка некоторого упрощения и ускорения в ходе анализа ферросилиция и термосилита.

Киев, 4 июля 1935 г.

Н. А. Тананав

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

В течение короткого срока после первого, весьма быстро разошедшегося издания мною был получен ряд отзывов от весьма компетентных лиц как в письменной, так и в устной форме. Но все эти отзывы, в общем весьма одобрительные, упустили из виду самое существенное, что характеризует книгу. Поэтому в дополнение к тому, что сказано в предисловии к первому изданию, я считаю нужным отметить, что главный, узловый момент книги заключается в попытке вскрыть противоречие, которое таится в недрах весового анализа, в попытках расслоения элементов весового анализа на две, не совместимые друг с другом группы. Одна группа — группа определенных соединений, для которых можно разработать общие положения, служащие предпосылкой для всякого рода расчетов, для научного предвидения, другая группа охватывает огромную область неопределенных соединений, для которых нельзя разработать общих положений с вытекающими отсюда последствиями.

Действенным средством вскрыть такое противоречие оказалась тенденция представить стержневую часть весового анализа — осадки — не такими, какими они пишутся на бумаге, а такими, какими они существуют в действительности, т. е. какими существуют с точки зрения явлений сопряженного осаждения. Внимательное изучение явлений сопряженного осаждения приводит к выводу, что в этих явлениях сказывается важный и интересный по своим последствиям диалектический момент. По количеству факторов, участвующих в сопряженном осаждении, определенные соединения резко отличаются от неопределенных. У первых в сопряженном осаждении участвует только один актор (осадитель), при чем предупредить сопряженное осаждение актора можно; у вторых в сопряженном осаждении принимают участие, кроме актора, многочисленные акцепторы, находящиеся в растворе, при чем предупредить сопряженное осаждение акцепторов нельзя даже нельзя, вообще говоря, очистить осадок от увлеченных им акцепторов. А это обстоятельство обуславливает различную качественную характеристику двух групп соединений. Иначе говоря, это приводит к необходимости разделить все изучаемые весовым анализом соединения на две упомянутые выше группы. Взгляд на эти не совместимые друг с другом группы, как на одну однородную группу, породил широко распространенный вывод, что весовой анализ по природе сугубо эмпиричен, что для него невозможна разработка каких-либо общих положений.

¹ Н. А. Тананав, К вопросу о планировании научно-исследовательских работ, «Заводская лаборатория», 1933, № 10, стр. 6.

Такому объединению (следовательно, трудности или даже невозможности вскрыть имеющееся противоречие двух групп) определенных и неопределенных соединений способствовали общность и единство всех манипуляций (взвешивание, осаждение, фильтрование и пр.), применяемых при исследовании по сути противоречивых, не совместимых друг с другом групп. Это и способствовало перенесению свойств и особенностей неопределенных соединений на группу определенных соединений.

Упомянутое мною наличие противоречия в явлениях сопряженного осаждения приводит к логически обоснованному выводу о необходимости выяснения причин, вызывающих явления сопряженности, и о бесплодности попыток, игнорирующих это противоречие.

В связи с этим нужно отметить легко предвидимую бесплодную попытку Вант Круйса¹, попытку, сводящуюся в сущности к замазыванию противоречия в явлениях сопряженности. В своей большой экспериментальной работе Вант Круйс, вопреки своим стараниям получить чистый осадок, доказал (на примере сернокислого бария), что никакими способами нельзя получить осадок, свободный от акцепторов. А это значит, что нужно допустить разделение всех изучаемых весовым анализом соединений на две группы — определенных и неопределенных соединений. К первым вполне применимы общие положения весового анализа; ко вторым общие положения неприменимы, иначе говоря, они не подлежат компетенции весового анализа. А чтобы и к ним можно было применить всевозможные расчеты и приемы научного предвидения, их целесообразнее включить в область компетенции объемного анализа, для которого явления сопряженности осаждения акцепторов не играют решающей роли.

Но поскольку неопределенные соединения пока еще целиком не охвачены методами объемного анализа, весовые способы анализа соединений, наиболее часто встречающиеся в практике, особенно заводской, нашли отражение в настоящей книге.

К числу дополнений, сделанных во втором издании, относятся между прочим описания анализов неопределенных соединений — определение кремнекислоты по разности и дистилляционный способ определения влажности в каолинах. Серьезное внимание уделено ускоренной технике и методике аналитического процесса. Даны усовершенствованные методы анализа силикатов, в частности стекла, цемента и известняков (доломитов). Введены определения марганца, цинка и магния.

Введены описания колориметрического и нефелометрического титрования.

Исправлены многочисленные опечатки, нередко искажавшие смысл текста.

Н. А. Тананаев

Киев, август 1933 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Весовой анализ является основой всего количественного анализа, есть, так сказать, количественный анализ по преимуществу. Между тем количественная характеристика важнейших моментов методики весо-

¹ Vant Kruys, «Zeit. f. anal. Chem.» XLIX (1910), 393.

вого 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, концентрации 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 закономерностями (соли, основания, кислоты).

Неопределенные же соединения, как, например, 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 разнидами в процентном содержании отдельных составных частей неопределенного соединения.

Развиваемые в этой книге общие положения были предметом преподавания в Киевском политехническом институте в течение 15 лет.¹ 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. А. Тананаяв

Киев, сентябрь 1930 г.

¹ Впервые общие положения весового анализа мною были доложены в Киевском отделении физико-химического общества в 1914 г.

ВВЕДЕНИЕ

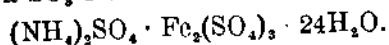
ИСХОДНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Задача весового анализа. Понятие об осадке. Требования, которым должны удовлетворять осадки

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) взвешивают на аналитических весах в виде так называемой весовой формы. На основании последней и производят вычисление процентного содержания.

Пр и м е р. Определить при помощи весового анализа процентное содержание железа и SO_4 в железосампичных квасцах:



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 взвешивают и на основании полученного веса производят вычисление процентного содержания железа и SO_4 в квасцах.

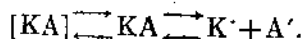
Таким образом, в любом случае весового анализа мы имеем дело: а) с веществом, подлежащим анализу, б) с осадком, в) с весовой формой.

В некоторых случаях весовая форма отличается по своему составу от осадка (например: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — Fe_2O_3); в других случаях осадок не изменяется при прокаливании, т. е. весовая форма по своему составу совпадает с осадком (например, 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 ознакомимся. Но раньше всего мы должны познакомиться с тем, что представляет собой осадок, после чего легче будет понять требования, которым он должен удовлетворять.

Понятие об осадке

Допустим, что мы имеем в стакане водный раствор какого-нибудь электролита KA , состояние которого в растворе выразится уравнением $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$. 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, насытивший раствор, при дальнейшем испарении растворителя не будет в состоянии держаться в растворе, а будет выделяться из него в твердом виде (такое состояние мы будем обозначать при помощи квадратных скобок). 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: $(KA) \rightleftharpoons KA$. Со своей стороны, молекулы находятся в равновесии со своими ионами: $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$. Отсюда 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 $(K^+) \cdot (A^-) = K_1 \cdot K = \text{const.}$

Зная, как получилось это равенство, мы можем прочесть 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.*

Твердая фаза, выделяющаяся из раствора, когда произведение растворимости (или предел растворимости) перейдено, 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 элек-

¹ Löslichkeitsprodukt — произведение растворимости.

тролиты для получения осадков (следовательно, и для отделения от других электролитов) не применимы. 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 KA мы разумели любой электролит, хотя бы 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 не распавшихся на ионы молекул (которые представляют величину постоянную) представляет ничтожную величину, не ощутимую 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 можно сделать особенно легко для рассматриваемого 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 за счет ионов (переведа их в молекулы); перевести же в осадок молекулы (KA) мы не можем, так как они, по Нернсту, представляют постоянную величину, не зависящую от действия одноименного иона. Как было сказано выше, для случая весьма мало растворимых электролитов количество молекул, насыщающих раствор и непереводимых в осадок, не дает заметной ошибки. Для случая же сравнительно весьма хорошо растворимых в воде (например хлористого натрия) электролитов количество не выделяющихся в осадок молекул, при самом энергичном действии одноименного иона (например хлористого водорода), настолько велико, что такие электролиты абсолютно не применимы в качестве осадков.

Из всего вышеизложенного можно сделать тот вывод, что количе-

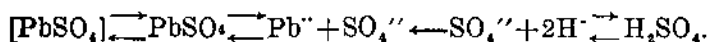
ственное осаждение должно происходить в две фазы: сначала ион данного в воде растворимого электролита переводят в ион нерастворимого, быстро насыщающего раствор электролита, при чем выпадает осадок; затем для понижения его растворимости прибавляют электролит с одноименным ионом. Роль последнего играет обычно 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 притом так, чтобы не произошло растворения осадка. Очевидно, для этой цели вполне пригодна промывная жидкость, содержащая электролит с одноименным ионом. Естественно, для этой цели применяют раствор осадителя, что и делают, но только в том случае, когда он при прокаливании не дает нелетучего остатка. Все осадки в количественном анализе в конце-концов сушат или прокаливают, а потом взвешивают, а потому недопустимо, чтобы их вес увеличивался весом нелетучего остатка электролита, взятого для промывания.

Еще лучше промывать осадок насыщенным раствором электролита, тождественного по составу с осадком; например, целесообразно промывать осадок сернокислого бария насыщенным раствором чистого (приготовленного) препарата сернокислого бария. В этом случае промывная жидкость имеет оба иона одноименные с ионами осадка.

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 из таблиц известно, что сернокислый свинец трудно растворим в воде. Серную кислоту прибавляем в избытке, чтобы уменьшить растворимость сернокислого свинца.



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

Теоретически промывать сернокислый 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. Если есть возможность, промывают насыщенным раствором сернокислого свинца.

Занимающемуся количественным анализом нужно уметь вычислять растворимость осадков (на основании табличных произведений растворимости), 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:

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

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

в грамм-молекулах. Умножив число последних на грамм-молекулярный вес, найдем растворимость осадка в граммах.

Сказанное поясним на примере.

Найти растворимость PbSO_4 , для которого $L_p = 1 \cdot 10^{-8}$. Вообще говоря, $L_p = (K') \cdot (A')$; для данного случая

$$L_p = (\text{Pb}^{++}) \cdot (\text{SO}_4^{--}) = 10^{-8}.$$

Так как количество SO_4^{--} и Pb -ионов в растворе одинаково, то будем иметь $x^2 = 10^{-8}$, а $x = L_i^{1/2} = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4}$ грамм-молекул. Так как грамм-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 $10^{-8} : 10^{-6} = 10^{-2}$ грамм-ионов сульфата, следовательно, 10^{-2} грамм-молекул серной кислоты. Так как грамм-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 мл 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 $L_{\text{CaCO}_3} = 1,2 \cdot 10^{-8}$. Отсюда растворимость $x = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-8}} = 1,095 \cdot 10^{-4}$ молей. Так как грамм-молекула CaCO_3 равна 100, то растворимость в граммах будет равна $1,095 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 0,01095$ г в литре. Растворимость в 250 мл будет равна $0,01095 \text{ г} : 4 = 0,00274$ г, что представляет собой несколько более 0,5 мл дециormalного раствора CaCO_3 . Фактически растворимость может быть меньше, 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, например 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 $1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 106^2 = 127,2 \cdot 10^{-2} = 1,272$ г на литр.

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

В самом широком смысле под сопряженным осаж-

¹⁾ Значок L_i здесь (и в дальнейшем) означает растворимость той части осадка, которая находится в растворе в виде ионов.

²⁾ 106 — грамм-молекулярный вес соды.

³⁾ В pendant шилловскому «сопряженному окислению» мною передано (постать сказать, с одобрения проф. Н. А. Шилова) немецкое «Inducierte Fällung» словом «сопряженное осажде-ние».

дением 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 формулированные ниже положения будут иллюстрироваться главным образом свойствами названного осадка.

Так, относительно серноокислого 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 серноокислый барий¹. В процессе сопряженного осаждения приходится отличать: осадитель, или *актор*; осаждаемое вещество, или *индуктор*; электролиты, присутствующие в растворе и не принимающие непосредственного участия в процессе осаждения, но осаждающиеся сопряженно (так называемые *акцепторы*)².

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 осаждать более или менее разбавленный раствор серноокислой соли разбавленным раствором хлористого бария и притом медленно, по каплям, то осадок серноокислого бария получается чистый. Если осаждать крепким раствором хлористого бария крепкий раствор серноокислой соли и притом быстро, то получают осадок с примесью хлористого бария, не отмываемого ни водой, ни кислотой.

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

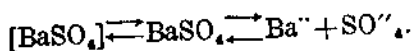
Отсюда можно сделать такой вывод: хлористый барий, если и увлекается прочно в осадок, то только в момент осаждения. Если же чистый осадок серноокислого бария получился, то дальнейшее прибавление хлористого бария (в любом количестве и концентрации и любым темпом) не может повлиять на качество осадка³. Сказанное будет понятно, если принять во внимание равновесное состояние осадка и его растворенной части:

¹ R. Fresenius, «Zeit. f. anal. Ch.» IX (1870), 52.

² A. Skrabal und P. Artmann, «Zeit. f. anal. Ch.», XLV (1906), 584.

Назван 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 L. Moser, «Zeit. f. anal. Ch.» LIX (1920). L. Moser указывает условия, при которых можно в значительной степени ограничить ошибки, происходящие от участия в сопряженном осаждении актора, индуктора и акцептора.

³ G. A. Hullet und Duschak, «Zeit. f. anorg. Ch.» XL (1904), 196; см. также Skrabal und Artmann, loco citato.



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 тела¹.

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 результатов². Безрезультатными оказались 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.

По мнению одних, в основе лежит комплексобразование³. Так, осаждение сернокислого бария в присутствии Fe^{+++} -иона дает соль состава: $\text{Ba} [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

По мнению других, сопряженное осаждение представляет случай твердых растворов⁴ или адсорбции⁵.

Есть основание думать, что сопряженность осаждения обуславливается в некоторых случаях тождеством (или близостью) кристаллических форм. По крайней мере хлористый барий, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CaSO_4 , дающие резко выраженное явление сопряженного осаждения, как и сернокислый барий, принадлежат к ромбической системе. 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 сказанное выше об осадках можно формулировать следующим образом:

1) Все осадки, вообще говоря, растворимы в воде. Многие осадки

¹ Th. W. Richards, «Zeit. f. anorg. Ch.» XXIII (1900), 383.

² M. S. Vant Kruys, «Zeit. f. anal. Ch.» XLIX (1910), 393.

³ W. Ostwald, «Zeit. f. phys. Ch.» XXIX (1899), 340; Smith, «Jour. Amer. chem. Soc. XXXIX (1917), 4152; «Zeit. f. anal. Ch.» LXVII (1926), 417.

Th. Richards, «Zeit. f. anorg. Ch.» XXVII (1900), 383.

⁴ A. Schneider, «Zeit. f. phys. Ch.» X (1892), 425.

⁵ L. Karaoglanow, «Zeit. f. anal. Ch.» LVI, 225.

растворимы в такой степени, какая не допустима 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.

Хотя согласно рентгеновскому анализу все осадки имеют кристаллическую структуру, выраженную в различной степени, однако исходя из практических соображений целесообразно разделить все осадки на кристаллические и аморфные.

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. Например, 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.

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 отсутствие 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 $L = \sqrt{L_p} = 10^{-6}$ молей на литр. Так, для $L_{AgSCN} = 10^{-12}$, следовательно, растворимость $AgSCN$ будет равна 10^{-6} молей на литр. Так как грамм-молекулярный вес $AgSCN$ равен 166, то растворимость в граммах $AgSCN$ будет равна $166 \cdot 10^{-6}$ г на литр. Все осаждения мы будем производить из конечного объема в 150 мл; приняв 100 мл воды на промывание осадка, получим конечный объем воды, с которым будет находиться в равновесии осадок, равный 250 мл (т. е. четверти литра). В таком случае растворимость $AgSCN$ 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 $L_p = 10^{-10}$ (например $BaSO_4$ или $AgCl$), т. е. с растворимостью 10^{-5} молей на литр, не вполне удовлетворяют этому требованию. Так, для $BaSO_4$ с грамм-молекулярным весом 233 растворимость в 250 мл равна:

$$233 \cdot 10^{-5} : 4 = 58,25 \cdot 10^{-5} \text{ г},$$

или в круглых цифрах 0,0006 г.

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

Для того чтобы включить в сферу весового анализа возможно

большее количество осадков, 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 получаются чистыми. Поэтому очевидно, что осаждение нужно поставить в такие условия, которые предупреждали бы, по возможности, явления сопряженного осаждения (например, 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 в тех случаях, когда получение весовой формы связано с изменением состава осадка. Но многие осадки разлагаются при прокаливании таким образом, 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. Осадок при прочих равных условиях 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 разыскивание новых осадков, удовлетворяющих вышеформулированным требованиям, представляет важную проблему весового анализа.

Чтобы подобрать осадки, удовлетворяющие всем перечисленным требованиям, необходимо иметь надлежащую аппаратуру и разработать соответствующую технику и методику весового анализа.

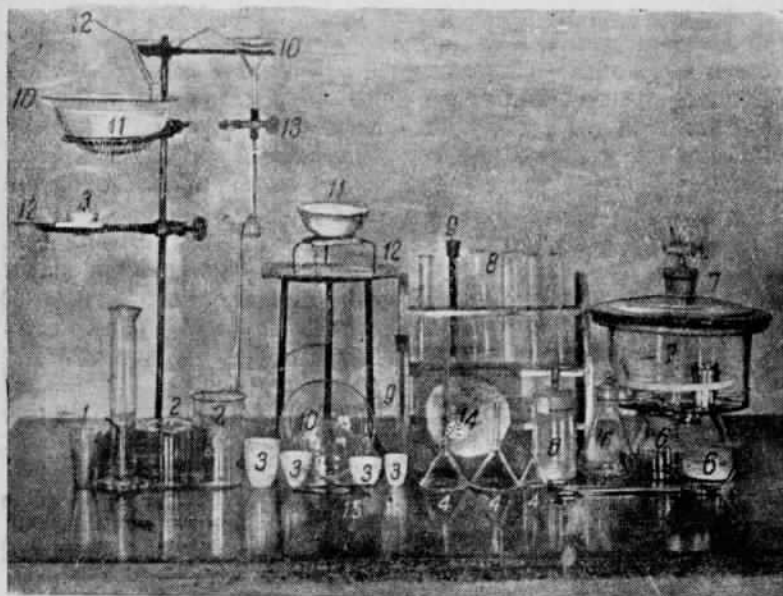
Таким образом, перечисленными моментами замечаются следующие три отдела весового анализа:

- 1) аппаратура,
- 2) техника,
- 3) методика.

АППАРАТУРА

Часовые стекла. Фарфоровые чаши. Волосяные кисточки. Стаканы, пробирки. Прибор для осаждения кристаллических осадков. Воронки. Водяные бани. Воздушные сушильные шкафы. Фарфоровые тигли. Тигли Гуча. Платиновые тигли. Треугольник для прокаливания тиглей. Сетки медные или железные. Металлические штативы. Стеклянные пластинки. Эксикаторы. Стаканчики с притертой пробкой. Измерительные цилиндры. Аналитические фильтры.

Часовые стекла (фиг. 1, 10). 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 4 и 5 см. Предпочтительнее часовые стекла с меньшим радиусом кривизны, чем плоские.



Фиг. 1. 1—Измерительные цилиндры на 15 и 100 мл; 2—стаканы на 50 и 100 мл; 3—фарфоровые тигли различной формы и величины; 4—воронка; 5—щипцы; 6—ампулы различной формы и величины; 7—эксикатор; 8—штатив с пробирками; 9—кисточки; 10—часовые стекла различной величины; 11—фарфоровые чаши, 12—треугольники; 13—зажим; 14—сетка асбестированная; 15—роговая ложечка.

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

Весьма полезны в весовом анализе большие часовые стекла диаметром 12—15 см. Они служат для покрытия 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 (фиг. 1, 11) емкостью 100, 150 и 200 мл нужны для хранения в них часового стекла, для быстрого нагревания жидкости или в некоторых случаях для осаждения аморфных цветных осадков.

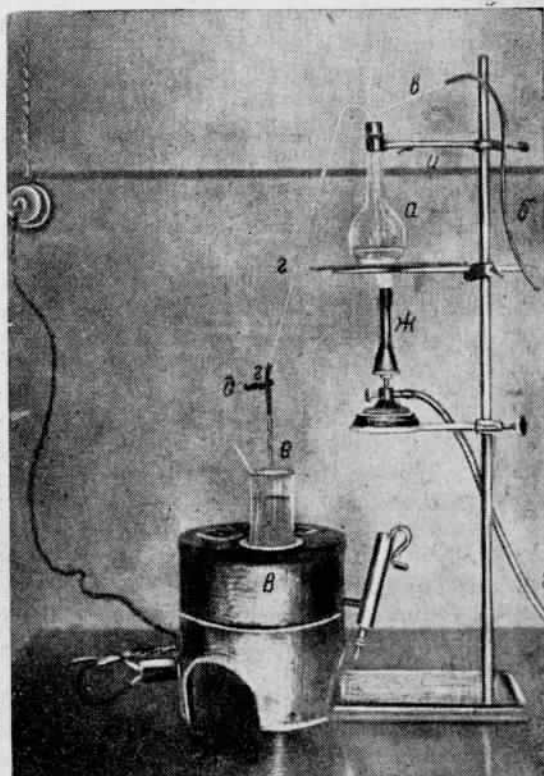
Волосные кисточки (фиг. 1, 9) весьма необходимы для окончательного перенесения навески в стакан, для перенесения сухого осадка с часового стекла в тигель, для снятия пылинки или бумажных волокон с часового стекла.

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

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 вниз, так чтобы при вынимании можно было брать за ручку кисточки. Чтобы конец кисточки, опираясь в дно пробирки, не сгибался, целесообразно ручку кисточки вдевать в пробку, которой закрывается пробирка.

Кисточкой можно снимать с фарфоровой или стеклянной посуды только совершенно сухие вещества, которые пристают к волосам, и кисточка портится.



Фиг. 2. Прибор для осаждения кристаллических осадков.

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

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

С т а к а н ы (фиг. 1, 2) применяются в весовом анализе для различных целей и могут быть различной величины.

Для получения осадков пригоднее всего стаканы в 150—200 мл. для осадителя пригоднее всего стаканы в 50—75 мл.

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

П р о б и р к и (Фиг. 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.

П р и б о р для осаждения кристаллических осадков. Устройство прибора видно из фиг. 2. В колбу *a* емкостью 100 мл. наливают раствор осадителя. Через каучук *b* вдувают воздух, чтобы раствор осадителя мог подняться по стеклянной трубке *c* и спускаться потом по стеклянной и каучуковой трубке *g* и через стеклянный вытянутый в капилляр кончик *e*. Винтовой зажим *d* служит для регулирования скорости вытекания раствора осадителя. Колба укреплена посредством лапки; кроме того, колба плотно стоит на асбестовой сетке, которая лежит на прикрепленном к штативу железном кольце. Под сеткой прикреплен к штативу горелка *ж* с приводящим в нее газ каучуком.

В о р о н к и (фиг. 1, 4). Воронка должна иметь наклон 60° и длинную трубку 20—30 см. Благодаря длинной трубке, фильтрование и промывание происходят быстрее.

К воронке с короткой трубкой (посредством каучуковой трубки) можно прикрепить длинную стеклянную трубку 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.

П р о м ы в а л к и (фиг. 7, а). Устройство промывалок видно из рисунка. Подвижной на каучуковой трубке кончик пужен для более удобного смывания осадка со стенок стакана.

Наиболее удобна для работ промывалка емкостью поллитра. Целесообразно шейку промывалки обмотать бичевкой, 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 (фиг. 2, В). Устройство водяных бань видно из рисунка. Водяные бани представляют прибор для кипячения воды. Пары кипящей жидкости служат для быстрого нагрева предметов, которые ставят 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, уровень воды в которых автоматически поддерживается постоянным.

Вода в банях нагревается пламенем газовых горелок, или электри-

ческим обогревом. Последние очень удобны, но при массовом пользовании скоро портятся.

Воздушные сушильные шкафы (фиг. 3). Устройство шкафов видно из рисунка. Наименее пригодны шкафы из 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.

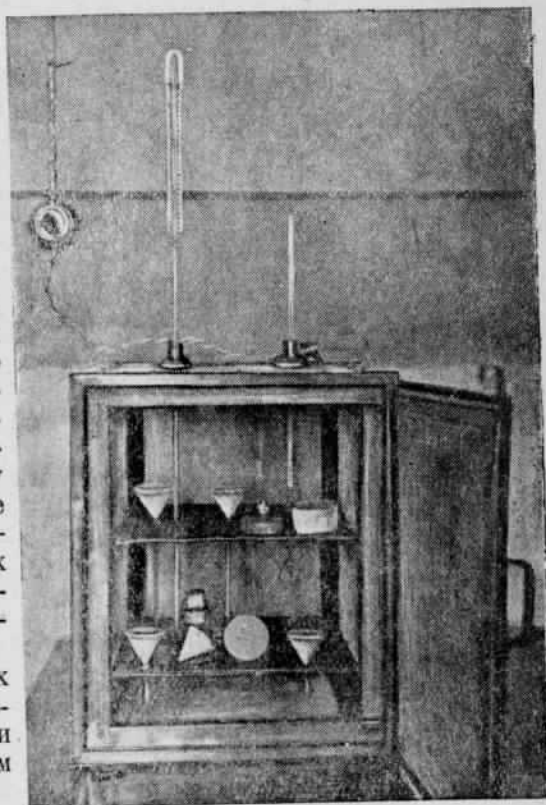
Фарфоровые тигли (фиг. 1, 3) применяются самой разнообразной величины и формы. Наиболее пригодны тигли емкостью 20—30 мл.

Фарфоровые тигли применяются для прокаливания осадков. Вследствие плохой теплопроводности фарфора (по сравнению с платиной) стараются ограничить количество осадков, прокаливаемых в фарфоровых тиглях, а потому в них прокаливают такие осадки, какие нельзя прокалывать в платиновых тиглях и какие перечислены при описании последних.

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 для фильтрования и сушения, а во многих случаях даже для прокаливания осадков (фиг. 10).

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



Фиг. 3. Сушильный шкаф с электрическим обогревом.

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.

рующего слоя различаются по своей величине, давая возможность фильтровать как крупнозернистые, 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 очень 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 хлорного (или бромного) железа, а также прокаливать хлористый магний. 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. Последняя при прокаливании разлагается с выделением металлической платины, покрывающей стенки тигля в виде тонкого серого или темного налета, который можно считать только морским песком.

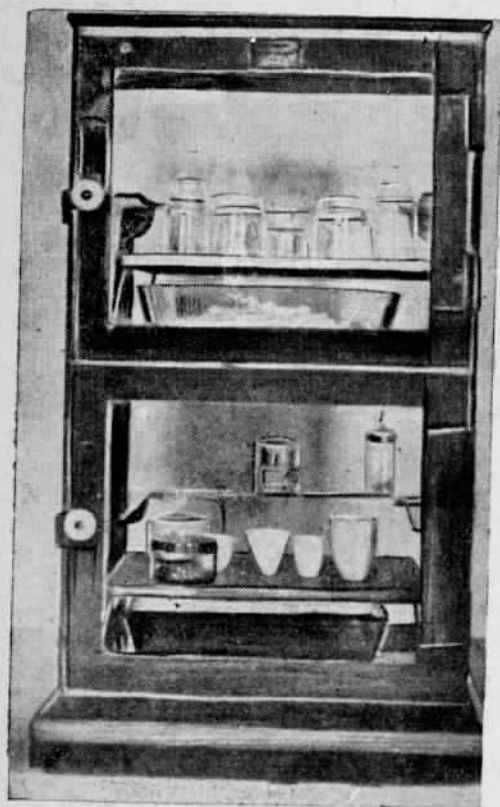
Все металлы, а также такие неметаллы, как P и As , сплавляются с платиной при

высокой температуре, вследствие чего посуда портится или пропадает (требуется переплавки).

Вот почему нельзя сплавлять в платиновой посуде окиси и кислот, 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 отсутствие угля фильтра.

Можно выпаривать в платиновом тигле сернокислую и азотнокис-



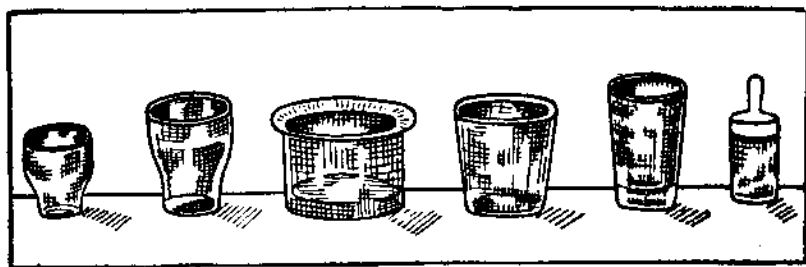
Фиг. 4. Шкаф для сушения при обыкновенной температуре.

лую 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.

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 сплавлять



Фиг. 5. Стекло́нные тигли для фильтрования различной величины и формы.

серпокислых 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 серпокислый калий (при температуре выделения SO_2), который применяется для очищения платиновой посуды. Но углекислые соли и бисульфаты щелочей действуют на платину «мягко», т. е. только на ее поверхностный слой, не выводя платиновую посуду из строя.

Однако недопустимо сплавление в платиновой посуде Li_2CO_3 , так как платина быстро продырявливается.

Само собою разумеется, что в платиновой посуде нельзя плавить никаких металлов. Особенно легко дают сплавы с платиной (вследствие чего последняя продырявливается) мышьяк, сурьма, теллур, висмут, цинк, кадмий, олово, свинец, а при несколько более сильном нагревании — медь, серебро.

В силу этого недопустимо прокалывание в платиновых тиглях окисей металлов, особенно арсенатов и антимонатов, в присутствии восстанавливающих веществ, например углерода и окиси углерода.

Недопустимо также прокалывание фосфатов в присутствии восстанавливающих веществ, так как образующийся вследствие восстановления фосфор ведет к образованию легко улетучивающегося фосфида платины.

Но чистую фосфорную кислоту можно безопасно плавить в платиновой посуде: только после тысячи плавлений платина делается пористой.

Печальный опыт показал, что нельзя сплавлять в платиновой посуде соли фосфорной кислоты (например фосфат натрий-аммония), если они содержат фосфиды или следы мышьяка: посуда разваливается на несколько частей.

Носкость платиновой посуды, в которой прокаливают фосфаты, делается большей, если прокаливание производить не на газовом пламени, а в электрической печи.

Кремний сплавляется с платиной, делая ее пористой и склонной к разрыву. Поэтому в платиновых тиглях нельзя прокаливать силикаты с углем. Есть даже указания на то, что при определении золы в угле кремний выделяющийся из золы (вследствие восстановления), несколько портит платину.

Свободная сера (чистая) и ртуть не действуют на платину. Но бывают случаи, когда прокаливание платиновой посуды самой по себе ведет к потере веса.

По Бейльштейну¹, новые платиновые тигли вначале при многократном прокаливании показывают значительную потерю в весе (вследствие улетучивания осмия). Постепенным улетучиванием осмия можно объяснить медленно нарастающие пористость и хрупкость платиновой посуды.

При прокаливании платины на коптящем пламени и даже на пламени, недостаточно смешанном с воздухом, на поверхности металла образуется карбид платины. Дальнейшее прокаливание на пламени богатым кислородом, ведет к выгоранию углерода (в карбиде). Пористость делается матовой и рыхлой.

Систематическое образование карбида и дальнейшее выгорание углерода обуславливает отрыв пламенем матированных чешуек и ведет к потере веса.

Этим объясняется, почему даже продолжительное накаливание платиновой посуды на пламени, содержащем достаточно кислорода (на дутье), или в электрической печи практически не влияет на вес платинового тигля. Но при прокаливании на обычном газовом пламени, хотя бы и бесцветном, но содержащем следы углеродистых веществ, платина заметно теряет в весе: по Де-Конянку², платиновый тигель при нагревании в течение 12 часов на пламени бузеновской горелки теряет 16 мг. Вот почему после годовой работы (сплавление силикатов, сжигание углей, прокаливание фосфатов и арсенатов) платиновая посуда, хорошо вычищенная, показывает значительную убыль в весе³.

Треугольник для прокаливания тиглей (фиг. 1, 12) состоит обычно из железной проволоки, продетой сквозь кварцевую или фарфоровую трубки. На эти трубки накладывается тигель для прокаливания.

Часто фарфоровая (реже кварцевая) трубка ломается, и проволока обнажается. Поэтому, когда накладывают на треугольник с обнажен-

¹ Бейльштейн, «Ж. Р. Х. О.» 42, 298; С.-В. 1880, 644.

² De-Koninck, 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.» 498 (1870), 472).

³ Отсюда вывод: хранители платины должны принимать ее не только по весу, но и по количеству предметов (вес может уменьшиться, но количество предметов, определенным образом пронумерованных, должно остаться неизменным).

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 (фиг. 1, 14), служат для нагревания (а также выпаривания) жидкостей в фарфоровую, стеклянную или платиновую посуду. Металлической проволокой 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 треножники. Кольца прикрепляемые к штативам, бывают различной величины. На маленькие кольца помещают воронку для фильтрования; на большей величины кольцах, накладывая треугольник, производят прокаливание тиглей, а накладывая асбестированные сетки¹, 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 (фиг. 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).

Экспикаторы (фиг. 1, 7). Экспикаторы представляют собой различной величины и формы толстостенные стеклянные сосуды с толстостенной стеклянной шлифованной крышкой. Экспикаторы служат для сушения вещества и посуды.

В качестве осушающего материала обычно применяют концентрированную 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 экспикаторе. Это мне приходилось наблюдать при сушке вогнанного пода; также G. König² сообщает, что кристаллы железа и железный треугольник (в экспикаторе с H_2SO_4) покрылись коркой серноокислой закиси железа. Schlösser³ также наблюдал, что при тех же условиях фенил-метил-фурфуран на часовом стекле через 24 часа сделался жидким.

Серной кислоте нужно предпочесть хлористый кальций. Но для сушки пода его нельзя применять, так как под загрязняется хлором, получающимся вследствие реакции: $CaCl_2 + J_2 \rightleftharpoons CaJ_2 + Cl_2$. Для

¹ Нагревание и выпаривание жидкостей можно производить и на неасбестированных сетках, но они скоро прогорают.

² G. König. «Chem. News» 63, 151.

³ Sc hlösser, «Zeit. f. anal. Ch.» XXI, 200.

сушки иода лучше применять NaOH или фосфорный ангидрид, который можно признать наилучшим осушающим веществом.

Стакапчики с притертой пробкой («ампулки») (фиг. 1, б) бывают различной величины и формы и служат для отве- шивания веществ, изменяющихся на воздухе вследствие гигроскопич- ности (например сода, белильная известь) или вследствие летучести (например аммиачный раствор).

В них же происходит сущение вещества для определения процента влаги. С этой целью целесообразнее применять низкие, но более ши- рокие 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 пе- ревертывают ее дном кверху. Если вода смачивает не более половины шлифа, то ампулку можно считать хорошей. Если вода вытекает на- ружу, то такую ампулку нельзя считать пригодной; если ампулка не находится в работе, полезно между шлифом прокладывать полоску филь- тровальной бумаги.

Измерительные цилиндры (фиг. 1, г) служат для при- близительного, но достаточного для целей весового анализа измерения объемов жидкостей.

Аналитические фильтры. Для фильтрования осад- ков в весовом анализе применяются готовые аналитические фильтры; для фильтра каждой величины известен вес золы, получающийся по- сле 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 9 см.

ТЕХНИКА

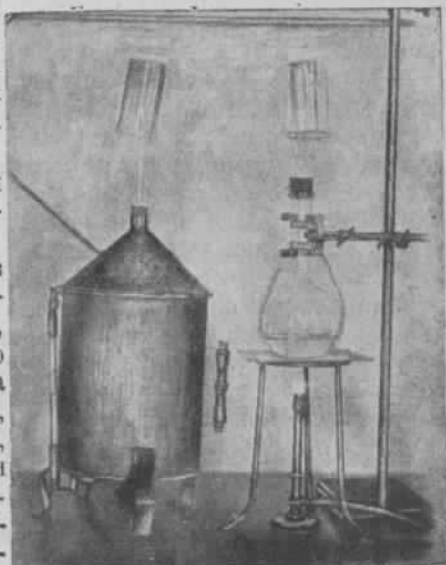
Подготовка посуды к анализу. Последовательная обработка осадка: осаждение; фильтрование и промывание; получение весовой формы; обработка осадка в тигле Гуча; выпаривание жидкостей.

ПОДГОТОВКА ПОСУДЫ К АНАЛИЗУ

Работа по весовому анализу должна отличаться чистотой. Без соблюдения чистоты химический анализ невозможен. 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 дестиллированной водой. Во избежание излишних расходов дестиллированной 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, переворачивают его вверх дном и небольшой струей споласкивают наружные стенки стакана. Серную кислоту можно считать отмытой, если последние капли воды, стекающие с края стакана, не имеют кислой



Фиг. 6. Парообразователи (слева — с электрическим обогревом).

реакции. Теперь споласкивают внутренние стенки стакана тонкой струей дистиллированной воды и пропаривают на парообразователе (фиг. 6). Сначала внутренняя часть стакана наполняется туманом, который быстро проясняется. После этого стакан быстро высушивают, вдувая в него воздух каучуковой грушей или мехом. В крайнем случае, опрокинув стакан вверх дном, вдувают воздух ртом. Горячий стакан сохнет весьма быстро.

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

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 потери времени является обработка серной кислотой и пропарка наружных стенок посуды, к которым все равно будут прикасаться рукой.

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

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 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 минут, 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, при чем 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, заливают 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, прокалывают 5—10 минут, 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 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.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ОСАДКА

Осаждение

Так как в конце осаждения жидкость занимает объем около 150 мл, то для осаждения берут стакан емкостью 150 мл или 200 мл. Большей величины стакан брать нецелесообразно.

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

В очищенный стакан сыпают с часового стекла навеску, взятую с точностью до четвертого десятичного знака. Прилипшие к часовому стеклу небольшие частички анализируемого вещества переносят в стакан двояким образом. Можно их смыть с часового стекла тонкой струей воды. Для этого часовое стекло устанавливают в вертикальном положении, 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 до 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, закрыв ее большим часовым стеклом или бумагой.

Можно снимать с часового стекла частички вещества кисточкой. Установив 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 (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* (фиг. 2). Теперь наливают в колбу *a* 50 мл, а в стакан с навеской — около 100 мл горячей воды.

Предварительными опытами, применяя градуированный цилиндр, устанавливают, какой уровень занимают 50 мл воды в колбе и 100 мл 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 горячей, 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 наливании в стакан немного охлаждается, стакан с раствором ставят на водяную баню (что лучше всего) или 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, ползя 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.

Нагрев надлежащим образом раствор в стакане, нагревают, если это нужно, раствор осадителя в колбе *a*. Затем 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 над серединой стакана и на такой высоте от поверхности раствора, чтобы капли осадителя, падая, не вызывали разбрызгивания. Как только первые капли осадителя начнут 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 $\frac{1}{2}$ 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 переносят в пробирку и растворяют приблизительно в 5 мл воды. Если нужно, перед осаждением осадитель нагревают.

Навеску анализируемого вещества растворяют приблизительно в 10 мл 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 мл.

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

Фильтрация и промывание

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

Фильтрация производится через специальные аналитические фильтры различных размеров. Для фильтрации и дальнейшей обработки нормальных осадков целесообразнее всего пользоваться фильтрами диаметром 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 прибавляется 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 фильтрации 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 пачать определение сначала. Поэтому целесообразнее подождать лишних 15—30 минут. В зависимости от способа осаждения кристаллические осадки отстаиваются, а жидкость над ними практически проясняется (так что можно фильтровать) в пределах 45 минут и $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ часа¹. 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 отстаиваются тем лучше, чем горячее

¹ В редких случаях осадок отстаивается так быстро, что его можно фильтровать уже через 30 минут.

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, и жидкость, из которой отсаживается осадок, была сильно нагрета. Вот почему не только осаждение ведут из горячего раствора, но и полученный осадок обрабатывают также возможно горячей водой (доводя конечный объем до 150 мл).

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 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 миллилитров воды. Постепенно фильтр смачивается по всей поверхности и плотно пристает 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 полосу, по которой потом осадок будет ползти вверх и пачкать воронку, а 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 концы воронки касались верхней внутренней стенки стакана. Сверху стакан накрывают стеклянной пластиной (или бумагой), имеющей на краю вырез, который охватывает воронку (установку для фильтрования см. на фиг. 7).

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 требуется 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 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.

Подготовив 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 фильтр). 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 доотказа 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 1—2 мм. 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 сбегавших капель высохнет, след их движения обнаруживается двумя более или менее заметными полосками высохшего осадка (нерастворимого в воде).

После того как жидкость с осадка слита доотказа, приступают к промыванию осадка. В качестве промывной жидкости служит (в зависимости от осадка) вода (холодная или горячая) или водный раствор электролита. Первый раз можно промыть при помощи декантации. Для этого к осадку прибавляют около 15 мл 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. Наложив 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 неплотно 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 1—2 капли концентрированного растворителя (HNO_3 для CuO ; NH_3 для AgCl и т. д.), смачивают ими посредством палочки все части стакана, покрытые осадком, и, наклонив 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), то его снимают частью аналитического фильтра, фиксированного в виде конуса на конце пальца. Фильтровальную бумагу в той части, которой снимают осадок, смачивают каплей воды или крепкой азотной кислоты. Фильтровальную бумагу вместе с осадком бросают во взвешенный тигель и там сжигают и прокаливают. Если израсходовано много фильтровальной бумаги (от аналитического фильтра), то вес ее золы принимают во внимание. Плотнo приставший к палочке осадок также снимают 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 мл 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, осадив 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 (вышуклостью кверху) или стеклянной пластинкой.

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 прокаливать 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 прижимают к наружной стенке. После этого нажимают на приставшие к воронке края бумаги и отрывают ее. Чтобы при этом бумага не сползала с воронки, ее сверху придерживают.

Бумагу отрывают у верхнего наружного края воронки. Оборванные края приглаживают со всех сторон пальцами, при чем, благодаря бумажным волокнам, края бумаги плотно пристаут к воронке. Такая бумажная покрывка защищает содержимое воронки от попадания всяких случайных примесей (особенно сверху сушильного шкафа).

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

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

Сушение продолжается в течение $2-2\frac{1}{2}$ часов.

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

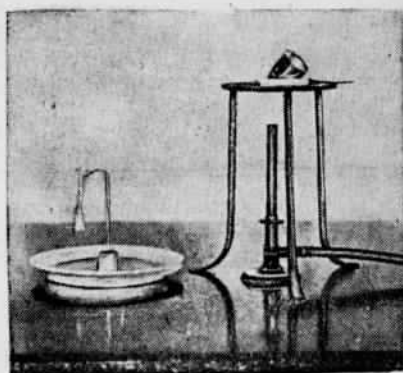
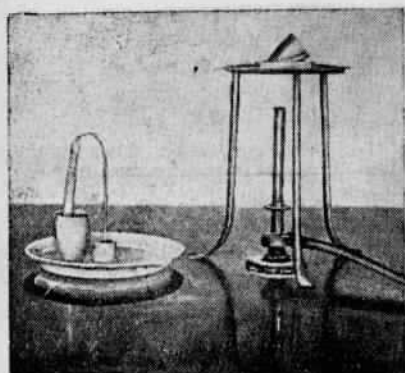
Признак окончания сушения различен для кристаллических и аморфных осадков.

Высохший кристаллический осадок легко сыпается 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 сыпается 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 сушку 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 легко трут стенки друг о друга. Но даже и при такой операции 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 (фиг. 9, 1). Затем заворачивают остроконечную часть фильтра, занятого осадком *б* (2); заворачивают также открытую часть фильтра *а* (3). Теперь открытые стороны фильтра заворачены, и осадок, находящийся как бы в мешочке, не может вы-



Фиг. 8

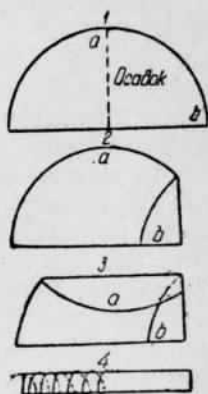
сыпаться. Окончательно сворачивают фильтр в трубку (4) и обвивают не занятую осадком часть фильтра платиновой проволокой.

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 озолнение. 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 озолнения: углистый скелет постепенно сгорает (отдельными вспылками), превращаясь в золу, и, наконец, падает в тигель на осадок. Если углистый скелет вяло озолняется, к нему подносят 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) 1—2 капли 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 удастся у начинающего, вследствие неправильной и



Фиг. 9. Подготовка фильтра для сжигания.

торопливой работы: часть осадка выскакивает из тигля; верхние стенки тигля заляпаны пятнами осадка.

Удаляя азотную кислоту, нельзя нагревать тигель снизу, а нужно начинать сверху. Теплоота, 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 прокаливают платиновый тигель, нельзя прикасаться щипцами к накаливаемой докрасна части тигля (если конечно, на щипцах нет платиновых наконечников).

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

Существует вариант описанного способа. На большое часовое стекло кладут средней величины часовое стекло и сыпают на него осадок описанным выше способом. Часть осадка может упасть на большое часовое стекло. Если это заметят, с большого часового стекла осторожно сыпают при помощи кисточки осадок на средней величины стекло и закрывают его большим часовым стеклом. Фильтр сворачивают, сжигают и прокаливают, как указано выше. Озоление по этому варианту происходит в отсутствие 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 сыпать, 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 прокаливания осадков окисей и солей тяжелых металлов, которые легко восстанавливаются углем фильтра (особенно SnO).

Второй вариант нельзя рекомендовать для прокаливания осадка $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, так как он 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 уменьшают. 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 быстрым, 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.

Еще горячий прокаленный тигель помещают в эксикатор в весовой комнате около весов. Через 15 минут (при платиновом тигле) или через полчаса (при фарфоровом тигле) тигель снова взвешивают, а потом снова прокаливают 10—15 минут. Снова охлаждают и взвешивают.

вают. Если разница в весе велика, достигает миллиграмма или 4—6 в четвертом десятичном знаке, то операцию прокаливания, охлаждения и взвешивания снова повторяют. Если же разница выражается 0,0001—0,0002 г, то вес осадка считают постоянным, а операцию прокаливания законченной. Это и называется *прокаливать до постоянного веса*. Вычитая из найденного веса вес тигля и вес зола 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 сажой часть тигля бесцветным скользящим пламенем, т. е. направляя его на покрытое сажой место по касательной. Боковая часть пламени, благодаря притоку достаточного количества кислорода, энергично сжигает сажу.

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.

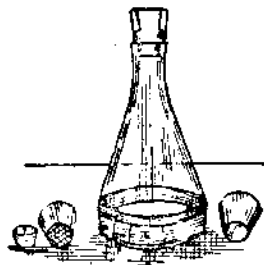
На сытакое дно тигля накладывают плотным рядом длиноволокнистый асбест. Когда все дно будет закрыто, накладывают другой слой в направлении, перпендикулярном первому.

Теперь кладут в пробирку мелковолоконистый 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 (фиг. 10).

Взмученный асбест сливают не на самое дно тигля, так как находящийся на дне двойной слой асбеста от действия падающей жидкостью 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 крупноволокнистого слоя асбеста уже не видно. Теперь наполнение взмученным мелковолоконистым асбестом прекращают и начинают промывать водой полученный асбестовый слой. Промывание имеет целью удаление из пор асбестового слоя мельчайших волоконцев 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 так же, как и наполнение взмучен-



Фиг. 10. Установка для фильтрования в тигле Гуча. Справа — фарфоровый тигель Гуча; слева — платиновый тигель с сетчатым дном, а рядом с ним колпачок для покрывания дна тигля во время прокаливания.

ного 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 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.

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

Постоянный вес тигля достигается через 2—2 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).

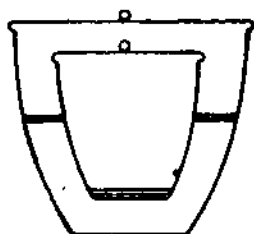
В одном и том же тигле можно фильтровать и промывать десятки осадков. Когда их накопится достаточно много и становится затруднительным пользование тиглем, стопку осадков, как раз до асбестового слоя, вынимают, асбестовый слой промывают разбавленным аммиаком, потом го-

рячей водой и сушат до постоянного веса.

В тигле Гуча можно фильтровать не только AgCl , но и 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) тигель Гуча прокаливают, помещая его на асбестовом кольце в большом фарфоровом тигле (фиг. 11). Пламенем нагревают, конечно, наружный тигель. Прокаливание ведут до постоянного веса. Кроме фарфоровых тиглей, существуют платиновые тигли с ситчатым дном (Нейбауэра). С ними 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



Фиг. 11.

случае тигли Гуча, приготовленные по вышеописанному способу, применялись в течение 20 лет как при исследовательских работах, так и в студенческой лаборатории Киевского политехнического института и показали полную пригодность с точки зрения чистоты фильтрата и скорости фильтрования. Приготовление же их менее сложно, чем общепринятое.

Выпаривание жидкостей

Выпаривание лучше всего производить на водяной бане (фиг. 12 и 2, В). Фарфоровую посуду можно ставить непосредственно на медные кольца бани. Платиновую же посуду, особенно взвешенную, можно ставить на медные кольца, предварительно оббив 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 проходит 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 (фиг. 12). Нижнюю сетку нагревают пламенем горелки, регулируя величину пламени таким образом, чтобы жидкость не кипела.

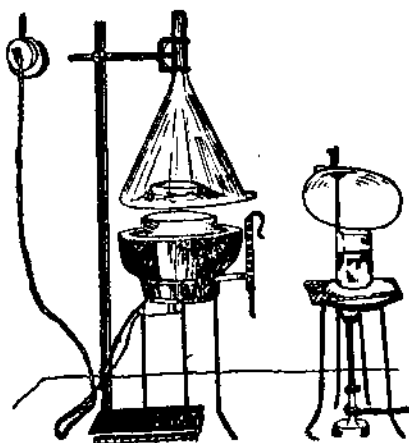
Еще быстрее можно испарять жидкость (до 100 мл в час), если установку изменить так. Металлические концы треугольника сгибают под большим или меньшим углом у самого треугольника или ближе к концу проволоки и ставят на сетку (в этом случае треугольник имеет наукообразный вид, см. фиг. 1, 12). На треугольник ставят чашу или стакан с раствором. Высоту ножек треугольника можно регулировать так, 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 предохранительной воронкой или часовым стеклом (или стеклянной пластинкой).

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

УСКОРЕННАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДИКА АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Говоря о скорости, необходимо во избежание недоразумений сначала уточнить это понятие, что можно сделать, сопоставив два примера.



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

Допустим, аналитик, анализируя вещество, состоящее из пяти компонентов, заканчивает через пять дней пять анализов, при чем каждый из пяти анализов закончился к концу пятого дня. Таким образом, в среднем, аналитик сделал пять анализов за пять дней, т. е. один анализ в день.

Такую скорость, которая получается в результате деления числа анализов на число затраченных на них дней можно назвать статистической скоростью. Такая скорость не может удовлетворить производителей, ибо результаты анализа получаются только к концу пятого дня.

Теперь представим себе, что аналитик то же вещество анализирует в течение дня; значит, в течение пяти дней может выполнить также пять анализов.

Такую скорость, которая выражается временем от начала до конца анализа, можно назвать производственной скоростью.

Такая скорость может удовлетворить производителей, которые желают знать к концу дня аналитические данные, характеризующие технологический процесс.

В первом примере производственная скорость выражается пятью днями, вследствие чего она не может удовлетворить производителей.

Поэтому, говоря об ускорении техники и методики анализа, мы будем все время иметь в виду только производственную скорость.

Говоря об ускорении техники анализа, нужно считать наиболее важными моментами те, которые связаны с осаждением, фильтрованием, промыванием и сжиганием осадка.

Осаждение аморфных осадков, как выше говорилось, выгоднее производить из концентрированных растворов с дальнейшим разбавлением водой. Если раствор имеется уже разбавленным и концентрирование его путем выпаривания не дает выигрыша во времени (в конечном счете), то можно ускорить фильтрование, осаждавая аморфный осадок из разбавленных растворов. Для этой цели перед осаждением в раствор вводят бумажную массу, приготовленную отдельно, путем взбалтывания в чистой колбе одного или нескольких аналитических фильтров с дистиллированной водой. Приготовив «бумажную массу», берут ее в количестве, отвечающем одной трети фильтра, вводят в раствор и производят осаждение. Аморфный, желатинозный осадок (каким он получается из разбавленных растворов) адсорбируется на поверхности бумажных волокон, приобретая вследствие этого более рыхлую структуру. Благодаря этому осадок быстрее осаждается и фильтруется. Но применяя и этот ускоренный способ, нужно помнить, что аморфные осадки от долгого дигерирования в растворе ухудшают свои промывные свойства, почему фильтровать их нужно минут через 5—10 после осаждения.

Описанный прием является излюбленным среди аналитиков производителей лабораторий; по нужно иметь в виду, что бумажная масса адсорбирует также и входящие в раствор акцепторы, которые медленно и не полностью отмываются. Поэтому применение бумажной массы не вызывает серьезного возражения в том случае, когда акцепторы представляют аммиачные соли, легко удаляемые прокаливанием.

При нелетучих акцепторах, после быстрого промывания (не стре-

мясь отмыть «следы»), влажный осадок прокаливают (если можно) и взвешивают, а потом горячей водой отмывают адсорбированные электролиты.

Прокаливают и вновь взвешивают.

При осаждении кристаллических осадков интенсивность и длительность перемешивания, а также высокая температура оказывают исключительное влияние на скорость выделения осадка и на его качество.

Перемешивание стеклянной палочкой, в течение 20—30 минут, приводимой во вращательное движение мотором, заставляет выделяться почти полностью небольшие количества фосфата магний-аммония, которые обычно осаждаются только через сутки, даже на третий день. Поэтому желательно введение автоматического перемешивания в практику аналитических лабораторий.

За отсутствием соответствующих приспособлений аналитик должен рукой и притом энергично перемешивать (в двух противоположных направлениях) в течение 20—30 минут.

Осадок не только быстрее осаждается, но получается лучшего качества: осадок щавелевокислого кальция, например, через полчаса после осаждения можно фильтровать через широкопористый фильтр (с белым или желтым бантом), не боясь прохождения через фильтр.

Некоторые осадки, например сернистый барий, когда он образуется в незначительном количестве, даже при продолжительном перемешивании осаждаются трудно. В таких случаях выгоднее раствор с осадителем выпарить досуха; сухой остаток обработать небольшим количеством растворителя и профильтровать через маленький фильтр. Высушенный осадок (например сернистый барий) легко фильтруется и промывается не проходя через фильтр. Между тем операцию выпаривания досуха и дальнейшее фильтрование можно всегда закончить к концу рабочего дня, а не ждать выстаивания в течение ночи.

Если потребуется для этого отдельная навеска, то выгоднее сделать лишнюю навеску, чтобы ускорить окончание анализа.

Почти все кристаллические осадки (за исключением фосфорнокислого магний-аммония) требуют возможно высокой температуры при осаждении. При чем, как показывает опыт, выгоднее нагревание раствора производить со всех сторон, а не только со стороны дна: скорее происходит растворение больших кристаллов за счет мелких; отсутствуют диффузионные токи, поднимающие со дна осадок и мутящие жидкость.

Но равномерного нагревания раствора можно достигнуть, помещая стакан с раствором в горячую воду (на особую подставку, которую легко сделать в любой водяной бане). Если стакан с раствором опустить в горячую воду и производить осаждение при энергичном и длительном перемешивании, то осадок образуется быстрее, быстро и ровно садится на дно.

Для производства такого рода осаждения целесообразно устройство водяных бань с подставками на различной высоте (чтобы можно было ставить стаканы различной емкости) и с передней стеклянной стенкой, через которую можно было бы наблюдать за ходом осаждения.

Если в процессе работы выясняется, что фильтрование полученного аморфного осадка должно занять много времени, то целесо-

образно производить фильтрование через две или даже через три воронки, предварительно промыв их вместе с фильтром горячей водой (чтобы прогреть воронку и тем ускорить фильтрование).

Опыт показал, что такой прием необычайно ускоряет процесс фильтрования и промывания, при чем точность результатов в некоторых случаях выигрывает, так как лучше промывается осадок.

Для ускорения фильтрования, особенно в тех случаях, когда осадок несколько растворим в промывной жидкости, целесообразно применять «капельное» фильтрование. Последнее характеризуется тем, что промывание ведут быстро чередующимися каплями, направляемыми из промывалки на края фильтра. Из опыта известно, что труднее всего промываются верхние края фильтра. Промывная жидкость стекает по лицевой и задней стороне фильтра, быстро промывая его сверху вниз. Капельное промывание прекращают, когда жидкость наполнит около одной трети или половину объема фильтра. Когда жидкость стечет, снова начинают промывание. Капельное фильтрование предполагает, что фильтр хорошо пригнан к воронке.

Если осадок сильно ползет, то капельное промывание не применимо. Ф. А. Ферьинич¹ для ускорения фильтрования рекомендует способ, заключающийся в том, что жидкость из сосуда, где произведено осаждение, декантируют после отстаивания не на фильтр, а в другой стакан, из которого жидкость уже сливают порциями на фильтр. Во время фильтрования отдекантированной жидкости можно оставшийся в стакане осадок промыть, а жидкость успеет отстояться, пока будет фильтроваться отдекантированная жидкость.

В интересах ускорения работы промытые осадки предпочитают сжигать еще влажными. Однако при этом приходится часто констатировать, что обуглившийся фильтр, покрытый частичками осадка, медленно озолается. Чтобы ускорить озоление, поступают так.

Кладут тигель на треугольник почти боком; пламя горелки направляют так, чтобы часть горячих газов поднималась кверху впереди отверстия тигля, как бы создавал невидимую завесу из горячих газов.

Когда уголь фильтра хотя бы в одной точке накалится, осторожно дуют на фильтр сквозь горячую завесу. Вспышки, как яркие звездочки, быстро бегут по всему фильтру. Когда последняя вспышка исчезнет (обыкновенно под осадком, около дна тигля), озоление можно считать законченным. Теперь тигель ставят прямо и дают сильный жар.

Хотя горячая завеса несколько препятствует вылетанию из тигля легких частиц осадка, тем не менее вдувание горячего воздуха нужно производить весьма осторожно. Полезно предварительно поучиться описанному приему на холостом опыте (лучше всего на гидроокиси магния).

Во многих случаях ускорения этого процесса можно достигнуть изменением методики.

Наиболее общим методологическим приемом, позволяющим в значительной степени ускорить ход анализа, могут быть названы дробные определения, дробный ход анализа.

Дробные определения, игнорируя общепринятый систематический ход, основанный на определенном порядке производимых определений, предполагают определение любой составной части исследуемого вещества без производства определения остальных.

¹ Ф. А. Ферьинич, «Заводская лаборатория» (1933), № 5, стр. 42.

Дробные определения дают возможность определять в исследуемом веществе всегда какую-нибудь одну составную часть, например окись магния.

Дробные определения дают возможность определять различные составные части в любой последовательности.

Дробный анализ еще более выигрывает в темпе, если он исходит из нескольких навесок. В пределе берут столько навесок, сколько составных частей имеется в веществе.

Но максимальную (производительную) скорость дробный анализ получает тогда, когда число аналитиков, его ведущих, равно предельному числу навесок, например когда пять аналитиков одновременно берут пять навесок при анализе вещества, состоящего из пяти компонентов.

В сочетании с ускоренной техникой дробные определения могут придать весовому анализу такую скорость, которая во многих случаях может вполне удовлетворить производителей.

ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ¹

Вводные замечания. Сущность взвешивания. Весы и чувствительность. Устройство весов. Разновес. Проверка и наладка разновесов. Взвешивание по методу начаний. Абсолютное взвешивание. Приведение веса к пустоте. Уточнение весов. Испытание весов. Приготовление мелких разновесов. Правила, соблюдаемые во время взвешивания.

Вводные замечания

«Точное взвешивание составляет начало и конец всех количественных анализов» (Менделеев). На самом деле, все операции весового анализа заключены между двумя операциями взвешивания: взвешивание вещества, подлежащего анализу, и взвешивание прокаленного осадка в виде так называемой весовой формы, на основании которой и производится вычисление процентного содержания. Чем точнее производят эти две операции взвешивания, тем правильнее получают результаты анализа.

Сказанное поясним на примере. Допустим, мы взвесили на точных весах 0,5000 г известняка и после всех необходимых манипуляций нашли вес прокаленного осадка (весовой формы), CaO , равным 0,2700 г.

Расчет процентного содержания, произведенный на основании полученной весовой формы, покажет, что чистого углекислого кальция в известняке содержится 96,4%.

¹ Проф. О. Д. Хвольсон, Курс физики, т. I, 1933, стр. 96.

Оствальд — Лютер — Друкер, Физико-химические измерения, ч. I, 1935, стр. 63.

Проф. Кольрауш, Краткое руководство к практическим занятиям по физике, 1914, стр. 33.

Д. Менделеев, Аналитическая химия, 1866, стр. 7.

Ф. Петрушевский, Весы. Вес и взвешивание; энциклопедический словарь, (1892), стр. 652, 669.

Лермантов, Точное взвешивание, энциклопедический словарь (1892), стр. 654.

П. Белиц-Гейман, Весы, техническая энциклопедия, 1928, стр. 579.

Д. К. Добросердов, Весы и взвешивание, 1905.

Теперь представим себе, что взвешивание производим на мало чувствительных технических весах, взвешивающих только до 0,1 г. Допустим, что, отвесивши 0,5 г известняка, мы фактически отвесили больше. Вес прокаленного осадка, на тех же весах, оказался равным 0,3 г. Тогда расчет покажет, что чистого углекислого кальция в известняке содержится 107,1%.

Как видим, получится не только не точный, но и нелепый результат: больше 100% углекислого кальция в известняке быть не может.

Следовательно, для производства точного анализа необходимо точное взвешивание.

Чтобы знать, как производится точное взвешивание, необходимо предварительно познакомиться с тем, что представляют собой вес и взвешивание.

Сущность взвешивания

Если мы любое тело, находящееся в каком-либо месте пространства, предоставим самому себе, то оно под влиянием силы тяжести будет стремиться к центру земли.

О силе тяжести, как о всякой силе, мы можем судить по массе m и ускорению g , а именно,

$$f = mg.$$

Для различных мест земной поверхности ускорение силы тяжести различно, а потому для двух различных масс будут иметь место равенства; $f' = m'g'$ и $f'' = m''g''$. Но для одного и того же места будем иметь: $f' = m'g$ и $f'' = m''g$.

Отсюда

$$\frac{f'}{f''} = \frac{m'}{m''}.$$

Если же мы не позволим телу падать, а поместим его на какую-либо опору, подставку, то тело будет давить на эту подставку с определенной силой, пропорциональной массе тела.

Сила давления (давление), которое оказывает тело на подставку, представляет собой вес тела. Чем больше масса тела, тем больше давление, оказываемое телом, тем больше его вес. Определяя тем или другим способом вес тела, мы определим массу или количество вещества в нем. Все операции, необходимые для такого определения, и называются **взвешиванием**.

Итак, *вес есть давление тела на подставку, а взвешивание есть определение веса массы тела или количества вещества в нем путем сравнения с весом тела, масса которого равна единице, т. е. грамму.*

Грамм представляет собой тысячную долю килограмма, эталон которого из платины хранится в Париже. Раньше под граммом разумели массу 1 см³ воды при 4°C.

Позднейшие, более точные исследования показали, что 1 см³ воды весит 0,99997 г, т. е. на 0,03 мг меньше, чем один грамм.

Таким образом, грамм представляет эталон массы. Так как взвешиваемые тела могут быть больше или меньше грамма, то и эталоны должны быть, кроме грамма, кратными и дробными величинами от грамма. Такие эталоны массы и называются **разновесками**, а совокупность всех разновесок, помещенных в соответственном ящике, представляет **разновес**.

ВЕСЫ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Для определения веса мы пользуемся весами.

Наиболее распространенным, отвечающим требованиям аналитической практики типом весов служит прибор, представляющий собой горизонтальный стержень, называемый коромыслом, который в средней части опирается на неподвижную стойку; к концам стержня, на подвесках, прикреплены чашки. На одну чашку весов кладут вещество, вес которого желают определить, а на другую чашку ставят эталоны — разновески до наступления равновесия.

Как видно, в своей основе весы представляют собой рычаг первого рода.

Химический анализ стремится производить вычисления процентного содержания составных частей вещества с точностью до сотых долей процента. Техника и методика весового анализа сплошь и рядом требуют взвешивания малых количеств вещества (десятые и сотые доли грамма). Чтобы при таких условиях дать возможность аналитику производить вычисление до сотых долей процента, весы должны обладать большою точностью. Это значит, что весы должны ощущать на

своих чашках такие малые количества вещества, какие необходимы для точных расчетов.

Минимальным количеством вещества, которые способны отмечать весы, выходя из состояния равновесия, определяется их чувствительность.

Весы тем чувствительнее, чем меньше груз, который выводит коромысло из состояния равновесия. Можно ту же мысль высказать иначе: весы тем чувствительнее, чем сильнее они выходят из состояния равновесия под влиянием одной и той же небольшой нагрузки (обычно в один миллиграмм).

Отсюда вывод: точные
веса должны быть

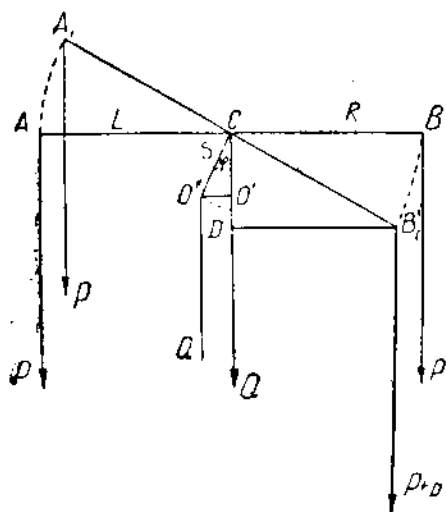
максимально чувствительными, и при конструировании точных весов необходимо выполнять условия, обеспечивающие чувствительность.

Об условиях же, которые обеспечивают чувствительность весов, мы сможем судить, если рассмотрим работу весов как рычага первого рода.

Представим себе коромысло в виде стержня AB , который может вращаться вверх и вниз вокруг центральной точки C (фиг. 13).

Обозначим через Q вес коромысла, а через O' точку, в которой сосредоточен вес.

Если, при тождественности условий, касающихся правой и левой половины коромысла, к его концам приложены одинаковые силы P в



Фиг. 13.

виде одинакового веса, то левая и правая части коромысла будут находиться в равновесии, т. е. коромысло будет иметь горизонтальное положение.

Теперь представим себе, что на правую чашку весов положен небольшой груз p . Тогда правая сторона рычага наклонится вниз на некоторый угол φ ; центр тяжести из O' перейдет в O'' .

Наклон правой части коромысла вниз и увеличение угла φ прекратятся тогда, когда силы p и Q придут в равновесие, т. е. когда статические моменты сил p и Q сделаются равными друг другу.

Значит, в состоянии равновесия будем иметь:

$$pB'D = QO'O'' \quad (1)$$

Но $B'D = R \sin \varphi$, а $O'O'' = S \cos \varphi$.

Подставляя в равенство (1) вместо $B'D$ и $O'O''$ новые значения, получим:

$$pR \cos \varphi = QS \sin \varphi \quad (2)$$

Путем простого преобразования равенство получает новый вид:

$$\frac{\sin \varphi}{\cos \varphi} = \frac{pR}{QS} \quad \text{или} \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{pR}{QS} \quad (3)$$

При малых значениях угла φ можно упростить формулу;

$$\varphi = \frac{pR}{QS} \quad (4)$$

Так как при определении чувствительности употребляют нагрузку в 1 мг, то в последней формуле $p = 1$. Тогда формула примет такой вид:

$$\varphi = \frac{R}{QS} \quad (5)$$

Из формулы (5) видно, что чувствительность (угол отклонения), отнесенная к одному миллиграмму перегруза, зависит от трех величин: Q , R , S . Зависимость эту можно сформулировать следующим образом: *чувствительность весов прямо пропорциональна длине коромысла; обратно пропорциональна весу коромысла и обратно пропорциональна расстоянию центра тяжести коромысла от оси опоры.*

Разбор формулы (5) показал, что в нее не входят величины P , т. е. вес чашек; это означает, что чувствительность не зависит от нагрузки.

Но не нужно забывать сделанного нам предположения относительно того, что коромысло представляет прямолинейный рычаг.

В действительности же коромысло во время взвешивания, хотя и в ничтожной степени, прогибается на некоторый угол β .

В таком случае формула для чувствительности получит более сложный вид:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{p \cdot R \cos \beta}{QS + (2P + p) R \sin \beta} \quad (6)$$

Формула (6) показывает, что с увеличением нагрузки, в случае криволинейного коромысла, чувствительность падает, так как с увеличением $(2P + p)$ в знаменателе уменьшается дробь.

Теперь допустим, что точки привеса чашек на концах коромысла находятся не на одной прямой с точкой опоры его, а выше. Тогда угол β получит отрицательное значение.

Но тогда формула получит другой вид:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{p \cdot R \cos \beta}{QS - (2P + p) R \sin \beta} \quad (7)$$

В противоположность формуле (6) формула (7) приводит к выводу, что при отрицательном значении угла β чувствительность увеличивается с увеличением нагрузки. При этом может случиться, что при некоторых величинах нагрузки, т. е. при некоторых значениях $(2P + p)$ знаменатель может равняться нулю: $QS - (2P + p) R \sin \beta = 0$. Но

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{p \cdot R \cos \beta}{0} = \infty,$$

следовательно $\varphi = 90^\circ$. Но последнее выражение означает неустойчивое положение, когда весы должны опрокинуться.

Говоря о чувствительности, мы все время разумели абсолютную чувствительность, т. е. ту минимальную нагрузку, которая заметно выводит коромысло из горизонтального состояния. Но указывая абсолютную чувствительность, необходимо отмечать, при какой общей нагрузке чашек абсолютная чувствительность имеет место. Кроме абсолютной чувствительности, целесообразно отмечать еще относительную чувствительность. Под последней разумеют то отношение величины дополнительной нагрузки к величине всего груза, т. е. $\frac{P}{P'}$, при котором еще можно наблюдать отклонение коромысла.

Так, если при грузе 100 г на каждой чашке весов 0,1 мг уже заметно наклоняет коромысло, то относительная чувствительность таких весов будет равна $0,1 : 100\,000 = 0,000\,001$. Иногда чувствительность выражают обратным числом, говоря, что только что вычисленная чувствительность равна 1 000 000.

При первой формулировке: чем меньше число, тем выше чувствительность; при второй формулировке: чувствительность тем больше, чем больше число.

Устройство весов

Важнейшее качество весов — чувствительность.

«Верность и чувствительность служат необходимыми качествами весов, употребляемых при анализе» (Менделеев).

Чувствительность, как мы уже видели, связана с той частью весов, которая называется коромыслом. Поэтому коромысло представляет важнейшую составную часть весов. Понятно, что при устройстве весов необходимо обращать внимание в первую очередь на устройство коромысла под углом зрения тех требований, которые предъявляет чувствительность. Однако простое сопоставление требований, которые чувствительность предъявляет к коромыслу как рычагу первого рода, обнаруживает два конкурирующих требования, одновременное удовлетворение которым представляет неразрешимую задачу.

На самом деле, чувствительность обратно пропорциональна весу коромысла. Чем легче коромысло, тем больше чувствительность. Но легким может быть только короткое коромысло.

С другой стороны, из той же формулы для выражения условий чувствительности вытекает, что весы тем чувствительнее, чем они длиннее. Этим объясняется, почему старинные весы, встречающиеся и те-

здесь, обладают длинным коромыслом. Но длинное коромысло легко дает прогиб; прямолинейный рычаг превращается в криволинейный, что связано с понижением чувствительности. Правда, для предупреждения прогибов можно делать коромысло массивным. Но массивность увеличивает вес коромысла, что уменьшает чувствительность.

Нужно также принять во внимание, что в динамическом смысле коромысло представляет собой физический маятник, для которого время колебания увеличивается с длиной.

Замедление темпа взвешивания, обусловливаемое длинным коромыслом, лишний раз ставит под сомнение выгоды, связанные с удлинением коромысла. Вот почему вопрос решается в пользу короткого коромысла, с максимальным уменьшением веса. Последнее достигается приготовлением коромысла из материалов, обладающих невысоким удельным весом (например магния) и, кроме того, устойчивых по отношению к вредно действующим (особенно кислотным) парам химических лабораторий.

Для достижения максимальной легкости коромысло никогда не изготавливают из сплошного бруска, а придают ему форму пластинки с вырезами, рассчитывая, однако, чтобы количество вырезов не понижало сопротивления изгибу.

Из формулы, определяющей условия чувствительности коромысла, видно, что для устойчивости равновесия коромысла необходимо, чтобы центр тяжести коромысла лежал ниже точки опоры, расположенной на оси опоры, каковою служит острое ребро средней призмы. Увеличивая расстояние между ними, мы уменьшаем чувствительность; уменьшение расстояния влечет за собою увеличение чувствительности.

Для регулировки этого расстояния служит небольшой груз в виде гайки, перемещающейся вверх и вниз по стрелке, которая ввинчивается снизу, в центральную часть коромысла. Передвигая гайку вверх, увеличивают чувствительность, но замедляют время колебания; передвигая гайку вниз, достигают противоположного эффекта: уменьшения чувствительности и ускорения времени колебаний коромысла. Не нужно забывать, что погоня за чувствительностью, как это видно из формулы, определяющей чувствительность, может привести к неустойчивости коромысла и даже к его перекидыванию от ничтожного перегруза. В некоторых весах гайка перемещается по стержню, снабженному нарезками, который прикреплен сверху в центральной части коромысла.

Сделать коромысло идеально равноплечим представляет необычайно технические трудности. К тому же для обыкновенной аналитической работы это излишне, так как разноплечестъ коромысла возникает в процессе работы вследствие неизбежных температурных колебаний. Образовавшаяся разноплечестъ обуславливает перевес одного из плечей коромысла. Чтобы регулировать небольшие изменения в весе плечей коромысла, на концах последнего вделаны винтообразные стерженьки, по которым перемещаются небольшие гайки. Приближая гайку в сторону средней призмы, мы, по закону рычага, уменьшаем вес коромысла; передвижение гайки в противоположном направлении увеличивает вес коромысла.

На некоторых весах регулятор веса, в виде одного винтообразного стерженька с подвижной гайкой, прикрепляют под прямым углом,

справа, к тому вертикальному винтообразному стержню, по которому перемещается вверх и вниз регулятор центра тяжести.

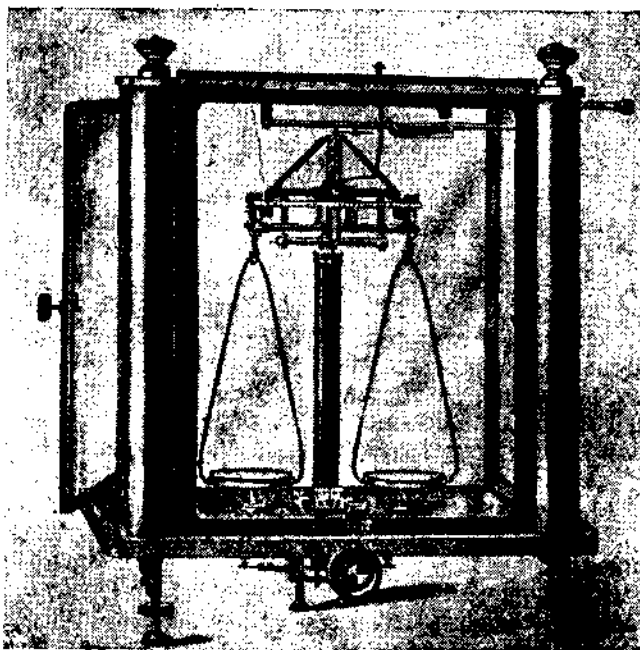
П р и з м ы. Неотъемлемую часть коромысла составляют три призмы, на которых происходит качание коромысла и двух чашек, подвешенных к краям коромысла (фиг. 14 и 15). Острый край призмы, на которую опирается серединою коромысло, обращен вниз, а острые края крайних призм, на которых подвешиваются чашки, обращены вверх. Призмы, углы которых достигают обыкновенно 60° , делаются из закаленной стали или агата. Колебания коромысла происходят на ребре призмы. Чем тоньше ребро, тем меньше трение об опорную площадку, тем чувствительнее качается коромысло. Вот почему ребра призм делаются острыми, как ножи. Насколько тонко острие ребра, видно из того, что, по произведенным измерениям, ширина ребра призмы не превышает $0,00001$ мм, т. е. не превышает величины $0,01$ микрона. Ребра призм опираются на полированные площадки из агата.

Формула, определяющая условия чувствительности, требует, чтобы ребра трех призм лежали в одной плоскости и были вполне параллельными между

собою. При несоблюдении первого условия коромысло превращается в криволинейный рычаг со всеми вытекающими отсюда последствиями. От несоблюдения второго условия могут меняться расстояния точек приложения сил, т. е. точек прикрепления подвесок, поддерживающих чашки весов. Это ведет к неравноплечести, следовательно, к неточности. Чтобы коромысло оставалось практически равноплечим необходимо, чтобы ребра двух крайних призм были на равном расстоянии от ребра средней призмы.

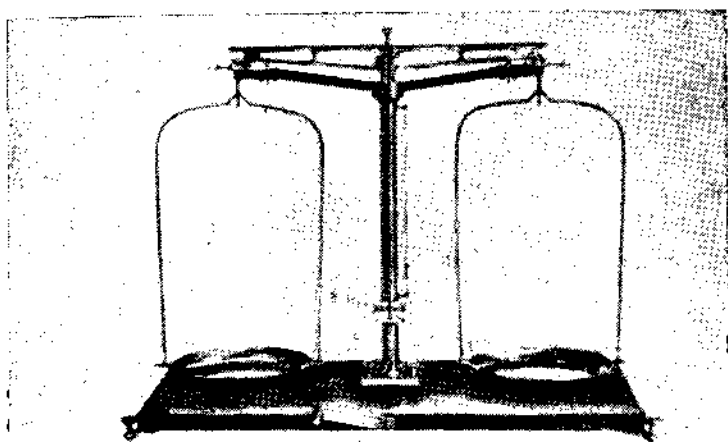
В действительности этого равенства мы не достигаем, так как ребра всех трех призм, как бы они тонки ни были, не представляют линий, а потому во время качания ребра соприкасаются не одними и теми же точками, а различными. Значит и расстояния между соприкасающимися с подставкой точками ребер средней и боковых призм во время процесса взвешивания меняются.

Стрелка и шкала. Выше было сказано, что в центральной части коромысла, снизу, ввинчивается стрелка, по которой, в некоторых весах, перемещается вверх и вниз регулятор центра



Фиг. 14. Аналитические весы.

тяжести. Но та же стрелка служит и указателем величины наклона который делает коромысло с той и другой стороны во время процесса взвешивания.



Фиг. 15. Химико-технические весы.

О величине наклона стрелка дает возможность судить перемещениями своего конца по шкале с нанесенными на нее делениями.

Шкалу готовят из слоновой кости, нанося на нее миллиметровые деления. Не нужно забывать, что конец стрелки при своих колебаниях описывает дугу. Поэтому целесообразнее деления шкалы располагать также по дуге, что и наблюдается у некоторых весов. Но в большинстве случаев готовят прямолинейные шкалы, так как при колебаниях в малых углах длину дуги можно приравнять длине стягивающей ее хорды.

Конец стрелки при своих колебаниях проходит мимо делений, покрывая их, или выше их, касаясь их верхних концов.

Последнее устройство имеет целью избежать параллакса при отсчетах тех положений, которые конец стрелки занимает на шкале.

Отсчет показаний стрелки на шкале производят обычно невооруженным глазом. Но можно пользоваться лупой или микроскопом, с увеличением до 10 раз, благодаря чему можно замечать небольшие колебания коромысла, недоступные невооруженному глазу. Применение оптических приспособлений, значительно увеличивая точность отсчета, хотя не увеличивает чувствительности весов, но дает тот же эффект, как и увеличение чувствительности. А если так, то применение оптических приспособлений может иметь большое практическое значение, прежде всего, в смысле скорости взвешивания. В обыкновенных весах, выдерживающих нагрузку в 500 г, центр тяжести может находиться на расстоянии 0,02 мм, обуславливая тем самым медленные качания. Но скорость качания можно значительно увеличить, если опустить центр тяжести до 2 мм расстояния от ребра призмы.

• Незбежную потерю чувствительности можно целиком компенсировать точностью отсчета, применяя шкалу с мелкими делениями и микроскоп для отсчета. Такая установка имеет и другое практическое значение: нулевая точка остается постоянною; изменение чувствитель-

ности весов от различных причин, в частности от прогиба коромысла во время взвешивания, не имеет практического значения.

Ч а ш к и . На ребра двух крайних призм, прикрепленных к концам коромысла, при помощи специальных подвесок навешиваются чашки для накладки грузов. В подвески вделаны полированные агатовые пластинки, которыми подвески накладываются на острые ребра призм. Вследствие этого во время взвешивания в точках, где давят грузы, происходит весьма малое трение. Самые чашки, круглой формы, делаются из никелированной (золоченой, платинированной) латуни.

В интересах быстроты взвешивания целесообразно на обе чашки помещать совершенно равные по весу, круглые, по размеру чашек, стеклянные пластинки. На последних можно непосредственно взвешивать твердые тела (в виде порошка или кристаллов), не измельчающиеся во время взвешивания на воздухе, не применяя специальных приборов для взвешивания (часовые стекла, бюксы).

С поверхности стеклянных пластинок вещество переносится в посуду, в которой производится исследование. Правда, стекло гигроскопично. Но эта гигроскопичность в одинаковой степени проявляется на обеих пластинках, чем компенсируется ошибка. Между тем применение стеклянных пластинок, по крайней мере, в два раза ускоряет взвешивание. *На металлические же пластинки нельзя помещать непосредственно взвешиваемого вещества.*

О п о р н а я к о л о н к а и о т в е с . На основной доске весов из полированного мрамора или стекла прочно поставлена колонка цилиндрической или слегка конической формы. В верхнем сечении колонки, перпендикулярно к ее оси, вделана хорошо отполированная агатовая пластинка. На эту пластинку, во время взвешивания, опирается острым ребром средней призмы коромысло с подвешенными к его концам чашками. Чем острее ребро призмы, чем более полирована 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, становятся мало чувствительными. Особенно быстро происходит изнашивание ребра призмы, если на чашки весов накладывают груз в то время, когда ребро призмы лежит на площадке.

Вверху к карнизу колонки на шелковой нитке прикреплен отвес, который служит для установки весов в горизонтальном положении. В более редких случаях вместо отвеса снабжают весы спиртовым уровнем, помещая его на основной доске весов.

А р р е т и р . Чтобы предупредить бесполезное изнашивание трущихся частей весов в то время, когда взвешивания не производят, весы снабжены особым вилкообразным приспособлением, которое скрыто в колонке и называется арретиром.

Последний, благодаря простому механизму, можно приподнимать и спускать при помощи головки, в виде диска выступающей спереди или сбоку (слева) весов. Приподнятый арретир своей вилкой приподнимает коромысло вместе с призмой кверху, над пластинкой. В это время коромысло не может качаться и, очевидно, в это время мы, не опасаясь за целостность весов, можем накладывать на чашки груз. При

опущенном арретире ребро призмы ложится на полированную пластинку, и коромысло получает возможность колебаться.

В лучших весах существует двойной арретир, приподнимающий не только среднюю призму, но и подвески весов над ребрами крайних призм, предохраняя и их от затупления.

При опускании арретира ребро средней призмы ударяется о подставку. Быстрое опускание коромысла обуславливает сильные толчки ребра призмы о подставку, вследствие чего нарушается полировка подставки и притупляется ребро призмы. Чувствительность весов понижается. Вот почему нужно весьма медленно и осторожно опускать арретир до того момента, пока ребро призмы не ляжет на подставку. При массовой работе (в студенческих и заводских лабораториях) весы выходят из строя вследствие понижения чувствительности главным образом из-за неосторожного опускания арретира.

Ш к а ф ч и к . Аналитические весы должны сохраняться в шкафчике со стеклянными дверками и стенками. Основанием для шкафчика служит упомянутая выше мраморная или стеклянная доска, в середине которой укреплена колонка. Шкафчик предохраняет ответственные части весов от вредного действия лабораторных паров, от пыли, от воздушных течений и дыхания взвешивающего лица. Шкафчик открывается только во время накладывания груза и разновесок на чашки. В остальное время шкафчик должен быть закрыт. Недопустимо после взвешивания оставлять ящик весов открытым.

Разновес

Взвешивание есть определение веса массы тела или количества вещества в нем путем сравнения с весом тела, масса которого равна единице.

За единицу массы принимают 0,001 массы цилиндра, названного килограммом, хранящегося в Париже (в Государственном архиве) и равного весу 1,00003 см³ чистой воды при 4°С.

Вес есть давление на подставку, следовательно сила, а потому вес тела, представляющий массу в граммах, умноженную на ускорение, должен выражаться в динах. Поскольку веса пропорциональны массам, говорят о граммах веса.

Эталонами массы нужно считать гири, а не разновески. Но если говорят о граммах веса, то условно разновесками можно назвать эталоны массы, следовательно, и грамм. Такая условность оправдывается тем, что масса одного и того же тела, определенная химическими весами, одинакова во всех пунктах земного шара, следовательно, не зависит от силы тяжести¹. Поэтому эталоны массы ниже будут называться разновесками. Набор разновесок, необходимых и достаточных для химикоаналитических работ, называемый разновесом, содержит в себе серию разновесок от 0,01 г (иногда от 1 мг) до 100 г. Разновески помещаются в ящике, обитом бархатом. Для каждой разновески имеется отдельное гнездо.

Начиная от одного грамма и до ста разновески изготавливаются из хорошо позолоченной или платинированной вальцованной латуни

¹ Если пользоваться чувствительными пружинными весами, то при помощи их можно было бы доказать, что масса одного и того же тела в различных точках земной поверхности имеет различный вес. Опыт Жолли показывает, что вес какого-нибудь тела в верхнем этаже башни больше, чем в нижнем.

Мелкие разновески (дробные части грамма) делаются или из платины, в виде четырехугольных пластинок с загнутым вверх правым углом; или из алюминия, в виде вогнутых пластинок (с четырьмя приподнятыми углами), а также в виде плоской спирали, согнутой из проволоки.

Особо точные (стандартные) разновески, начиная с одного грамма и выше, изготавливаются из горного хрусталя. Последний высоко ценится благодаря своей твердости, противодействующей быстрому изнашиванию разновесок, и исключительной стойкости по отношению ко всем вредно действующим на обычные разновески парам лабораторной атмосферы.

При пользовании разновесками нужно иметь в виду следующее.

В ящике имеются разновески таких наименований: 100 г, 50 г, 20 г, две разновески по 10 г; по одной разновеске в 5 и 2 г; три разновески по 1 г; мелкие разновески: 0,5, 0,2 г; две по 0,1 г; 0,05 г; 0,02 г; две по 0,01 г (фиг. 16 и 17).

Разновески одинакового наименования (по 1 г или по 0,01 г), вследствие различной изношенности, вообще говоря, не бывают равными. Поэтому, если для взвешивания тигля мы 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 применять 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 штрихами (или вдавливанием).

Для определения весьма малого веса, меньше 10 мг, вместо утомительного пользования мелкими разновесками, меньшими 0,01 г, предпочитают применять рейтер (гусар, наездник), который обычно лежит в ящике разновесок в отдельном гнезде.

Рейтер (фиг. 18) представляет чаще всего алюминиевую (или платиновую) проволоку, весящую 0,01 г и скрученную в середине в колечко. Недалеко от него проволока сгибается с двух сторон почти под прямым углом в одной плоскости с колечком. Получается фигура на двух ножках. Таким образом, эта разновеска приспособлена к насаживанию ее верхом на коромысло, разделенное на деления.

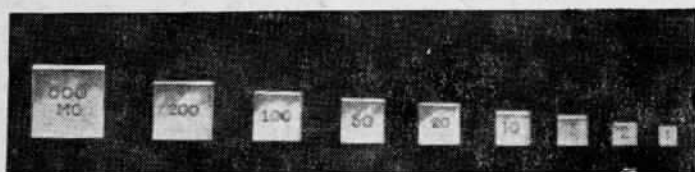
Каждая половина коромысла разделена на десять крупных делений, а каждые из последних — на десять более мелких делений. Счет делений происходит от нуля до десяти, от центра коромысла к краям.

Крупные деления отвечают миллиграммам, а мелкие — десятым миллиграмма. Это значит, что рейтер, помещенный на нулевой черте,



Фиг. 16.

весит нуль; помещенный на пятом делении, весит 5 мг, а положение его на шестом мелком делении после девятого крупного деления равносильно помещению на соответствующую чашку весов 9,6 мг.



Фиг. 17.



Фиг. 18.
Рейтер

Это объясняется тем, что по закону рычага, груз, перемещаемый по длине плеча, весит различно, точнее говоря, уравнивает на другом плече различный вес в зависимости от расстояния от точки опоры. Вес рейтера прямо пропорционален длине плеча, которая отмечает расстояние от нуля (точки опоры) до деления, занимаемого рейтером. Поэтому, рейтер, помещенный на пятом делении, т. е. на половине длины плеча, весит половину своего веса, 5 мг; перемещенный на всю длину плеча, т. е. на десятое деление, весит 10 мг. Таким образом, число целых миллиграммов и соответствующих долей миллиграмма отсчитывают непосредственно по делениям, имеющимся на коромысле (или на специальной линейке, прикрепленной параллельно коромыслу).

Такое удобство пользования рейтером служит причиной того, что разновесками меньше десяти миллиграммов на практике обычно совсем не пользуются.

Перемещение рейтера производят посредством отдельного приспособления, имеющегося в весах над коромыслом и снабженного на конце крючком, на котором обычно висит рейтер.

Но пользуясь рейтером, нужно иметь в виду, что идеально точно мы не можем положить рейтер на то или другое деление. Это зависит от того, что рейтер неровно садится на коромысло, перевешивается в ту или другую сторону. 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 десятими долями крупных делений коромысла. Разновески, в состав которых нужно включить и рейтер, служат эталонами массы, значит, и эталонами пропорционального ей веса.

Отсюда понятно, что всякая неточность в величине массы разновесок, неточность в величине их веса, порождает неточность в весе тел, взвешиваемых посредством разновесок, значит, искажает действительные величины процентного содержания составных частей вещества.

Такое значение точности веса разновесок диктует исключительно бережное и осторожное обращение с разновесками, предупреждающее всякое изменение веса разновесок как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения.

Разновески увеличивают свой вес от прикосновения пальцев. Самые чистые пальцы содержат на поверхности кожи жир и различные

продукты жизнедеятельности клеток кожи. Наслоения на коже переходят на разновески, увеличивая их вес. Поэтому перемещение пальцами точных аналитических разновесок из ящика на чашку весов (и обратно) и получение точных результатов от взвешивания находится в кричащем противоречии друг с другом. Прикасаться к разновескам и перемещать их из одного места в другое можно только при помощи пинцета, который, входя в состав разновеса, находится в ящике.

Вес разновесок увеличивается от наслоения пыли и действия лабораторных паров и газов, которые могут входить в химическое взаимодействие с разновесками. Чтобы защитить разновески от пыли, паров и газов, необходимо держать их все время закрытыми, открывая их только во время перемещения разновесок из ящика на чашку весов и обратно.

Во время наблюдения за колебаниями стрелки, для определения точки равновесия, разновески также должны быть закрыты.

Разновески уменьшают свой вес, изнашиваются от постоянного прикосновения к ним пинцетом. Особенно быстро изнашиваются мелкие разновески (алюминиевые или платиновые) от неумеренно энергичных деформаций (загибание углов, свертывание в цилиндр и т. д.) с целью придать разновескам вид, удобный для захватывания пинцетом. Брать разновески пинцетом нужно без особенного нажима, с тем минимальным усилием, которое необходимо, чтобы разновеска не выпала из пинцета.

При весьма бережном обращении с разновесками убыль в весе хотя и происходит, но весьма медленно и перевешивается теми изменениями в весе, которые производят агенты, увеличивающие вес. В результате действия различных агентов, масса обычных латунных разновесок, имеющих винченные головки, в течение ряда лет увеличивается. Это увеличение происходит даже в тех случаях, когда внешние признаки изменения разновесок отсутствуют.

Приводимая ниже таблица дает представление о величинах тех изменений, которые испытывают разновески в течение ряда лет.

Наименование	Граммы	400	50	20	10	5	2	1
Прибыль массы за 6 лет	Милли-граммы	1,7	1,2	0,8	0,7	0,6	0,8	0,3
Прибыль массы за 14 лет	»	3,3	3,9	1,8	2,5	0,8	0,3	1,1

Разновески могут изменяться в своем весе даже и тогда, когда пахотятся без употребления и тщательно сберегаются.

О величине таких изменений говорит ниже приводимая табличка.

Наименование	Граммы	400	50	20	10	5	2	1
Прибыль массы за 5 месяцев	Милли-граммы	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Прибыль массы за 1 год	»	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0

При обыкновенной же аналитической работе в лабораториях вузов и втузов, а также при массовом анализе в заводских лабораториях изменения в весе разновесок с течением времени бывают настолько значительны, что результаты, получаемые при помощи таких

разновесок, не могут пользоваться доверием. Поэтому рабочие разновески должны подвергаться периодической проверке точности их веса.

Проверка и калибровка разновесок

«Разновес составляет главнейшую и важнейшую принадлежность точных весов, назначаемых для точных работ. Они должны быть проверены со всей тщательностью» (Менделеев).

Периодической проверке должны подвергаться не только рабочие разновески для выявления изменений, какие могли произойти в них в процессе работы при пользовании ими, но и новые разновески необходимо также исследовать на точность веса каждой из них, чтобы застраховать себя от случайностей. Точность веса разновесок должна быть проверена в той степени, какой она нужна для решения основной задачи количественного анализа — определения процентного содержания составных частей исследуемого вещества. Для решения такой задачи нет необходимости знать абсолютный вес вещества, а достаточно знать относительный вес, отношения, в которых находятся взвешиваемые вещества. Если бы все разновески оказались большими или меньшими действительного веса в n раз, то от этого результат анализа не изменился бы. На самом деле, если в двух граммах известняка мы нашли 1,08 г окиси кальция, то процентное содержание

последней $C = \frac{100 \cdot 1,08}{2} = 54\%$. Но если мы произведем анализ того же известняка при помощи разновесок, вес которых в n раз больше или меньше соответствующих разновесок, которые мы применили при первом анализе, то $C = 100 \frac{1,08 \cdot n}{2 \cdot n} = 54\%$. А если так, то аналитику

важно знать не абсолютный вес разновесок, а отношение, в котором находятся их веса. Сказанным определяется способ проверки, сущность которого заключается в следующем. Самую малую разновеску условно считают правильной. По понятным причинам, целесообразнее всего за такую разновеску принять рейтер, который весит 0,01 г; тогда положение его на любом крупном делении коромысла будет означать точно целые миллиграммы. Взвешивая по методу качания, мы сличаем с весом рейтера вес каждой из двух разновесок по 0,01 г. Каждая из разновесок может оказаться равной, большей или меньшей. В случае разницы соответствующий вес прибавляем к весу данной разновески или отнимаем его. После этого найденный (по отношению к рейтеру, условно принятому за эталон) вес двух разновесок по 0,01 г, тем же методом качаний, сравниваем с весом одной разновески в 0,02 г. Если будет найдена разница в весе, делаем поправку на него, прибавляя к весу разновески в 0,02 г или отнимая от него вес, составляющий разницу.

Таким образом, сопоставляя найденный относительный (по отношению к рейтеру) вес мелких разновесок с весом более крупных разновесок, мы, в конце концов, найдем поправки для всех разновесок нашего разновеса.

Весьма небольшая разница в весе, которая должна составить поправочный вес для каждой разновески, находится взвешиванием по методу колебаний. Метод колебаний дает возможность небольшую

разницу в весе вычислять на основании разницы в делениях между двумя положениями равновесия: деля разницу между предшествующим и последующим положением равновесия на чувствительность весов при данной нагрузке, находят вес.

Отсюда видно, что для проверки веса разновесок сначала нужно изучить способы взвешивания по методу замещения и по методу колебаний.

Теперь познакомимся с ходом проверки веса разновесок на нескольких примерах. Предварительно необходимо запастись другим разновесом, разновески которого послужат самой лучшей тарой для соответствующих разновесок проверяемого разновеса. На левую чашку весов кладем рейтер, вес которого условно принимаем точно за 0,01 г, а на правую чашку весов кладем из другого разновеса, в качестве тары, разновеску в 0,01 г. Опускаем арретир, считываем колебания и определяем положение равновесия. Допустим, что последнее равно 10,10 делений. Снимаем рейтер, кладем на его место из нашего разновеса разновеску в 0,01 г и снова находим положение равновесия. Допустим, второе положение равновесия оказалось равным 10,15 делений. Если принять чувствительность весов при данной нагрузке равной 2,5 делений, то $[10,15 - 10,10] : 2,5$ даст нам разницу в весе, равную 0,02 мг. Наша разновеска оказалась тяжелее рейтера на 0,00002 г, а потому ее исправленный вес будет равен 0,01002 г. Теперь снимаем разновеску, на ее место снова кладем рейтер и определяем положение равновесия. Вторично находим 10,10. Это указывает на то, что работа идет правильно.

После этого рейтер заменяют второй разновеской в 0,01 г. Чтобы отличить ее от первой, загибают у нее кверху второй угол. Положение равновесия оказалось равным 10,10 делений. Значит, вторая разновеска в 0,01 г оказалась равной точно 0,01000 г. Чтобы проверить разновеску в 0,02 г, кладут на левую чашку весов две проверенные разновески: 0,01002 г и 0,01000 г. Суммарный вес на левой чашке весов теперь равен 0,02002 г. На правую чашку весов кладут, в виде тары, разновеску в 0,02 г из другого разновеса. Допустим, теперь положение равновесия равно 10,05.

Снимаем две проверенные разновески, а на их место кладем еще не проверенную разновеску в 0,02 г. Допустим, теперь положение равновесия оказалось соответствующим 9,95 делений. Значит, вес проверенных двух разновесок оказался больше, чем вес разновески в 0,02 г на $[10,05 - 9,95] : 2,5$, т.е. на 0,04 мг.

Таким образом, действительный вес разновески в 0,02 г оказался равным $(0,01000 \text{ г} + 0,01002 \text{ г}) - 0,00004 \text{ г} = 0,01998 \text{ г}$. Для проверки веса разновески в 0,05 г кладем на правую чашку, в качестве тары, 0,05 г из другого разновеса, а на левую чашку все проверенные разновески: 0,01000 г (рейтер) + 0,01002 г + 0,01000 г + 0,01998 г = 0,05000 г. Допустим, число делений, которое отвечает состоянию равновесия, равно 9,9.

Теперь все мелкие разновески заменяем одной разновеской из нашего набора весом в 0,05 г. Пусть число делений, которое отвечает состоянию равновесия, оказалось равным 10,15. Подсчет, аналогичный вышеприведенному, приводит к заключению, что вес проверяемой разновески в 0,05 г оказался больше суммарного веса всех проверенных разновесок на 0,00006 г. Следовательно, относительный вес проверяемой разновески равен 0,05006 г.

Таблица 1

Вес, указанный на разновесках	0,01'	0,01"	0,02	0,05	0,1'	0,1"	0,2	0,5
Вес с поправкой	0,01 002	0,01 000	0,01 988	0,05 004	0,10 006	0,10 002	0,20 000	0,50 008

Таблица 2

Вес, указанный на разновесках	1'	1"	1'''	2	5	10'	10"	20	50
Вес с поправкой	1,00 006	1,00 006	1,00010	2,00020	5,00010	10,00030	10,00020	20,00000	49,99965

Точно таким же образом проверяют вес и остальных большего веса разновесок: на правую чашку весов кладут из другого разновеса разновеску, играющую роль тары и по весу равной весу проверяемой разновески. На левую чашку кладут все проверенные разновески, которые по суммарному весу, обозначенному на разновеске, равны весу проверяемой разновески. Находят число делений, отвечающее состоянию равновесия. Заменяют проверенные разновески одной непроверенной и снова находят состояние равновесия. Разницу в делениях, отвечающих двум последовательным положениям равновесия, делят на чувствительность, которая соответствует данной нагрузке.¹ Найденный вес и составляет поправку, на которую нужно увеличить или уменьшить вес проверяемой разновески в зависимости от того, положительная или отрицательная разница получается от сравнения последующего и предшествующего положений разновески. Не нужно при этом забывать ставить различные знаки на разновесках одинакового названия: загибая другой угол (у второй разновески в 0,1 г) или делая одно или несколько вдавливания острием на разновесках в один или 10 г.

Результаты проверки целесообразно сопоставить в двух табличках, подобных тем, какие приводятся ниже (табл. 1 и 2).

Приведенные в двух табличках веса поправок означают относительные веса, именно вес каждой разновески по отношению к весу рейтера, вес которого условно принят точно за 0,01 г.

Такие разновески вполне пригодны почти для всех аналитических работ. Но когда требуется переходить от веса к объему и обратно, т. е. когда приходится судить об объеме жидкости или газа на основании удельного веса, паходимого по таблицам, и на основании веса, определяемого взве-

¹ Чувствительность зависит от нагрузки. Поэтому перед проверкой разновесок нужно определить чувствительность для нагрузок в 1, 10, 20, 30, 40 и 50 г.

шиванием при помощи наших разновесок, тогда нужны разновески с абсолютным весом. Для получения разновесок с абсолютным весом необходимо иметь хотя бы одну стандартную разновеску, обладающую абсолютным весом. Но особенно легко идет проверка разновесок, если имеют две стандартных разновески: в 1 г и 0,01 г.

Представим себе, что мы имеем в распоряжении рейтер, вес которого действительно равняется 0,01000 г. Представим себе, что найденные при помощи рейтера поправки оказались тождественными с поправками, которые приведены в таблице для мелких разновесок. Но теперь веса с поправкой будут означать уже не относительные, а абсолютные веса.

Пользуясь точной разновеской в один грамм, можно проверить все крупные разновески. Представим себе для простоты рассуждения, что веса с поправкой оказались тождественными с теми, которые приведены в таблице для крупных разновесок. Но теперь это будут не относительные, а абсолютные веса.

Веса с поправкой для мелких разновесок в сумме равны 1,00020 г, т. е. на 0,2 мг больше одного грамма. Если сравнить путем взвешивания точную разновеску в один грамм и точный суммарный вес всех мелких разновесок, то разница между двумя положениями равновесия должна быть равна 0,5 делений, так как такая разница отвечает 0,2 мг. Такое сходство служило бы гарантией правильной работы.

Каждой лаборатории целесообразно иметь стандартный рейтер и стандартную однограммовую разновеску, но употреблять их не для рядового взвешивания, а для проверки разновесок.

Значительно труднее производить калибровку разновесок. Под калибровкой разумеется получение разновесок, точный вес которых тождествен с весом, указанным на разновесках. Иначе говоря, под калибровкой разумеется получение разновесок, обладающих точным весом, но без поправок. Легче всего производить калибровку путем сравнения с соответствующими разновесками стандартного разновеса, подгоняя вес каждой разновески под соответствующий вес стандартных разновесок. Для этой цели у крупных разновесок отвинчивают головки и подпиливают их стерженек снизу (если разновеска оказалась тяжелее стандартной) или в пустое пространство (под стерженьком) кладут мельчайшие песчинки (если разновеска оказалась легче стандартной) до тех пор, пока вес калибруемой разновески точно не сравнится со стандартной разновеской. Перед окончательным взвешиванием необходимо хорошо вытереть разновеску мягкой бумагой, не оставляющей после себя волокон на поверхности, которую вытирают, обмыть спиртом и высушить. После этого оставляют разновеску на чашке весов 10—15 минут, пока она не примет температуры воздуха в весовом ящике.

Калибровку мелких разновесок производят двояко. Если калибруемая разновеска тяжелее, то путем подпиливания приравнивают ее вес к весу стандартной разновески. Если же разновеска легче, то выбирают разновеску одинакового названия из других разновесок и подпиливанием подгоняют ее вес к весу стандартной разновески. Если других разновесок в запасе нет, то вырезают из платиновой или алюминиевой жести соответствующую пластинку несколько большего веса, загибают угол и также подгоняют ее вес. Перед окончательным

взвешиванием также нужно оберечь, обмыть спиртом, высушить и выждать 5—10 минут.

Таким образом, калиброванные разновески необходимо сохранять особенно тщательно и применять для калибровки или проверки.

Взвешивание по методу качаний

(Относительное взвешивание)

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 есть разница между вторым и первым положением стрелки. В виду этого при взвешивании на аналитических весах существует новый момент, имеющий целью перечислить разницу в делениях на вес. Этот вес обычно выражается в десятых долях миллиграмма.

Таким образом, существенным элементом взвешивания является точный отсчет колебаний стрелки, необходимый для нахождения равновесия свободных и нагруженных весов и для выражения в весовых единицах (обычно в долях миллиграмма) разницы между двумя найденными состояниями равновесия, выраженными в делениях шкалы.

Для точного отсчета колебаний стрелки внизу колонки прикрепленна шкала с нанесенными на ней двадцатью делениями². 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, отсчитывается легко, 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 этом всегда в одном и том же пункте относительно весов. Это видно

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

² Целесообразно крайнее левое деление шкалы считать нулевым, среднее — десятым, а крайнее правое — двадцатым. Этим избегают применения при вычислениях положительных и отрицательных величин, которые неизбежны, если принять среднее деление за нулевое.

хотя бы из того, что, если рассматривать неподвижно стрелку 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 наклоняет 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 доотказа. 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 на аналитических весах. Последнее 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, при чем 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), при чем 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.) 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	
	12,1	
8,0	12,2	$e_1 = \frac{8 + 12,2}{2} = 10,1.$

Вторая база. Определение нулевой точки нагруженных весов.

Если вес взвешиваемого предмета (например часового стекла) нам неизвестен, то нужно определить его приблизительный вес на весах технических, что происходит значительно быстрее, чем на весах аналитических.

Допустим, что 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.

Для миллиграммовых нагрузок служит рейтер, или гусар.

Допустим, положив рейтер на четвертое деление и опустив 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 $8 + 0,1 + 0,05 + 0,01 + 0,004$ (рейтер) = 8,1640 г.

Но обычно e_2 не совпадает с e_1 , при чем e_2 может быть или больше или меньше e_1 , что видно из нижеприводимых двух вариантов записей:

Первый вариант	Слева	Справа
----------------	-------	--------

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

Второй вариант	Слева	Справа
----------------	-------	--------

		13,8	
	9,3	13,6	$e_2 = \frac{9,3 + 13,7}{2} = 11,5.$
		13,7	

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 перечислить на десятые доли миллиграмма.

Но в первом варианте e_2 меньше e_1 , а потому разница $e_1 - e_2$ 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 отвечают $-0,5$ 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 1 мг, 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 1 мг.

Число делений, на которое изменяется положение равновесия при изменении нагрузки в 1 мг, называется чувствительностью весов.

Чем чувствительнее весы, тем на большее число делений отклоняется стрелка от предшествующего положения равновесия при нагрузке в 1 мг.

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 1 мг; спрашивается, скольким миллиграммам отвечает $-0,5$ (или $2,1$) делений?

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

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

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 $e_2 - e_1$ делим на чувствительность.

Спрашивается, в какую сторону нужно передвигать рейтер, чтобы изменить нагрузку в 1 мг?

По существу можно передвигать и вправо, и влево, но практически выгоднее передвигать в ту сторону, чтобы новое положение равновесия стрелки сдвигалось к центру. 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 левое 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 ко-

торую смещено положение равновесия относительно среднего (десятого) деления шкалы.

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

Согласно первому варианту $e_1 = 8,9$. 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:

$$\begin{array}{ccc} 10,5 & \frac{12,6}{12,4} & e_2 = \frac{10,5 + 12,5}{2} = 11,5 \quad R=4. \\ & 12,5 & \end{array}$$

Отсюда чувствительность $a = e_2 - e_1 = 11,5 - 8,9 = 2,6$.

Далее находим:

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

(в круглых числах).

Таким образом, точный вес часового стекла будет равен:

$$8,1640 - 0,0002 = 8,1638 \text{ г.}$$

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

$$\begin{array}{ccc} 6,9 & 10,9 & \\ \frac{6,8}{6,9} & e_2 = \frac{6,9 + 10,9}{2} = 8,9 & \end{array}$$

$$a = e_2 - e_1 = 11,5 - 8,9 = 2,6$$

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

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 $e_2 - e_1$; в случае же второго варианта — как разность $e_2 - e_1$. 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 миллиграмма к общему весу, во втором случае — отнимаем.

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

$$\begin{array}{rcl}
 e_1 = 9,4 & e_2 = 8,9 & e_3 = 11,5 \\
 \begin{array}{r} 7,1 \\ 7,3 \\ \hline 7,2 \end{array} \begin{array}{l} 11,6 \\ \\ \end{array} & \begin{array}{r} 11,3 \\ 11,1 \\ \hline 11,2 \end{array} & \begin{array}{r} 12,6 \\ 12,4 \\ \hline 12,5 \end{array} \\
 6,5 & 10,5 &
 \end{array}$$

$$(7,2 + 11,6) : 2 = 9,4 \quad (6,5 + 11,2) : 2 = 8,9 \quad (10,5 + 12,5) : 2 = 11,5$$

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

$$x = \frac{e_2 - e_1}{a} = \frac{-0,5}{2,6} = -0,2$$

$$\begin{array}{r}
 8,1640 \text{ г} \\
 - \quad 2 \\
 \hline
 8,1638 \text{ г}
 \end{array}$$

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.

Абсолютное взвешивание

При обычных аналитических работах аналитик сравнивает массы, а потому его вполне удовлетворяет относительное взвешивание, которое он производит, взвешивая на одном и том же плече одних и тех же весов при помощи одних и тех же разновесок. Но в ряде случаев требуется производить абсолютное взвешивание: когда по массе и удельному весу судят об объемах жидкостей и газов; когда калибруют посуду и готовят титрованные растворы; когда требуется определить отношение массы к силам электрического тока (при электрометрических измерениях).

Абсолютное взвешивание сводится к исключению неравноплечести, которое достигается взвешиванием по трем способам: по способу двойного взвешивания (Гаусса), по способу тарирования (Борда), по способу тарирования по постоянной tare (Менделеева).

1. С п о с о б д в о й н о г о в з в е ш и в а н и я (Гаусса). Сущность способа заключается в том, что данное тело сначала взвешивают на левой чашке весов, а затем на правой и находят среднее из двух весов. Каким образом при таком способе взвешивания исключается разноплечест, видно из следующего рассуждения.

Если абсолютный вес тела обозначим через P , левое плечо — через L , правое плечо — через R , вес тела на левой чашке обозначим через p_1 , а на правой чашке через p_2 , то в случае равновесия статические моменты должны быть равными, т. е.:

$$PL = Rp_1;$$

$$PR = Lp_2.$$

Перемножив эти уравнения, получим:

$$P^2 RL = RL p_1 p_2.$$

Отсюда

$$P = \sqrt{p_1 p_2}.$$

Но вместо среднего геометрического можно взять среднее арифметическое:

$$P = \frac{p_1 + p_2}{2}.$$

Правильность последнего допущения видна из следующего хода рассуждения.

Допустим, что вследствие неравновесности груз P изменился (на одной чашке — в сторону увеличения, а на другой — в сторону уменьшения) на некоторую весьма малую величину δ , которая даже в плохих весах не превышает тысячной доли веса, т. е. $P/1000$. Тогда на одной чашке весов $p_1 = P + \delta$, а на другой — $p_2 = P - \delta$.

Сложив два последние равенства, получим: $p_1 + p_2 = 2P$, или

$$P = \frac{p_1 + p_2}{2}.$$

С другой стороны, мы должны допустить, что¹

$$\sqrt{p_1 p_2} = \sqrt{P^2 - \delta^2} = P \sqrt{1 - \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{P^2}} = P \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{P^2} \right).$$

Но при допущенном значении δ имеем:

$$\begin{aligned} P \left[1 - \frac{1}{2} \frac{(P/1000)^2}{P^2} \right] &= P \left(1 - \frac{1}{2} \frac{P^2}{P^2 1000000} \right) = \\ &= P \left(1 - \frac{1}{2000000} \right). \end{aligned}$$

Выражение в скобках смело можно приравнять единице, так как тем самым допускаем ошибку на неощутимо малую величину, равную двухмиллионной доле единицы. Итак,

$$P = \sqrt{p_1 p_2},$$

с другой стороны,

$$P = \frac{p_1 + p_2}{2}.$$

Способ двойного взвешивания даст возможность вычислить отношение плеч коромысла. Для этого исходим из двух написанных выше уравнений:

$$PL = R p_1,$$

$$L p_2 = P R.$$

Перемножая левые и правые части уравнения, получим:

$$PL^2 p_2 = PR^2 p_1.$$

¹ Последнее выражение выводится из предшествующего на основании правила приближенного вычисления: Кольрауш, loco citato, 28 стр.

Отсюда

$$\frac{R}{L} = \sqrt{\frac{p_2}{p_1}}$$

Но p_2 уравнивает истинный груз P , который находится на левой чашке весов, плюс некоторый перегруз l ; p_1 уравнивает истинный груз P , находящийся на правой чашке весов, плюс некоторый перегруз r .

Значит,

$$p_2 = P + l, \quad \text{а} \quad p_1 = P + r.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{R}{L} &= \sqrt{\frac{P+l}{P+r}} = \sqrt{\frac{1 + \frac{l}{P}}{1 + \frac{r}{P}}} \\ &= 1 + \left[\frac{1}{2} \frac{l}{P} - \frac{1}{2} \frac{r}{P} \right] = 1 + \frac{l-r}{2P}. \end{aligned}$$

Окончательно выводим, что при данных условиях отношение плеч коромысла

$$\frac{R}{L} = 1 + \frac{l-r}{2P}.$$

П р и м е р. Истинный вес тела P . На левой чашке весов оно весит больше, уравниваясь грузом $p_2 = 50,00215$; на правой чашке весов груз тела оказался $p_1 = 49,99660$.

Значит,

$$P = \frac{50,00215 + 49,99660}{2} = 49,99938.$$

Отсюда можно вывести длину плеч.

На основании предыдущих рассуждений имеем:

$$l = p_2 - P = 50,00215 - 49,99938 = 0,00277;$$

$$r = p_1 - P = 49,99660 - 49,99938 = -0,00278.$$

Следовательно, $l - r = 0,00277 - (-0,00278) = 0,00555$. Так как на обеих чашках лежит по 50 г, то $2P = 100$ г. Таким образом, мы получили все данные для определения длины плеч:

$$\frac{R}{L} = 1 + \frac{l-r}{2P} = 1 + \frac{0,00555}{100} = 1,0000555.$$

II. Способ тарирования (Борда). По способу Борда взвешиваемое тело тарируется на другой чашке весов какою-нибудь тарой (лучше всего разновесками из другого разновеса, дробью и т.д.).

Если обозначим вес тары, лежащей на правой чашке, через T , правое плечо — через R , левое плечо — через L , первый вес тела, уравновешенный тарой, — через p_1 , а второй вес — через p_2 , то мы можем написать ряд таких уравнений:

$$p_1 L = T R,$$

$$p_2 L = T R.$$

Отсюда, $p_1 L = p_2 L$, или $p_1 = p_2$.

Как видно, и при данном способе влияние разноплечести устранено.

III. Способ Менделеева. Способ Менделеева представляет собою взвешивание при помощи тары, но, в отличие от способа Бордэ, способ Менделеева предполагает тару величиной постоянной. Это значит, что при взвешивании различных по весу тел чувствительность и точность остаются постоянными.

Операции взвешивания производятся следующим образом. На правую чашку весов помещают тару по величине близкой максимальной нагрузке весов и уравнивают ее разновесками, помещаемыми на левую чашку весов. Замечают положение равновесия. Теперь снимают с левой чашки весов такое количество разновесок, какое по суммарному весу равно предполагаемому весу взвешиваемого тела. Окончательно уравнивают, доводя до прежнего равновесия, регулируя количество разновесок на левой чашке весов.

Сумма снятых с чашки разновесок и даст вес тела.

Приведение веса к пустоте

Известно, что и взвешиваемые тела и разновески, посредством которых тела взвешивают, теряют часть своего веса, равную весу вытесненного воздуха. Чем больше объем, при одном и том же весе, тем больший вес воздуха вытесняется телом. Так как и взвешиваемое тело и разновески, вообще говоря, различаются по объему, то вес взвешиваемого тела получается неточный. Чем больше разница в объемах взвешиваемого тела и разновесок, тем больше получаемая при взвешивании неточность.

Чтобы устранить такую неточность взвешивания, необходимо уметь вычислять поправки на взвешивание в воздухе, или, выражаясь иначе, привести вес тела к пустоте.

Назовем через P кажущийся вес тела в воздухе, через S его плотность; через p вес разновесок, а через σ их плотность; плотность воздуха обозначим через λ .

При сделанных обозначениях объем тела $V = \frac{P}{S}$, а объем разновесок $v = \frac{p}{\sigma}$. Потеря в весе равна весу вытесненного в объеме тела

воздуха. Отсюда вес воздуха, вытесненного телом, равен $V\lambda$, а вес воздуха, вытесненного разновесками, равен $v\lambda$. Но $V\lambda$ и $v\lambda$ представляют потери веса в воздухе. Вычтя потери, получим истинные веса тела и разновесок.

Отсюда, в состоянии равновесия будем иметь:

$$P - V\lambda = p - v\lambda.$$

Так как

$$V = \frac{P}{S}, \text{ а } v = \frac{p}{\sigma}, \text{ то } P - \frac{P\lambda}{S} = p - \frac{p\lambda}{\sigma}.$$

Следовательно,

$$P = p + \frac{P\lambda}{S} - \frac{p\lambda}{\sigma}.$$

Так как P и p весьма близки, то без ощутимой погрешности мы можем принять P за p . В таком случае

$$P = p + p \frac{\lambda}{S} - p \frac{\lambda}{\sigma} = p \left(1 + \frac{\lambda}{S} - \frac{\lambda}{\sigma} \right).$$

Если мы взвесим тело из того же материала, как и разновески, то

$$P = p \left(1 + \frac{0,0012}{\sigma} - \frac{0,0012}{\sigma} \right) = p.$$

Таким образом, поправка оказывается излишней, когда удельный вес взвешиваемого тела и материала разновесок одинаков.

В случае воды $S = 1$, а для латунных разновесок $\sigma = 8,4$.

Тогда
$$P = p \left(1 + \frac{0,0012}{1} - \frac{0,0012}{8,4} \right) = p + p \cdot 0,00106.$$

Таким образом, при взвешивании воды поправка составляет 1,06 мг на каждый грамм воды. Для килограмма воды поправка равна 1,06 г. Взвешивая в воздухе килограмм воды, мы в действительности отвечаем 1001,06 г. Чтобы получить точный вес воды, сначала уравновешивают сосуд тарой, которую помещают на правую чашку. Теперь около тары ставят один килограмм, а на левую чашку, около сосуда, кладут 1,06 г и наливают в сосуд воды до наступления равновесия.

Для латунных разновесок $\sigma = 8,4$, а $\frac{0,0012}{8,4} = 0,00014$. Так как при взвешивании обычно имеют дело с латунными разновесками, то поправочная формула примет такой вид:

$$P = p \left(1 + \frac{0,0012}{S} - 0,00014 \right) = p(1 + K) = p + pK.$$

Здесь $K = \frac{0,0012}{S} - 0,00014$ и представляет поправку в миллиграммах, на которую нужно увеличить или уменьшить кажущийся вес.

Ниже приводится таблица, вычисленная Кольраушем, в которой дается K для любого S (табл. 3).

Таблица 3

S	K	S	K	S	K
0,7	+1,57	2,0	+0,457	8	+0,007
0,8	1,36	2,5	0,337	8,4	0
0,9	1,19	3,0	0,257	9	-0,010
1,0	1,06	3,5	0,200	10	-0,023
1,2	0,86	4,5	0,124	12	-0,043
1,3	0,78	5,0	0,097	13	-0,051

Таблица 3 (продолжение)

<i>S</i>	<i>K</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>S</i>	<i>K</i>
1,4	0,71	5,5	0,075	13,6	-0,0546
1,5	0,66	6,0	0,057	14	-0,057
1,6	0,61	6,5	0,042	15	-0,062
1,7	0,56	7,0	0,029	16	-0,068
1,8	0,52	7,5	0,017	17	-0,072
1,9	0,49	8,0	+0,007	18	-0,076
2,0	+0,46			19	-0,080
				20	-0,083
				21,2	-0,086

Поправка на потерю веса в воздухе

$$K=1,2 \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{8,4} \right)$$

Из поправочной формулы видно, что *K* положительно, если *S* < 8,4, и отрицательно, если *S* > 8,4.

Установка весов

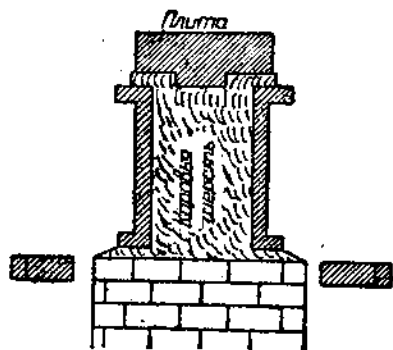
После того как мы познакомились с теорией, лежащей в основе конструкции весов, и с теорией взвешивания, мы легко можем сформулировать условия, которым должна удовлетворять установка весов.

1. Весы во время взвешивания должны быть максимально устойчивы, не подвергаться ни малейшим сотрясениям. Этому условию весы будут удовлетворять только в том случае, если они будут установлены на соответствующей подставке.

Такой подставкой служат консоли, прикрепленные к капитальным стенам, или каменные, сверху отшлифованные под мрамор плиты, которые вделываются также в капитальные стены.

Особо чувствительные весы устанавливаются на каменном пьедестале, который покоится на фундаменте, уходящем глубоко в землю, до самого материка. Фундамент и пьедестал не должны нигде соприкасаться с полом или стенами помещения.

Нередко весы приходится устанавливать в помещении, в котором они подвергаются сильным сотрясениям под влиянием различных



Фиг. 19.

причин (хлопанье дверьми, работа мотора в соседнем или нижнем помещении и т. д.).

В таких случаях на каменном фундаменте, устроенном на полу лаборатории, ставят ящик, наполненный коровой шерстью, а на ящик накладывается каменная плита, которая должна служить подставкой для весов (фиг. 19). При установке ящика нужно следить за тем, чтобы шерсть образовала прослойки как между нижним краем ящика и фундаментом, так и между верхним краем ящика и каменной плитой, как показано на рисунке.

Прослойки шерсти имеют целью парализовать сотрясения. Во всех случаях весы нужно устанавливать на такой высоте, чтобы коромысло находилось на уровне глаз наблюдателя.

2. Весы нужно устанавливать вдали от источников холода и тепла, обуславливающих резкое изменение температуры. Особенно нужно защищать весы от действия прямых солнечных лучей. Солнечные лучи обуславливают неравномерный нагрев плечей коромысла, при чем в разные части дня перегревается то левое, то правое плечо коромысла.

Чтобы представить, какие последствия влечет перегрев того или другого плеча, произведем следующий подсчет. Представим себе, что одно плечо перегрелось по сравнению с другим только на один градус. Так как коэффициент линейного расширения латуни, из которой сделано коромысло, равен 0,000019, то плечо, имеющее 10 см в длину, после перегрева на один градус удлинится до 10,00019.

Тогда отношение удлинившегося плеча к плечу, оставшемуся без изменения,

$$\frac{10,00019}{10,0000} = 1,00002.$$

Это равносильно увеличению груза на 0,02 мг. Значит при взвешивании 10 г погрешность получится в 0,2 г, а при взвешивании 50 г достигнет 1 мг. Обычно различные части коромысла перегреваются значительно сильнее, а потому и погрешность, обуславливаемая перегревом, будет выражаться большими величинами.

После сказанного будет понятно, что даже дыхание взвешивающего и лучеспускание от его тела могут вызвать неравномерное изменение коромысла.

3. Установив весы в надлежащем месте, готовят их для точного взвешивания. Если весы подвергались пересылке и распаковке необходимо оставить весы в покое в течение нескольких дней: должны выравняться упругие натяжения и температура в различных частях весов. После этого устанавливают весы в горизонтальном положении при помощи отвеса или спиртового уровня, регулируя положение весов при помощи винтовых ножек.

4. Установив весы в горизонтальном положении, определяют период колебаний коромысла. Для этого опускают арретир и производят отсчет колебаний. Пускают в ход стрелку секундомера в момент прохождения стрелки через нулевое деление шкалы, а останавливают ход секундомера в момент одиннадцатого прохождения стрелки через нулевую точку. Разделив время десяти колебаний на десять, определяют период колебаний. Если стрелка сделала десять колебаний за 75 секунд, то период колебаний весов равен 7,5. Период колебаний считают прием-

лемым, если он ограничен 6—10 секундами для короткоплечих весов.

В случае отклонения от этих пределов период колебания регулируют подвижной гайкой на стрелке весов. Поднятие гайки увеличивает чувствительность, но замедляет период колебаний, так как чувствительность пропорциональна квадрату времени.

5. Прежде чем приступить к работе на весах, необходимо привести стрелку к среднему положению на шкале (к нуль-пункту). Это значит, что нужно отрегулировать коромысло таким образом, чтобы стрелка при опущенном арретире отклонялась в обе стороны от среднего положения на одинаковое число делений, например, на 2—3 деления вправо и на столько же влево. Регулировка производится посредством грузиков, находящихся на концах коромысла.

Во время регулировки часть коромысла, к которому приближаются рукой, нагревается. Поэтому после регулировки нужно выждать некоторое время, пока не выравняется температура коромысла.

Испытание весов

Прежде чем приступить к работе на аналитических весах, необходимо испытать их, чтобы убедиться, насколько они удовлетворяют требованиям, которые предъявляют к точным весам.

1. Решающее значение для весов имеет чувствительность. Поэтому в первую очередь необходимо испытать чувствительность весов и ее изменение с нагрузкой. Для определения чувствительности весов опускают арретир и определяют нуль-пункт. После этого, арретировав коромысло, накладывают рейтер на первое деление (что отвечает нагрузке в 1 мг), снова опускают арретир и вторично определяют нуль-пункт. Число делений, на которое передвинулся нуль-пункт при нагрузке в один миллиграмм, представляет чувствительность.

Средние аналитические весы обладают чувствительностью, которая отвечает в среднем трем делениям; для хороших весов чувствительность выражается пятью делениями, а у особо чувствительных весов от нагрузки в один миллиграмм нуль-пункт перемещается на десять делений. Когда отсчитывают деления для определения чувствительности, необходимо обращать внимание на то, что вследствие толчка ребра средней призмы о подставку при опускании арретира первые качания всегда скачкообразны и не могут служить основанием для заключения. Необходимо опираться на данные, которые характеризуют плавное затухание колебаний. Иногда это происходит через одно-два колебания, а иногда только после четвертого или пятого колебания возможно производить заслуживающий доверия отсчет.

Нижеприведенная таблица показывает, что плавное затухание колебаний начинается только с пятого колебания. Первые четыре числа, взятые в скобки, нельзя принимать во внимание.

(6,8)—(14,4); (6,8)—(13,8); 7,3—13,5; 7,4—13,3; 7,5—13,1; 7,6

Первые четыре отсчета указывают на то, что арретир был опущен крайне неосторожно.

Помимо неправильности происходящих колебаний, форсированное опускание арретира неизбежно влечет за собою преждевременное при тупление ребра призмы.

При рядовых работах можно ограничиться отсчетом трех колебаний. При испытании же чувствительности и точных работах необходимо принимать во внимание пять и большее число колебаний, так как

только при таком условии может получиться убеждение, что плавное загужание не является случайным.

Определив чувствительность ненагруженных весов, необходимо определить чувствительность данных весов при различных нагрузках. Для этого можно поступить двояко: или определить чувствительность для нескольких нагрузок (например для 1, 5, 10, 20, 50 и 100 г) и пользоваться только найденными чувствительностями как для данных, так и для ближайших нагрузок, или определить для большего числа нагрузок, построить на основании найденных величин чувствительности график и пользоваться им для нахождения чувствительности при любой нагрузке. При построении графика на оси абсцисс откладывают величины нагрузок, а по оси ординат — величины чувствительности.

Преимущество графика заключается в том, что он дает возможность путем интерполяции находить чувствительность для любой нагрузки.

Умея определять чувствительность для данных весов, аналитик должен приобрести умение сравнивать чувствительность различных весов. Это бывает необходимо, когда нужно произвести оценку ряда имеющихся весов с точки зрения чувствительности; это бывает необходимо и тогда, когда приобретают весы.

Чтобы понять принцип, на котором основано сравнение чувствительности различных весов, необходимо принять во внимание следующее.

У различных весов расстояние между делениями шкалы может быть различным (больше или меньше одного миллиметра); могут быть различными по длине и стрелки весов. Чем больше расстояние λ между делениями шкалы, тем меньше чувствительность; чем длиннее стрелка R , тем больше чувствительность. Значит, чувствительность,

$$e = \varphi \frac{R}{\lambda}.$$

Но угол φ , на который отклоняется коромысло, не зависит от величин λ и R . С другой стороны, несомненно, что величины углов, на которые отклоняется коромысло, пропорциональны величинам чувствительности:

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{E_1}{E_2}.$$

Если $e = \varphi \frac{R}{\lambda}$, то для двух весов будем иметь:

$$e_1 = \varphi_1 \frac{R_1}{\lambda_1} \quad \text{и} \quad e_2 = \varphi_2 \frac{R_2}{\lambda_2}.$$

Произведя преобразования, получим:

$$\varphi_1 = \frac{e_1 \lambda_1}{R_1} \quad \text{и} \quad \varphi_2 = \frac{e_2 \lambda_2}{R_2}.$$

Отсюда

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{E_1}{E_2} = \frac{e_1 \lambda_1 R_2}{e_2 \lambda_2 R_1}.$$

Таким образом, чтобы найти отношение величин чувствительности двух весов, т. е. сравнение чувствительности, сначала нужно разделить величины λ и R , что делают посредством птагенциркуля. Измерение стрелки R производят от ребра средней призмы до конца ее.

Допустим, после измерения оказалось, что $\lambda = 1 \text{ мм}$; $R_1 = 260$; $\lambda_2 = 1,45$, $R_2 = 180$. Определение чувствительности (по методу качаний) двух весов дало:

$$e_1 = 4,8, \text{ а } e_2 = 3,2, \text{ т. е. } \frac{e_1}{e_2} = \frac{4,8}{3,2} = 1,5.$$

Отсюда отношение чувствительности:

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{4,8 \cdot 1 \cdot 180}{3,2 \cdot 1,45 \cdot 260} = 0,7.$$

Как видим, истинное отношение чувствительности равно 0,7, т. е. вторые весы чувствительнее первых в 1,4 раза, в то время как непосредственное сравнение чувствительностей привело бы нас к неправильному выводу, а именно, что первые весы чувствительнее вторых в 1,5 раза.

Весы от работы постепенно изнашиваются, а потому необходимо время от времени проверять чувствительность весов.

Приходя во внимание, что при обычных условиях работы весы подвержены многочисленным влияниям, характер которых не всегда можно учесть, аналитик должен поставить себе за правило определять чувствительность после каждого взвешивания.

2. Второе испытание должно обнаружить, насколько весы удовлетворяют требованию равноплечести. Если какое-либо тело не меняет своего веса при взвешивании сначала на одной, а потом на другой чашке весов, то это укажет на то, что плечи коромысла практически равны.

Взвесив один и тот же груз (например 10 г) на каждой из двух чашек и обнаружив равноплечье, можно определить отношение длин плеч, поступая совершенно так же, как указано при описании способа двойного взвешивания.

Впрочем, испытание равноплечести не имеет практического значения, так как при обыкновенных аналитических работах речь идет об относительном взвешивании. В тех же редких случаях, когда требуется абсолютное взвешивание, можно исключить равноплечье, взвешивая по способу замещения (Борда) или по способу двойного взвешивания (Гаусса).

3. При взвешивании как взвешиваемое тело, так и особенно разновески ставят то на середину чашки, то на ее край.

Хорошие аналитические весы не должны менять положения своего равновесия при перемене мест нагрузки на чашке весов.

Для испытания кладут на чашки весов, в середину одинаковые например 10-граммовые, разновески и определяют положение равновесия. Арретируют весы и ставят одну из разновесок на край чашки. Снова определяют положение равновесия, которое не должно отличаться от первого положения равновесия. Точнее говоря — разница должна находиться в пределах ошибок опыта.

4. У хороших аналитических весов оба плеча коромысла и обе чашки должны иметь одинаковый вес.

Чтобы убедиться в этом, определяют положение равновесия весов. Теперь осторожно снимают чашки, опускают арретир и снова определяют положение равновесия: последнее практически не должно отличаться от первого. В тех случаях, когда между двумя последовательными положениями равновесия существует разница, стараются достигнуть равновесия обоих плеч тем, что к концам коромысла прикрепляют чашки неравного веса, чем, в сущности говоря, замаскировывают дефект коромысла.

5. Ребра трех призм должны быть параллельны, прямолинейны и одинаково остры на всем протяжении. Только при таком условии весы сохраняют положение равновесия на одном и том же делении. Чтобы в этом убедиться, опускают арретир и определяют положение равновесия. Арретируя весы, еще несколько раз определяют положение равновесия. Если весы хороши, то они не меняют положения равновесия.

6. Необходимо, чтобы трение ребра каждой из трех призм (особенно средней) о подставку было минимальным. Только при таком условии весы дадут ту максимальную чувствительность, которая обуславливается правильной конструкцией коромысла, как рычага первого рода. Признаком малого трения ребер о подставку служит плавное и медленное затухание, признаком чего может служить разница в колебаниях в одну и ту же сторону на 0,1—0,2 деления.

Приготовление мелких разновесок

Чаще всего портятся и теряются мелкие разновески, т.е. разновески меньше грамма. Однако, имея платиновую или алюминиевую проволоку или платиновую (также алюминиевую) жести, можно легко приготовить мелкие разновески. Для этого пластинку шириной не больше 1 см, или проволоку, отвешивают на технических весах в количестве заведомо большем 1 г. Измеряют длину линейкой и отрезают ножницами такую длину пластинки, или проволоки, чтобы отрезанная часть немного превышала вес одного грамма (например 1,05—1,1 г). Теперь пластинку режут пополам. Каждая половинка будет весить несколько больше 0,5 г. Одну половинку оставляют для приготовления разновески в 0,5 г. На другой половинке при помощи линейки отмечают пять равных частей. Отрезают кусок, содержащий две части; это послужит материалом для приготовления разновески в 0,2 г. Остальную часть режут на три равные меньшие части. Две из них послужат материалом для приготовления разновесок по 0,1 г, а третью часть делят пополам: одна половинка может быть использована для приготовления разновески в 0,05 г, а другую режут также на две меньшие части, из которых одна послужит для приготовления разновески в 0,02 г, а другую часть еще режут на две равные части, из которых каждая послужит для приготовления разновесок в 0,01 г.

Все полученные разновески, имеющие небольшой избыточный вес, подгоняют под действительный вес, стачивая напильником или о паждачную бумагу. В заключение разновески обтирают бумагой, не оставляющей волокон, обмывают спиртом, высушивают и окончательно взвешивают. Окончательную подгонку, если потребуется, делают, не прикасаясь к разновескам пальцами.

Разновески в 0,5, 0,2 и 0,1 г (две разновески) лучше делать из жести. Разновески весом 0,05, 0,02 и 0,01 г (две разновески) целесо-

образнее делать из проволоки, так как манипулирование с маленькими разновесками из жести затруднительно.

Правила, соблюдаемые во время взвешивания

Принимая во внимание свойства весов как очень чувствительного инструмента, необходимо при взвешивании соблюдать следующие 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 разновеса ненагруженных весов (e_1) нужно определять перед каждым взвешиванием, так как 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 центральную часть чашки с таким расчетом, чтобы чашка не перекашивалась в ту или другую сторону. Если, например, положить разновески на правый край чашки, то последняя упрется в колодку и при опускании арретира колебания стрелки не будут наблюдаться.
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 ампуле 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 нею 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 голых пальцев.

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 в том случае, 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, когда 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), арретир нужно поднимать.

Само собой разумеется, что и по окончании взвешивания арретир нужно 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, случайно упавшие 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

Общие положения весового анализа. Навеска. Объем растворителя. Количество осадителя. Объем растворителя для осадителя. Способ осаждения. Продолжительность отстаивания осадков. Фильтрование и промывание.

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. Продолжительное практическое знакомство со свойствами осадков приводит к тому заключению, что все осадки, в зависимости от их аналитических свойств, целесообразно разделить на две группы.

Одни осадки выпадают в виде отдельных тяжелых крупинок, способных к самоограничению, к дальнейшему росту и обладающих комбинациями плоскостей, характерных для той или другой кристаллической системы. В виду этого такие осадки можно назвать кристаллическими.

Другие осадки выделяются из раствора, в зависимости от условий, илистыми, студенистыми или в виде отдельных хлопьев, все время меняющих свой внешний вид, свою форму. Поэтому их приходится называть бесформенными, аморфными (αμφοφης¹ — не имеющий определенного вида, формы), хотя, строго говоря, они являются криптокристаллическими². С этими резко различающимися по внешнему виду признаками оказались связанными и резко различающиеся между собою общие аналитические свойства, характерные для осадков обеих групп.

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 частей³.

¹ Амф фос (греческое слово).

² Крипнокристаллический значит скрыто кристаллический [греческое слово κρυπτο (крипто) означает скрытый].

³ Так, если в A_2 медного купороса мы нашли a % меди, то мы можем вычислить процентное содержание и серы, и кислорода, и воды. В рудах, силингах, сплавах мы этого сделать не можем, а потому их нужно назвать неопределенными соединениями.

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, приближенно (на технических весах), в количественном анализе количества вещества, подлежащее анализу, отвечают на аналитических весах с точностью до четвертого десятичного знака. *Отвешенное количество принято называть навеской.*

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 нормальным размером 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 легко и удобно на нем промываемый осадок, 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 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 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 мл.

Различие в характере кристаллических и аморфных осадков обуславливает разницу и в ряде условий их получения и обработки, которые перечисляются ниже.

2. Объем растворителя

Осадки кристаллические

В случае кристаллических осадков рассчитанную навеску растворяют приблизительно в 100 мл.

Осадки аморфные

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

Осадки аморфные

В случае аморфных осадков рассчитанную навеску растворяют лишь в 10 мл.

3. Количество осадителя

Количество осадителя берется и для кристаллических, и для аморфных осадков в 1,5 раза 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 мл.

Для случая аморфных осадков осадитель растворяется в 5 мл.

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

5. Способ осаждения

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

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

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. При этом для случая кристаллических осадков отстаивание происходит в пределах 45 минут—1½ 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 (весового) остатка после прокалывания. 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 прокалывание осадков подробно описаны в технике весового анализа.

В практике химического анализа нередко встречаются случаи, когда осадок, вначале появившийся аморфным, потом постепенно превращается в кристаллический.

Спрашивается, каких приемов нужно придерживаться при осаждении таких осадков: осаждать ли их по типу кристаллических или по типу аморфных осадков.

То или другое решение зависит от того, в каком случае получаются более точные результаты, в каком случае лучше протекают процессы фильтрации и промывания.

Исследования над осаждением углекислого цинка и над осаждением углекислого марганца показали, что такие осадки целесообразнее осаждать по типу кристаллических осадков.¹

¹ Н. А. Тананаев и Л. Т. Еременко — «Заводская лаборатория» (1934), 114.

ЗАМЕЧАНИЯ К ПАРАГРАФУ ОБ ОБЩИХ ПОЛОЖЕНИЯХ ВЕСОВОГО АНАЛИЗА

Навеска. Объем растворителя. Взвешивание осадителя. Объем растворителя для осадителя. Способ осаждения. Промывная жидкость и формула Бунзена.

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 знаках 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) навеску, 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 отклонения исследуемого вещества от стопроцентной чистоты.

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

2. Объем растворителя

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 явление адсорбции, которая более или менее пропорциональна поверхности, сводится до минимума; иначе говоря, осадок получается чистым.

Здесь уместно сказать, что с увеличением концентрации раствора при осаждении выпадающий осадок по внешним свойствам все больше приближается к кристаллическому.

Отсюда можно сделать вывод (еще не проверенный на опыте), что при бесконечно большой концентрации, значит при бесконечно малом количестве растворителя, выпадающий осадок должен приобрести внешние признаки кристаллического осадка.

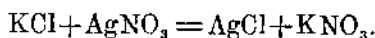
Считаю важным отметить тот факт, что, несмотря на повышенную концентрацию акцепторов, осажденные из концентрированных растворов осадки загрязнены акцепторами не в большей, а, скорее, в меньшей степени, чем осадки, осажденные из разбавленных растворов при том же количестве акцепторов, значит при меньшей их концентрации.

Подтверждением сказанного может служить факт, который в качестве важного открытия отмечают А. Нойес и В. Брей и сущность которого сводится к тому, что никель и цинк лучше всего отделяются от железа и алюминия при осаждении последних и концентрированных растворов. Так, А. Нойес и В. Брей¹ пишут: «Ардаг и Броугхолл и Ардаг и Бонгард² сделали важное открытие, заключающееся в том, что в известных условиях адсорбция никеля и цинка гидратом окиси железа и алюминия может быть предотвращена. Их способ... заключается в выпаривании кислого раствора исследуемой смеси до очень небольшого объема, прибавлении большого количества сухого хлористого аммония, концентрированного аммиака и тщательном перемешивании. По этому способу был проведен ряд новых опытов, при чем оказалось, что отделение от железа в этих условиях протекает удовлетворительно также в присутствии кобальта. Такие результаты зависят несомненно главным образом от того, что осадок гидратов окисей в этом случае обладает гораздо менее развитой поверхностью³, чем обычный осадок, что уменьшает его адсорбирующую способность ... Этот новый способ заслуживает внимательного исследования для дальнейшего применения его в качественном и количественном анализе».

3. Взвешивание осадителя

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 следующему уравнению:



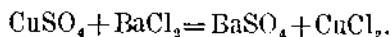
Навеска KCl будет равна $M/1 \cdot 20 \cdot 10^4 = M/200$; отсюда эквивалентное навеске количество AgNO₃ будет равно также $M/200$, а полуторное количество — $(M/200) \cdot 1,5 = 170 \text{ г} \cdot 1,5/200 = 1,3 \text{ г}^5$.

Здесь избыток осадителя равен, очевидно,

$$0,5 \cdot M/200 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ молей}$$

на 150 мл, так как конечный объем при осаждении равен 150 мл.

2. Осаждение SO₄-иона из раствора медного купороса в виде BaSO₄ (кристаллический осадок) происходит по следующему уравнению:



Навеска для медного купороса (CuSO₄ · 5H₂O) будет равна $M/2 \cdot 10 \cdot 10 = M/200$. Отсюда полуторное количество осадителя BaCl₂ · 2H₂O (грамм-молекулярный вес равен 244) будет равно $(M/200) \cdot 1,5 = (244/200) \cdot 1,5 = 1,83 \text{ г}$.

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

¹ А. Нойес и В. Брей, Качественный анализ редких элементов, 1936, стр. 439.

² Ardagh a. Broughall, Can. Chem. Met. 7, 198 (1923);

Ardagh a. Bongard, J. Ind. Eng. Chem. 16, 297 (1924).

³ Курсив мой. — Н. А. Тананаев

⁴ $M/1$ есть грамм-эквивалент KCl; $M/1 \cdot 20$ есть 0,05-нормальный раствор на литр; $M/1 \cdot 20 \cdot 10$ есть 0,05-нормальный раствор в 100 мл.

⁵ 170 есть грамм-молекулярный вес AgNO₃.

Рядом вычислений можно показать, что избыток осадителя в $2,5 \cdot 10^{-3}$ молей на 150 мл достаточен для всех осадков по своей растворимости имеющих применение в весовом анализе, т. е. вплоть до осадков, у которых $L_p = 10^{-2}$, 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^{-3} молей на литр, то для понижения растворимости до 10^{-6} молей на литр нужно прибавить избыток осадителя в количестве $10^{-10} : 10^{-6} = 10^{-4}$ молей на литр, а в расчете на 150 мл это составит:

$$10^{-4} : 6,7 = 0,15 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ молей.}$$

Рассуждая таким же образом, мы для осадка с $L_p = 10^{-8}$ (следовательно, с растворимостью равной приблизительно $3,2 \cdot 10^{-5}$) должны прибавить избытка осадителя $10^{-8} : 10^{-6} = 10^{-2}$ молей на литр или $10^{-2} : 6,7 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ молей на 150 мл.

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

Как видно, максимальный избыток осадителя, какой мы должны прибавить для наиболее растворимого осадка (10^{-6}), 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 нужно 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 вычисления целесообразнее брать во всех случаях полуторное количество, тем более что взятый избыток весьма быстро стмывается.

Не нужно при этом 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, трудно, так как необходимо ожидать продвижения 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, 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.

Избыток осадителя берут потому, что взятый в избытке он играет роль одноименного иона, понижающего концентрацию, следовательно, растворимость осаждаемого иона. Обсуждая действие одноименного иона, можно прийти к заключению, что, постепенно увеличивая

концентрацию осадителя (насколько позволяет его растворимость), можно в какой угодно степени уменьшить растворимость осадка.

Опыт однако показывает, что уменьшение растворимости осадка от действия одноименного иона имеет предел, переходя через который одноименный ион начинает увеличивать растворимость осадка и в тем большей степени, чем выше растет концентрация одноименного иона.

Так, по Уайтби¹, растворимость хлористого серебра в воде (при 21°) равна 0,00154 г. В присутствии однопроцентного раствора соляной кислоты растворимость понижается до 0,0002 г, в то время как пятипроцентный раствор соляной кислоты повышает растворимость до 0,0033 г, т. е. увеличивает растворимость хлористого серебра в 16 раз против минимальной его растворимости и в два раза против растворимости в воде.

Следовательно, можно ожидать, что уже одномолярный (~ 3,7%) раствор соляной кислоты будет не понижать, а повышать растворимость хлористого серебра.

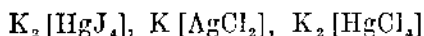
Н. А. Тананаев и А. Т. Пилипенко² изучили действие одноименного иона на растворимость иодистой ртути, хлористого свинца и хлористого таллия.

Оказалось, что осадки, подобные иодистой ртути, которые легко образуют хорошо растворимые комплексы, вообще не понижают своей растворимости от действия одноименного иона: уже 0,001N раствор иодистого калия повышает растворимость иодистой ртути.

Однонормальные растворы соляной кислоты и хлористого калия обуславливают предельное понижение растворимости хлористого свинца; дальнейшее повышение концентрации осадителей повышает растворимость хлористого свинца.

Двунормальный раствор соляной кислоты играет такую же роль по отношению к хлористому таллию, как однонормальный раствор соляной кислоты к хлористому свинцу.

Это объясняется тем, что одноименный ион, когда его концентрация переходит через определенный предел (различный для различных осадков), начинает способствовать образованию комплекса с повышенной растворимостью:



и т. д.

Правда, и в случае образования комплекса концентрация осаждаемого иона понижается, но с дальнейшим все большим и большим повышением концентрации осаждаемый простой ион входит в состав комплексного, лучше растворимого электролита.

Таким образом, действие одноименного иона можно формулировать следующим образом: *одноименный ион понижает концентрацию осаждаемого иона в меру увеличения своей концентрации; вначале уменьшение концентрации одноименного иона идет параллельно с уменьшением растворимости осадка, но при дальнейшем увеличении концентрации одноименного иона осаждаемый ион, не переставая уменьшать своей концентрации, входит в состав комплексного иона, отвечающего более растворимому электролиту.*

Из всего сказанного можно сделать такой вывод: **н е о б х о д и -**

¹ Whitby, Zeit. f. anorg. Ch. 67 (1910) 62.

² Н. А. Тананаев и А. Т. Пилипенко, Ж. Пр. Х., X (1937) 549.

мо избегать чрезмерного прибавления осадителя, чтобы не получить противоположного эффекта, т. е. повышенной растворимости осадка.

Выше мы нашли, что нужно применять осадитель, не превышающий $2,5 \cdot 10^{-3}$ молей на 150 мл конечного объема, или $1,75 \cdot 10^{-2}$ молей на один литр.

Выше было показано, что это количество вполне достаточно для всех случаев, которые рассматриваются весовым анализом. С другой стороны, это количество недостаточно для комплексообразования, т. е. для повышения растворимости осадков.

4. Объем растворителя для осадителя

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

Таким образом, конечный объем после осаждения достигает 150 мл. 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 растворяют только в 5 мл, чтобы получить небольшой конечный объем жидкости и тем самым получить осадок минимального объема.

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

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. Способ осаждения

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 фильтруются скорее, нежели холодные, так как, по Оствальду, коэффициент трения холодной воды в 6 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.

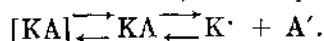
Осаждение кристаллических осадков нужно вести медленно, по каплям, и при энергичном помешивании стеклянной палочкой, так как при этих условиях каждую падающую каплю осадителя помешиванием палочкой можно успеть распределить по всему объему раствора осаждаемого вещества.

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. Промывная жидкость и формула Бунзена

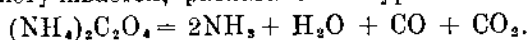
Известно, что осадок находится в равновесии со своими молекулами, а последние — с ионами, на которые они распадаются, т. е.



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 названных 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 (грамм-молекула равна 128) $L_p = 2 \cdot 10^{-5}$; следовательно, его растворимость в литре (при обыкновенной температуре) будет равна $\sqrt{2 \cdot 10^{-5}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ молей. Если мы хотим затратить для промывания 250 мл 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. Растворимость слишком большая. Чтобы понизить растворимость CaC_2O_4 до 10^{-6} , нужно растворить в литре воды $2 \cdot 10^{-5} : 6 = 2 \cdot 10^{-6}$ молей $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (грамм-молекула равна 142). А в граммах на 250 мл это составит $(2 \cdot 10^{-6} \cdot 142) : 4 = 0,0711 \text{ г}$. Если взять даже полуторный избыток,

это составит 0,107 г, т. е. для промывания осадка при обыкновенной температуре нужно растворить немного больше 0,1 г щавелевокислого аммония.

В горячем растворе (95°) произведение растворимости CaC_2O_4 равно примерно $10 \cdot 10^{-6}$ (более точно $10,3 \cdot 10^{-6}$), откуда растворимость его в литре равна $10 \cdot 10^{-6}$ или $10 \cdot 10^{-5}$: $4,5 \cdot 10^{-5} = 2,2$ раза больше, чем при обыкновенной температуре, что составит $0,00144 \cdot 2 = 0,0029$ г, т. е. около 3 мг CaC_2O_4 растворится в 250 мл воды. Чтобы повысить растворимость CaC_2O_4 при 95° до 10^{-5} , нужно растворить в воде $10,3 \cdot 10^{-6}$: $10^{-6} = 10,3 \cdot 10^{-3}$ молей щавелевокислого аммония, т. е. в $10,3 \cdot 10^{-3}$: $2 \cdot 10^{-2} = 5,15$ 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 1 г на 100 мл, что превышает теоретически рассчитанное количество почти в 5 раз. Во всяком случае, нужно брать щавелевокислого аммония приблизительно 0,6 г на 250 мл 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 сернокислого 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 не применим, 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, сернокислый барий (грамм-молекула равна 233), растворимость которого $L_1 = \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8}$ молей, может перейти в фильтрат при промывании четвертью литра холодной воды в количестве $(10^{-8} \cdot 233) : 4 = 58 \cdot 10^{-6}$ г или в круглых цифрах 0,0006 г.

Щавелевокислый кальций, для которого $L_1 = \sqrt{2 \cdot 10^{-8}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ 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 $L_1 = 10^{-8}$, например — 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 мл, 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 мл) на полноту промывания.

Приблизительно можно заранее определить число наполнений, воспользовавшись формулой Бунзена.

По формуле Бунзена концентрация примеси, подлежащей отмыванию, после n промывания, $x_n = \left(\frac{a}{a+m}\right)^n x_0$. Если принять, что количество жидкости, смачивающей фильтр и осадок, $a = 5$ мл, а количество промывной жидкости, наливаемой всякий раз на фильтр, $m = 15$ мл, 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 мл 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 невесомым, если его $L_i = 10^{-6}$.

Очевидно, мы можем считать осадок промытым, т. е. количество примеси в 5 мл жидкости, смачивающей фильтр и осадок, невесомым, если $P \leq 10^{-6}$. А тогда концентрация примеси

$$x_n = P/5 = 0,2 \cdot 10^{-6}.$$

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.

$$x_n = (0,25)^n \cdot x_0 = 0,2 \cdot 10^{-6}.$$

Избыток осадителя мы берем равным $0,5 \text{ M}/200 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ молей на 150 мл 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 $x_n = 17 \cdot 10^{-6}$ понизить до $x_n = 0,2 \cdot 10^{-6}$.

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

После первого промывания	$x_1 = 0,25 \cdot 17 \cdot 10^{-6} = 4,25 \cdot 10^{-6}$
После второго	$x_2 = (0,25)^2 \cdot 17 \cdot 10^{-6} = 1,06 \cdot 10^{-6}$
После третьего	$x_3 = (0,25)^3 \cdot 17 \cdot 10^{-6} = 0,27 \cdot 10^{-6}$
После четвертого	$x_4 = (0,25)^4 \cdot 17 \cdot 10^{-6} = 0,068 \cdot 10^{-6}$

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 будет достаточно в том случае, когда промывание будет

очень тщательно, т. е. 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 и не всегда точно указывает число промываний, то дает надежные основания для определения момента, когда можно начинать испытание на полноту промывания.

Для испытания на полноту промывания целесообразно брать 5 мл. 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 задаться 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

$$A = 0,2 \cdot 10^{-6}; \quad x_0 = 17 \cdot 10^{-6},$$

то будем иметь:

$$\begin{aligned} n &= (\lg 0,2 \cdot 10^{-6} - \lg 17 \cdot 10^{-6}) : \lg 0,25 = \\ &= \frac{-6,7 - (-4,77)}{-0,602} = \frac{-1,93}{-0,602} = 3,2. \end{aligned}$$

Как видно,

$$n = 3,2.$$

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

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).

Вывод: нужно пробовать на полноту промывания только после четвертого раза.

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 фиксировать 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, т. е. 0,1 г, но она составляет только 1% 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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/200 = 250/200 = 1,2500$ г).

Вес прокаленного осадка BaSO_4 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. Грамм-молекула BaSO_4 получается из грамм-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_p^1 грамм-молекула медного купороса равна 250; а M_w^1 , грамм-молекула сернокислого бария, равна 233.

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

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 1,2450 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:

$$\begin{array}{l} 1,2450 \text{ г } (P) \text{ — } 1,2326 (x) \\ 100 \text{ — } \% \\ C = \frac{100 \cdot 1,2326}{1,2450} = 99,00\% \end{array}$$

¹ Через M_p будем обозначать грамм-молекулу вещества, из которого состоит навеска (P), в данном случае медного купороса; через M_w будем обозначать грамм-молекулу вещества, из которого состоит весовая форма (W) в данном случае сернокислого бария.

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

$$C = 100 \cdot \frac{250}{233} \cdot \frac{1,1488}{1,2450} = 99,0\%,$$

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 железноаммиачных квасцов, равную 0,8032 г. Теоретически рассчитанная навеска

$$P_n = \frac{963,8^1}{6 \cdot 20 \cdot 10} = \frac{963,8}{1200} = 0,8032 \text{ г.}$$

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

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

$$1 \quad 159,8 (\text{Fe}_2\text{O}_3) - 963,8 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \\ 0,1327 \text{ г } (W) - x$$

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

$$2. \quad \frac{0,8032 (P)}{100} - \frac{0,8004 (x)}{C\%}$$

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

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 можем значительно упростить общую формулу для вычисления процентного содержания.

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

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:

$$M_w/1200 = \text{Fe}_2\text{O}_3/1200 = 159,8/1200 = 0,1332 \text{ г} = W_n.$$

Отсюда

$$M_w = 1200 \cdot W_n = 1200 \cdot 0,1332.$$

¹ Шесть поставлено в знаменателе потому, что в молекулу квасцов входят два трехвалентных атома железа, и потому для нахождения грамм-эквивалента молекулу нужно разделить на 6.

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:

$$C_n = 100 W/W_n.$$

Для разобранного случая будем иметь:

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

Таким образом, в случае теоретически рассчитанной навески процентное содержание (C_n) равно 100, умноженному 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 0,1332 г (кроме, конечно, разновесок, уравновешивающих 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, например 8,032 г, так как такую навеску можно взвесить с точностью до 0,1%, уклоняясь на 5 (но не более 8) мг от теоретического расчета. И все-таки такую навеску можно считать за P_n .

Эту удесятеренную навеску можно растворить в колбе емкостью на 100 мл. Беря из колбы раствор пипеткой в 10 мл, 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 взвешивания¹.

Иногда вычисляют не чистоту препарата, а процентное содержание той или другой составной части препарата, например меди, серы, SO_2 , воды кристаллизационной и т. д.

Вычислим, например, процентное содержание меди в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (первый пример). Вычисление производится при помощи двух пропорций, при чем в основу вычисления берется весовая форма CuO . Допустим, что $W_{\text{CuO}} = 0,3911$ г.

$$\begin{aligned} 1. \quad & \begin{array}{r} 79 (\text{CuO}), - 63 (\text{Cu}) \\ 0,3911 (W) - x \\ x = \frac{63 \cdot 0,3911}{79} = 0,3470 \end{array} \\ 2. \quad & \begin{array}{r} 1,2450 (P) - 0,3470 (\text{Cu}) \\ 100 \quad - \quad C\% \\ C = \frac{0,3470 \cdot 100}{1,2450} = 27,87\% \end{array} \end{aligned}$$

Но такой способ вычисления определенных соединений не целесообразен, так как 25,05% меди в данном препарате ничего не говорят о чистоте препарата, что в сущности интересует чаще всего 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 серпокислую соль; затем сульфат-ион осаждается в виде BaSO_4 , который после прокаливании дает весовую форму. Сущность вычисления заключается в том, что на 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:

$$\begin{aligned} 1. \quad & \begin{array}{r} 233 (\text{BaSO}_4) - 32 (\text{S}) \\ 0,2184 (W) - x \\ x = \frac{32 \cdot 0,2184}{233} = 0,0300 \text{ г.} \end{array} \\ 2. \quad & \begin{array}{r} 1 \text{ г угля} - 0,0300 (\text{S}) \\ 100 \quad - \quad C\% \\ C = \frac{0,03 \cdot 100}{1} = 3\% \end{array} \end{aligned}$$

¹ Можно калибровать и отношением данной пипетки к колбе.

2. Вычисление составных частей сплава производится таким же образом.

Требуется определить процентное содержание цинка в сплаве.

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

На основании этих данных составляем пропорцию:

$$1. \quad 81 (\text{ZnO}) - 65 (\text{Zn})$$

$$0,0935 (W) - x$$

$$x = \frac{65 \cdot 0,0935}{81} = 0,0750 \text{ г.}$$

$$2. \quad 0,300 (\text{сплава}) - 0,0750 \text{ г (Zn)}$$

$$100 \quad \quad \quad - C\%$$

$$C = \frac{0,075 \cdot 100}{0,3} = 25\%.$$

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 $P=1,0000 \text{ г}$, $W_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0,4800 \text{ г}$.

1,0000 г (P) содержит 0,4800 г (Al_2O_3)

$$100 \quad \quad \quad - C\%$$

$$C = \frac{0,48 \cdot 100}{1} = 48,00\%.$$

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 дастся следующим положением. Отвешивание производят до четвертого десятичного знака¹, 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 напши чистоту препарата в девятью девять процентов, то должны писать 99,00%, а не 99%, иначе могут подумать, что вычисление производилось с точностью до 1%.

Наоборот, если мы взвешиваем до второго десятичного знака (например, осадитель), а вычисляем с точностью до 0,1%, то мы дадим неправильное представление о своей работе, если в первом случае напишем все четыре знака после запятой (например, вместо 1,25 г напи-

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

шем 1,2500 г), а во втором случае напишем два знака (например, вместо 99,6% напишем 99,60%).

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

ПРИМЕРЫ АНАЛИЗА ОПРЕДЕЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Предварительные замечания. Осадки кристаллические.
Осадки аморфные.**

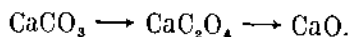
Предварительные замечания

При решении задач, которые приводятся ниже, мы будем пользоваться общими положениями весового анализа. Стойки зрения последних существуют только два типа задач: первый тип задач имеет дело с кристаллическими осадками, а второй — 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-жон в виде щавелевокислого кальция, а после прокаливании последнего получаем окись кальция (весовая форма); 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 склонен переходить 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).

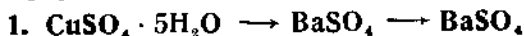
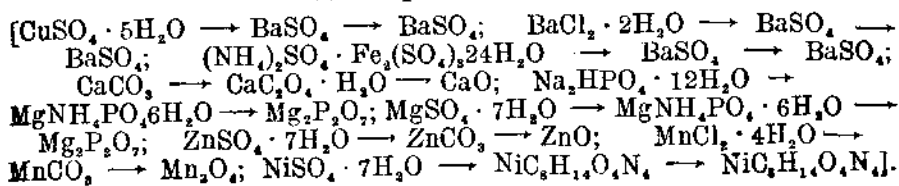
Общие положения, которые представляют наиболее важный момент весового анализа, должны быть хорошо усвоены занимающимся. Что же касается индивидуальных особенностей, то они при изложении каждой задачи будут оговариваться отдельно.

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 инди-

видуальные особенности и ход решения, основанный на общих положениях и индивидуальных особенностях.

Осадки кристаллические



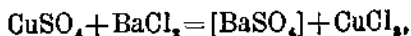
I. Числовые характеристики:

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

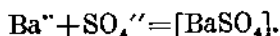
$$L_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10};^1 L_i = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

молей = 0,0025 г на литр.

II. Химизм метода. Метод основан на уравнении:



или:



III. Сущность метода заключается в том, что SO_4 -ион не подкисленного соляной кислотой горячего раствора осаждают горячим раствором хлористого бария. Образовавшийся осадок BaSO_4 отфильтровывают от охлаждающего 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. В виду этого при осаждении сернокислого бария искусственно повышают его растворимость прибавлением перед осаждением соляной кислоты и осаждением при возможно высокой температуре (чем ближе раствор температуре кипения, тем лучше). Подкисление и высокая температура 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 мл соляной кислоты вполне достаточно.

Не только соляная кислота, но и вода при температуре кипения, чувствительно повышает растворимость сернокислого бария², а

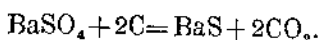
¹ Точнее, $0,94 \cdot 10^{-10}$ при 48°.

² При 100° $L_{\text{BaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-10}$.

потому фильтрование целесообразно производить после охлаждения раствора и промывать холодной водой.

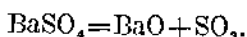
Отсюда правило: *Осаждать сернокислый барий из горячего раствора горячим раствором осадителя, фильтровать и промывать на холоду.*

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 Скрабаль¹, легко переходит в BaSO₄.

3. При высокой температуре, а именно при 800° и выше, BaSO₄ разлагается по уравнению:



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

Вывод: нельзя прокалывать осадок BaSO₄ при температуре более высокой, чем 800°. Поэтому, если есть подозрение, что температура прокаливания была слишком высока, целесообразно смочить прокаленный осадок каплей насыщенного раствора (NH₄)₂SO₄, 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 взбалтывания в течение 24 часов с раствором хлористого бария, как показали Гуллет и Душак², легко отмывается от хлористого бария. Поэтому медленное 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.

V. Ход анализа. Согласно общим положениям для кристаллических осадков навеска CuSO₄ · 5H₂O определяется равенством:

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

Для анализа выбирают кристаллы не выветрившиеся, с блестящими гранями. Навеску растворяют приблизительно в 100 мл горячей воды, к полученному раствору прибавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты.

Осадитель BaCl₂ · 2H₂O отweighивают в количестве (M/200) · 1,5 и растворяют приблизительно в 50 мл 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

¹ Skrabal, «Zeit. f. anal. Ch.» XL (1906), 584.

² Huilet und Duschak, «Zeit. f. anorg. Ch.» XL (1906), 198.

при энергичном помешивании стеклянной палочкой, пока не будет вылит $\frac{1}{2}$ 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 делается совершенно прозрачной.

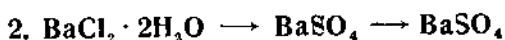
Если осадок отсядет раньше, чем охладится жидкость, последнюю охлаждают, поставив в фарфоровую чашу с холодной водой.

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

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

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

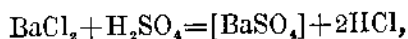
Вычисление результата анализа производят согласно указаниям, сделанным в параграфе о вычислениях результатов анализа.



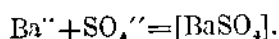
I. Числовые характеристики:

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

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. Определение. 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 концентрированную серную кислоту уд. в. 1,84 за стопроцентную. Значит, мы можем отвесить на технических весах 0,7 г. Удобнее перевести на объем. Очевидно,

$$V = 0,7 : 1,84 \approx 0,4 \text{ мл.}$$

Примем во внимание, что объем капли вытекающей из пробирки жидкости можно считать равным 0,05 мл. Отсюда $0,4 : 0,05 = 8$ капель концентрированной серной кислоты нужно растворить приблизительно в 50 мл воды и налить в прибор для осаждения кристаллических осадков. Нагревают оба раствора и ведут дальше ход анализа так, как указано в предыдущей 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 серпикислая 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. Шнейдер¹ 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 Кюстеру и Тиллю², при осаждении сульфат-иона хлористым барием образуется бариевая соль комплексной железосерной кислоты — $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2$, 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 Кюстер и Тиль², предлагают переводить Fe^{+++} -ион в щавелево- или виннокислый комплекс, или осаждают аммиаком, не отфильтровывая осадка, осаждают SO_4 -ион, а потом опять растворить; по Лунге, Fe^{+++} -ион осаждают и фильтрованием удаляют из раствора. Наиболее жизненным оказался последний способ. Но при этом нужно иметь в виду, что при осаждении из разбавленных растворов (как это обычно принято) осаждающаяся гидроксид 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из концентрированного раствора, а в подкисленном фильтрате, после промывания осадка, осаждают SO_4^{--} -ион в виде BaSO_4 .

Для этого навеску квасцов, равную $M/8 \cdot 10 \cdot 10 = M/800^4$, растворяют в 10 мл горячей воды, прибавляют 0,5 мл концентрированной HCl , осаждают 1,5 мл концентрированного раствора аммиака (расчет см. при определении железа) и прибавляют около 40 мл горячей воды.

¹ Е. А. Schneider, «Zeit. f. anorg. Ch.» XXII (1899), 424; XIX (1899), 97.

² Küster und Thiel, «Zeit. f. anorg. Ch.» XXII (1899), 424; XIX (1899), 97.

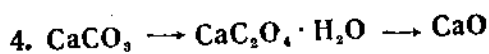
³ Küster und Thiel, «Zeit. f. anorg. Ch.» (1899), 454.

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

Перемешивают и фильтруют. Промывают горячей водой, пока фильтрат не достигнет приблизительно 100 мл. Нейтрализуют фильтрат соляной кислотой и еще прибавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты.

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

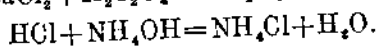
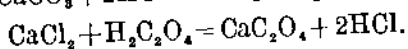
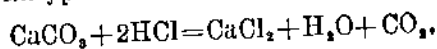
При нейтрализации аммиаком соляной кислоты дальнейшая нейтрализация избытка аммиака соляной кислотой обуславливает накопление в растворе хлористого аммония, который относится к осадку далеко не индифферентно. По Френсису и Гиану в присутствии 8-процентного хлористого аммония (но в отсутствие избытка хлористого бария) растворимость BaSO_4 повышается до 1:10000, в присутствии избыточного хлористого бария — до 1:50000. Присутствие в растворе 2,3% NH_4Cl повышает растворимость до 1:22000, но одновременное присутствие хлористого бария понижает растворимость BaSO_4 до 1:80000.



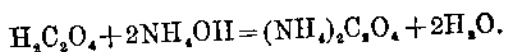
I. Числовые характеристики:

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

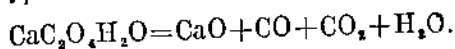
II. Реакции, лежащие в основе метода, выражаются следующими уравнениями:



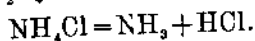
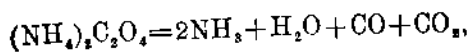
Так как щавелевая кислота берется в избытке, то аммиак нейтрализует также и избыточную щавелевую кислоту:



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



Образующийся при нейтрализации щавелевокислый и хлористый аммоний во время прокаливании разлагаются 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 1-процентным раствором щавелевокислого аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, сушат и прокаливают до постоянного веса. Весовая форма — CaO .

IV. Индивидуальные особенности.

1. Растворимость щавелевокислого кальция в воде при обыкновенной температуре равна $\sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,475 \cdot 10^{-5}$ молей или 146 г. $4,475 \cdot 10^{-5} = 0,0065$ г на литр, т. е. растворимость довольно заметная. Но в присутствии хлористого аммония она сильно возрастает¹. Так, при обыкновенной температуре растворимость осадка увеличивается вдвое в присутствии 0,1N раствора хлористого аммония; в пять раз — в присутствии 0,5N раствора; в шесть раз — в присутствии 1N раствора. В горячем растворе (98°) растворимость повышается еще значительно — в 7 раз в присутствии 0,1N раствора хлористого аммония; в 15 раз — в присутствии 0,5N раствора и почти в 20 раз в присутствии 2N раствора.

Даже аммиак повышает растворимость щавелевокислого кальция. Так, 0,1% раствор аммиака повышает растворимость осадка в 2 раза при обыкновенной температуре и в 4 раза — при 98°.

Вывод: при осаждении щавелевокислого кальция нужно избегать большого избытка аммиачных солей, а при наличии последних нужно брать избыток щавелевокислого аммония, исходя из повышенной растворимости. При определении CaCO_3 после растворения в соляной кислоте, осаждения и пейтрализации аммиаком в растворе образуется более чем 0,1N раствор хлористого аммония. Вот почему в 150 мл раствора должно находиться избыточного щавелевокислого аммоний не $(2 \cdot 10^{-9} : 10^{-6}) : 7 = 3 \cdot 10^{-4}$ молей или $142 \cdot 3 \cdot 10^{-4} = 0,04$ г, а в 7—8 раз больше. При нижеуказанных условиях в растворе будет находиться около 0,4 г щавелевокислого аммония.

Для того чтобы аммиак в избытке не оказывал растворяющего действия, нужно осаждать в присутствии индикатора (метилоранжа, метилрогта).

2. Щавелевокислый аммоний, хотя и понижает растворимость щавелевокислого кальция, но далеко не доводит ее до нуля². Не осаждаемая из раствора часть, очевидно, представляет собою молекулярную растворимость L_m . Последняя при 25° равна 0,00073 на литр, а при 98° равна 0,00163 на литр.

Поэтому, при очень точных определениях кальция фильтрование и промывание целесообразнее производить на холоде, особенно когда в растворе находится хлористый аммоний. В последнем случае при фильтровании горячих растворов ошибка доходит до 0,06%.

3. 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 пейтрализацию 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.

¹ Н. А. Тананаев и Х. М. Починок, О растворимости щавелевокислого кальция, «Заводская лаборатория», 1931, стр. 12.

² Н. А. Тананаев и Х. М. Починок, loco citato.

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

$$\begin{array}{rcl} 100 & \dots & 37,23 \\ x & \dots & 0,55 \end{array} \quad x = \frac{0,55 \cdot 100}{37,23} = 1,48 \text{ г}$$

концентрированной соляной кислоты.

Разделив найденное количество на удельный вес, получим объем соляной кислоты $V = 1,48/1,19 = 1,25$ мл. 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:

$$\begin{array}{rcl} 36,5 (\text{HCl}) : 17 (\text{NH}_3) & & \\ 0,55 (\text{HCl}) : x (\text{NH}_3) & & \end{array} \quad x = \frac{0,55 \cdot 17}{36,5} = 0,256 \text{ г}$$

газообразного аммиака.

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

$$\begin{array}{rcl} 100 & \dots & 25 \\ x & \dots & 0,256 \end{array} \quad x = \frac{0,256 \cdot 100}{25} = 1,02 \text{ г},$$

а объем $V = 1,02 : 0,910 = 1,12$ мл.

Для нейтрализации избытка щавелевой кислоты (0,5 М/200) 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 $V = 0,34 : 0,910 = 0,37$ мл.

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

Практически можно брать 2 мл.

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 мл концентрированного NH_3 . Полуторное количество будет равно $1,5 \cdot 1,5 = 2,25$ мл.

4. 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.

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

Вот почему осаждение производится шавелевой кислотой, а освободившуюся соляную кислоту и избыток шавелевой кислоты постепенно нейтрализуют аммиаком. Осаждение шавелевокислым 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). Шавелевокислый 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.

6. Осадок шавелевокислого 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 шавелевокислого и хлористого аммония происходит обильное газо-выделение.

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.

7. 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 лучше всего производить в стаканчике с притертой пробкой. Можно обойтись и без стаканчика, но тогда взвешивание производят так.

Произведя первое взвешивание прокаленного осадка в закрытом крышкой тигле, записывают разновески и прокаливают еще раз (минут пять). После охлаждения вновь взвешивают, но предварительно поставив на правую чашку весов все разновески вплоть до третьего десятичного знака. После этого ставят на левую чашку покрытый крышкой тигель с осадком и быстро заканчивают взвешивание. При быстром взвешивании изменением веса осадка можно пренебречь.

8. Произведение растворимости шавелевокислого кальция (при

¹ См. Th. Richards, Ch. Caffrey und H. Bisbee (Zeit. f. anorg. Ch., XXVIII, 1901, 74).

обыкновенной температуре) $L = 2 \cdot 10^{-3}$; отсюда растворимость в литре $L_i = \sqrt{2 \cdot 10^{-3}} = 4,475 \cdot 10^{-2}$. Растворимость в граммах в четверти литра (если на промывание будет затрачено четверть литра воды) будет равна $(4,475 \cdot 10^{-2} \cdot 146) : 4 = 0,00163$ г, т. е. довольно высока. Ричардс подтверждает этот вывод¹, утверждая, что в чистой воде щавелевокислый кальций настолько растворим, что ошибками, обусловленными 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%.

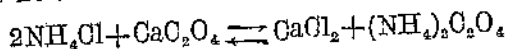
При промывании горячей водой ошибка значительно увеличивается, так как произведение растворимости $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 95° равно $10,3 \cdot 10^{-9}$. Значит $L_i = \sqrt{10,3 \cdot 10^{-9}} = 10^{-4}$.

Отсюда растворимость в граммах равна $146 \cdot 10^{-4} : 4 = 0,00365$, что отвечает 0,0014 г. А это 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, происходящая 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 со 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 1% щавелевокислого аммония.

9. Так как возможна обменная реакция



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

V. Ход определения на основании изложенного будет таков.

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

¹ Loco citato.

этого струей воды споласкивают внутренние стенки стакана, начиная сверху, пока не наберется около 50 мл. Раствор CaCl_2 в стакане перед прибавлением щавелевой кислоты должен быть нагрет до кипения.

Закрыв стакан часовым стеклом, в другом стакане емкостью 50 мл растворяют щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в количестве $(M/200) \times \times 1,5$ (взвешивая на технических весах), доводя раствор до кипения. Полученный горячий раствор щавелевой кислоты прибавляют к горячему раствору CaCl_2 (при чем объем жидкости теперь доходит до 100 мл) 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 мл 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 убедиться в достаточности прибавленного аммиака, прибавляют к раствору 2—3 капли метилпрота или метилоранжа. Аммиачный раствор прибавляют 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 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 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 мл набирают в пробирку, прибавляют 2—3 мл концентрированной HNO_3 ,¹ перемешивают, а затем прибавляют около 1 мл раствора (около 0,1N) AgNO_3 . Только прозрачный раствор или в крайнем случае слабая опалесценция являются признаком окончания промывания.

После промывания осадок сушат, прокалывают во взвешенном платиновом тигле со 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 прокалывать вместе с фильтром, даже предварительно не высушивая. Но при этом нужно соблюдать предосторожности, описанные в технике сжигания и прокалывания 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 смыть осадок со стенок стакана на фильтр.

¹ $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ трудно растворим в разбавленной азотной кислоте; поэтому нужно подкислять фильтрат достаточным количеством крепкой азотной кислоты.

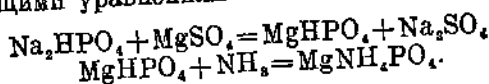


I. Числовые характеристики:
 $M_p = 358,22$; $M_w = 245,44$; $P_n = 1,79$; $W_n = 1,2274$;

$$L_p = 25 \cdot 10^{-13},$$

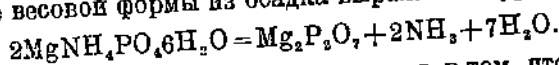
По Н. А. Тананаеву и П. С. Савченко¹, $L_n = 7,88 \cdot 10^{-14}$. Вместо осфорнокислой соли натрия можно взять $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Для первой соли $M_p = 199,13$ и $P_n = 0,9957$; для второй соли $M_p = 132,11$, а $P_n = 0,6606$.

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



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

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 $40-45^\circ$ обрабатывают по каплям разбавленным раствором аммиака до полного осаждения $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Затем прибавляют $1/4-1/2$ объема крепкого аммиака. Осевший осадок отфильтровывают, промывают аммиачной (1:4) водой, сушат и прокалывают до постоянного веса. Весовая форма — $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

IV. Индивидуальные особенности. 1. Осадителем является $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Из уравнения взаимодействия PO_4 -и Mg -ионов видно, что навеска фосфорнокислой соли $P = M/200$, а количество осадителя равно $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/200) \cdot 1,5$.

Для нейтрализации водородного иона кислого фосфата, а также для уменьшения растворимости осадка осаждение ведут (в конечном счете) в аммиачной среде. Но, как известно, NH_4OH выделяет из раствора магниевой соли объемистый аморфный осадок: $\text{MgSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Поскольку для осаждения берется избыток магниевой соли, вместе с MgNH_4PO_4 может осесть и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Во избежание этого осаждение ведут (как и в качественном анализе) в присутствии NH_4Cl .

Эмпирически найдено, что для данных условий количество NH_4Cl должно быть в 4 раза больше того, какое эквивалентно взятому количеству магниевой соли. Следовательно, $[2\text{NH}_4\text{Cl}/200 \cdot 1,5] \cdot 4$, т. е. несколько больше 3 г.

Что касается аммиака, то он требуется в количестве, необходимом для нейтрализации взятой соляной кислоты (0,5 мл) и для нейтрализации водородного иона кислого фосфата. Так как 0,5 мл концентрированной соляной кислоты отвечает $0,5 \cdot 1,19 = 0,595$ г раствора (37,23 · 0,595): $100 \rightarrow 0,222$ г HCl газообразного, то для нейтрализации $0,222$ г HCl потребуется $(0,222 \cdot 17):36,45 = 0,103$ г газообразного $\text{NH}_3 \rightarrow (0,103 \cdot 100):25 = 0,41$ г раствора $\text{NH}_3 \rightarrow 0,41 \cdot 0,91 = 0,45$ мл концентри-

¹ Н. А. Тананаев и П. С. Савченко, «Укр. Хим. Ж.», 1933, 203.

рованного раствора аммиака. Для нейтрализации водородного иона кислого фосфата аммиака потребуется $17/200 \rightarrow 0,085$ г газообразного $\text{NH}_3 \rightarrow (0,085 \cdot 100):25 = 0,34$ г раствора $\text{NH}_3 \rightarrow 0,34:0,91 \rightarrow 0,37$ мл. Всего аммиачного раствора потребуется $0,45 + 0,37 = 0,82$ мл, а полуторное количество даст нам окончательный объем аммиака: $0,82 \cdot 1,5 = 1,23$ мл. В круглых цифрах берут 1 мл и растворяют в 45 мл воды.

2. Осадок весьма склонен давать пересыщенные растворы, из которых он выделяется под влиянием энергичного механического воздействия (помешивание стеклянной палочкой). Особенно сильно это явление 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 мл концентрированной соляной кислоты. Кроме того, помешивание стеклянной палочкой должно быть особенно продолжительным и энергичным, чтобы этим способствовать выделению осадка.

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

4. Как показал Бубе¹, существуют два гидрата: моногидрат (при высоких температурах) и гексагидрат (при более низких температурах). Точка перехода $47-48^\circ$.

Гексагидрат труднее растворим, чем моногидрат.

Эти данные подтверждают наше исследование², что наилучшей температурой осаждения нужно считать 45° .

5. Осадок необычайно пристаёт к стенкам стакана, к которым прикасался при помешивании стеклянной палочкой (в местах прикосновения образуются гнезда кристаллизации). Ни один кристаллический осадок не обладает столь сильно выраженной склонностью отмечать 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 пластами.

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

6. Осадок фосфорнокислого магний-аммония подвергается далеко идущему гидролизу. Вычисления показывают³, что около 97% соли

¹ К. Бубе, «Zeit. f. anal. Ch.» 49, 525.

² А именно, изучение объемов осадка, полученного при различных условиях, и сопоставление в связи с найденным объемом качеств осадка и получаемых цифровых данных (Н. А. Таганова, «Заводская лаборатория», 1935, 1943).

³ О вычислении процента гидролиза см. петируемую работу Н. А. Таганова и П. С. Савченко.

гидролизировано. На основании определения концентрации гидроксильных ионов находим, что для насыщенного раствора осадка $P_H = 10$.

(действительно, фенолфталеин, введенный в насыщенный раствор фосфорнокислого магний-аммония, окрашивается в красный цвет.

7. Хлористый аммоний действует двояко на осадок фосфорнокислого магний-аммония. Небольшие количества (0,1N раствора), согласно общему правилу, несколько понижают растворимость, но большие количества, заметно повышают растворимость. Однонормальный раствор хлористого аммония увеличивает растворимость осадка почти втрое.

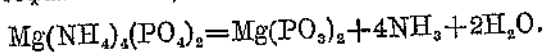
Это будет вполне понятно, если примем во внимание, что хлористый аммоний как некая кислота (соль слабого основания и сильной кислоты) имеет для однонормального раствора

$$P_N = 7 - \frac{1}{2} P_K = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 = 4,625.$$

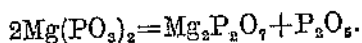
При малых же концентрациях хлористого аммония кислотность последнего парализуется щелочностью (следствие гидролиза) осадка.

В этом случае сказывается понижающее растворимость действие одноименного иона.

Большое количество хлористого аммония вредно отражается на качестве осадка по другим причинам. Нейбауер¹ непосредственными опытами показал, что, чем больше присутствует в растворе солей аммония, тем больше терится при прокаливании фосфорной кислоты, которая улетучивается в виде P_2O_5 . По Нейбауеру, в присутствии большого количества хлористого аммония часть фосфата осаждается в виде $Mg(NH_4)_2(PO_4)_2$. Это соединение распадается при нагревании на метафосфат магния, аммиак и воду:



Метафосфат при прокаливании постепенно переходит в пирофосфат, теряя P_2O_5 :



С другой стороны, количество хлористого аммония должно быть достаточно, чтобы от аммиака не осаждалась гидроксид магния.

8. 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, при расчете даже на безводный осадок, растворимость равна $6,3 \cdot 10^{-6} \times 137 = 863 \cdot 10^{-6}$ в литре, а в 150 мл $= 863 \cdot 10^{-6}$; $6,7 = 130 \cdot 10^{-6}$ 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 NH_4Cl чувствительно растворяет осадок.

Поэтому осаждение ведут в присутствии аммиака. Наши опыты показали, что осадок практически не растворим в 0,1N растворе аммиака. Чтобы достичь такой концентрации, нужно в нашем случае после осаждения прибавить $[(1,7 : 6,7) \cdot 100 : 25] : 0,910 \approx 1,1$ мл.

¹ Neubaue r, «Zeif. f. anorg. Ch.» 2, 45; 4. 251.

² Если принять $L_P = 7,88 \cdot 10^{-13}$, то $L_i = 4,3 \cdot 10^{-5}$.

Принимая во внимание летучесть аммиака, лучше всего прибавить 1,5 мл.

Обычно прибавляемый огромный избыток ($\frac{1}{3}$ объема всего раствора) концентрированного аммиака не только излишен, но и вреден.

К. Бубе, исследуя состав фосфорнокислого магний-аммония, пришел к выводу, что аммиак разлагает фосфорнокислый магний-аммоний с образованием тримагниевого фосфата $[Mg_3(PO_4)_2]$.

Таким образом, при осаждении фосфорнокислого магний-аммония нужно избегать большого избытка как аммиака, так и хлористого аммония.

9. Нецелесообразно производить осаждение с самого начала крепким аммиаком: образующийся осадок занимает большой объем (иногда половину стакана) и 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 небольшой мути) быстро растворяется при помешивании. Наконец, наступает момент (который можно назвать критическим моментом), когда образующаяся 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 осадок не появляется, прибавляют 1—2 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 2—3 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 осаживается 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.

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

Вывод: фильтр нужно сжигать отдельно от осадка.

Для этого лучше всего применить следующий прием. Высушен-

ный осадок вместе с фильтром (держа последний конусом вверх) помещают в платиновый тигель (на расстоянии от дна на половину высоты тигля) и *осторожно* обнимая пальцами фильтр, высыплют осадок в тигель. После этого *особенно осторожно* (осадок пылит!) перевертывают фильтр отверстием вверх и закрывают последнее, загибая края фильтра. В заключение фильтр скручивают в трубку и обвивают его платиновой проволокой, подготовив, таким образом, фильтр со следами осадка к сжиганию.

Перенесенный в тигель осадок сначала осторожно, а потом сильнее, прокалывают до получения пиросоли. Только теперь сжимают, обугливают, бросают наполовину озолотый фильтр в тигель и окончательно прокалывают осадок до постоянного веса.

В присутствии прокаленного осадка фильтр озоляется значительно легче.

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 нестерпевшие кусочки фильтра, то с палочки смывают каплями крепкой азотной кислоты приставшие крупинки осадка и выпаривают азотную кислоту на водяной бане, а затем прокалывают еще раз до полного сгорания частичек угля.

11. 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 концентрированную азотную кислоту.

12. 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.

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

Вот почему вначале нагревать нужно осторожно, пока не исчезнет запах аммиака. Для получения пиросоли нужно прокалывать осадок на сильном огне.

V. Ход определения. Навеску фосфорнокислой соли, равную $M/200$, растворяют приблизительно в 50 мл воды; к полученному раствору прибавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты. В маленьком стаканчике, приблизительно в 50 мл воды, растворяются $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в количестве $(M/200) \cdot 1,5$ и NH_4Cl в количестве $[(2 M/200) \cdot 1,5] \cdot 4$. Полученный раствор соли магния и хлористого аммония прибавляют к раствору фосфата, при чем осадок не образуется. Нагревают раствор до $40-45^\circ$. Аммиак в количестве 1 мл растворяют приблизительно в 45 мл воды в сосуде для осаждения кристаллических осадков и нагревают до $40-45^\circ$.

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, ста-

раются вызвать появление осадка энергичным помешиванием (после падения каждой капли осадителя) в течение 2—3 минут. По окончании осаждения на глаз, оставшуюся порцию аммиака можно прибавлять быстро.

В заключение прибавляют 1,5 мл концентрированного раствора аммиака каплями и при энергичном помешивании, иначе может выпасть аморфный осадок $Mg(OH)_2$, толстым слоем покрывающий тонкий слой кристаллического осадка.

После отстаивания осадка прозрачный раствор сливают через аналитический фильтр; осадок смывают на фильтр со стенок и дна стакана посредством промывной жидкости, состоящей из 10 объемов воды и 1 объема аммиака. Промывают до удаления ионов хлора, что является признаком полного удаления соли магния.

Для проверки на полноту промывания берут около 5 мл фильтрата, хорошо подкисляют азотной кислотой и прибавляют около 1 мл 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 прокалывают осторожно, а затем (по исчезновении запаха аммиака) прокалывают на сильном пламени (даже на паяльном столе).

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

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



1. Числовые характеристики:

$$M_p = 246,49; M_w = 245; P_n = 1,2325; W_n = 1,3274.$$

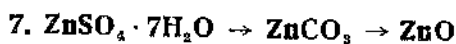
Для $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

$$M_p = 203,34; P_n = 1,0167.$$

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 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 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 $Mg(OH)_2$. Если для анализа берут окись магния или углекислый магний, то их предварительно растворяют в кислоте.

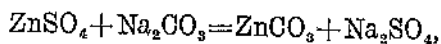


(В отсутствие и в присутствии аммиачных солей)

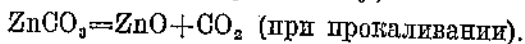
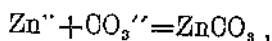
I. Числовые характеристики:

$$M_p = 287,11; M_w = 81,38; P_n = 1,4356; W_n = 0,4069.$$

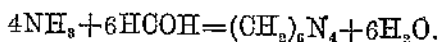
II. Реакции, лежащие в основе метода:



или



В присутствии аммиачных солей вышеприведенным реакциям предшествует следующая:



III. Сущность метода заключается в том, что ион цинка медленно осаждают из горячего раствора содой в виде углекислого цинка. После отфильтровывания, промывания горячей водой и сушения прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают в виде окиси цинка.

В присутствии аммиачных солей последние предварительно разрушают действием формальдегида.

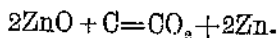
IV. Индивидуальные особенности.

1. При действии соды на соль цинка вначале осаждается аморфный осадок¹, который постепенно превращается в кристаллический. Опыт показал, что результаты получаются лучше, если углекислый цинк осаждают по типу кристаллических осадков.

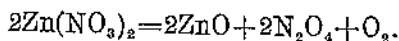
Значит, навеска цинковой соли должна быть равна $M/200$, а осаждение должно производиться из разбавленных растворов медленно, по каплям.

2. Углекислый цинк при прокаливании легко переходит в окись цинка, которая в накалинном состоянии имеет желтый цвет, а по охлаждению белеет.

3. Окись цинка восстанавливается углем фильтра:



Поэтому высушенный осадок нужно, по возможности, прокалывать в отсутствие фильтра и притом в фарфоровом тигле. После озоления фильтра остаток нужно смочить каплей крепкой азотной кислоты, выпарить и снова прокалить, при чем получается окись цинка:



4. В присутствии аммиачных солей ни сода, ни едкий натр не осаждают цинка, так как образуется при этом прочный аммиачный комплекс цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2]$.

Но если к раствору, содержащему аммиачную соль, прибавить формальдегида (40-процентный раствор которого называется формалином), то аммиачные соли выходят из сферы реакции, раствор делается кислым и уже становится возможным осаждение содой.

¹ Н. А. Таманцев и Л. Т. Еременко, «Заводская лаборатория» III (1935), 444.

Пронсходящие при этом реакции и основанные на них расчеты подробно изложены при описании определения магния в виде окиси.

V. Ход определения.

А. В отсутствие аммиачных солей. Берут навеску, равную $M/200$, растворяют приблизительно в 100 мл и нагревают до начинающегося кипения. На технических весах отвешивают соду [приблизительно $(M/200) \cdot 1,5$], растворяют приблизительно в 50 мл горячей воды (в приборе для осаждения кристаллических осадков) и также нагревают до начинающегося кипения.

Теперь по каплям прибавляют раствор соды к раствору цинковой соли и все время энергично помешивают.

Когда осадок отседает, фильтруют, промывают горячей водой, пока не перестанет синеть лакмусовая бумага, смоченная каплей промывной жидкости, стекающей с конца трубки воронки.

Осадок с фильтром сушат, фильтр сжигают отдельно: прокалывают в фарфоровом тигле. Прокаленный осадок должен быть белого цвета.

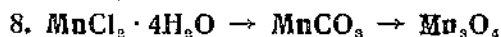
Б. В присутствии аммиачных солей¹. К нормальной навеске сернокислого цинка прибавляют 1,2 или 3 г хлористого аммония и растворяют приблизительно в 100 мл горячей воды. Теперь к раствору прибавляют формалина из расчета по 3 мл на каждый грамм хлористого аммония (относительно расчетов см. определение магния в виде окиси магния).

Чтобы убедиться, что после прибавления формальдегида реакция делается кислой, прибавляют 2—3 капли метилоранжа или метилрога — раствор краснеет.

Нагревают на водяной бане (или на горелке) около 5 минут, прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют едким натром до слабого розового окрашивания. Окраску обесцвечивают 1—2 каплями разбавленной соляной кислоты. Теперь осаждают содой, поступая до конца анализа так, как указано выше.

Примечание. Когда отделяют цинк аммиаком от других металлов, то обычно цинк осаждают в виде сернистого цинка, затрачивая большое количество времени на фильтрование и промывание, так как сернистый цинк необычайно трудно фильтруется и промывается.

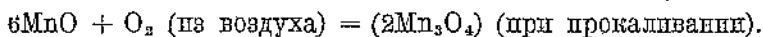
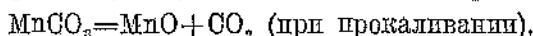
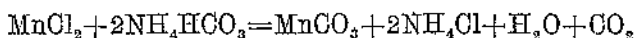
Применяя же формальдегид, можно осаждать цинк в виде кристаллического, хорошо фильтрующегося осадка: если одновременно с ионом цинка не присутствуют другие катионы, дающие осадок с содой.



I. Числовые характеристики:

$$M_p = 197,91; M_w = 228,79; P_n = 0,9895; W_n = 0,3817.$$

II. Химизм метода. Метод основан на уравнениях:



По таким же уравнениям происходят реакции при осаждении содой.

III. Сущность метода заключается в том, что нейтраль-

¹ Н. А. Тананаев и Л. Т. Еременно, loco citato.

ный или слабощелочной раствор, содержащий Mn -ион, осаждают углекислым аммонием или содой.

Образовавшийся осадок углекислого марганца отфильтровывают из горячего раствора, промывают холодной водой, прокалывают при высокой температуре и взвешивают. Весовая форма Mn_2O_3 .¹

IV. Индивидуальные особенности.

1. Углекислый марганец осаждается вначале аморфным, а потом превращается в кристаллический.

Исследования показали², что наилучшие результаты получаются, если углекислый марганец осаждают по типу кристаллических осадков. Осажденный по типу аморфных осадков углекислый марганец осаждается вначале действительно как аморфный, но значительно адсорбирует соду (получается 104%), т. е. адсорбирует соду в значительно большей степени, чем типично аморфный осадок, например гидроксид алюминия, железа, меди. При этом осадок углекислого марганца буреет, фильтруется и промывается сравнительно медленно (от $\frac{1}{2}$ до 2 часов). Осажденный же из разбавленных растворов, в течение 20—30 минут (значит по типу кристаллических осадков), углекислый марганец осаждается значительно чище (получается 100,3%). Осадок белого цвета, не буреет при фильтровании и промывании (даже на другой день); фильтруется и промывается значительно быстрее (от 15 до 30 минут).

2. Все кислородные соединения марганца при прокаливании на паяльном столе, т. е. при очень высокой температуре (900—1000°) переходят в Mn_2O_3 . Прокаливание при более низких температурах обуславливает появление в осадке окиси марганца Mn_2O_3 в различных количествах, в зависимости от температуры. Последнее обстоятельство, очевидно, было причиной спорных взглядов различных исследователей, которые могли вести прокалывание при различных температурных условиях.

3. Закись марганца весьма трудно восстанавливается до металла, потому сжигание осадка можно производить вместе с фильтром. Только в конце прокалывания целесообразно смочить осадок азотной кислотой.

4. При осаждении содой последняя сопряженно осаждается вместе с осадком и целиком не отмывается, вследствие чего увеличивается вес прокаленного осадка. Отсюда вывод: осадок после прокалывания и взвешивания промывают горячей водой, а затем снова прокалывают и взвешивают. (Если лакмусовая бумага не синее, то вторичное фильтрование излишне.)

5. При осаждении углекислым аммонием нужно иметь в виду, что продажный препарат состоит главным образом из бикарбоната, а потому при расчете количества осадителя нужно исходить из бикарбонатной формулы:

$$[(2 \cdot 79 = 158) : 200] \cdot 1,5 \approx 1,2 \text{ г.}$$

¹ Об определении марганца в виде Mn_2O_3 при осаждении в виде карбоната см:

a) Tamm, «Zeit. f. anal. Ch.» II (1872), 425.

b) Fresenius, Quant. Analyse, § 78.

c) Friedheim und Brühl, «Zeit. f. anal. Ch.» 38 (1899), 690.

d) Goosch und Austin, «Zeit. f. anorg. Ch.» 47 (1898), 264.

² Н. А. Тананаев, К вопросу об осаждении аморфных осадков, «Заводская лаборатория», 1935.

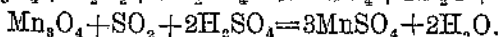
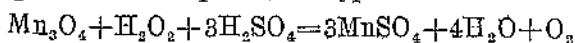
Что касается соды, то ее навеска будет равна (106:200) $1,5 \approx 0,75$ г.

V. Х о д о п р е д е л е н и я. Рассчитанную навеску растворяют в 100 мл горячей воды и постепенно, по каплям, прибавляют 50 мл холодного раствора¹ углекислого аммония (или приблизительно 0,75 г Na_2CO_3 в 50 мл горячей воды). После осаждения раствор с осадком оставляют на водяной бане, пока не отседет осадок, затем фильтруют и промывают горячей водой до прекращения щелочной реакции в промывных водах.

Еще влажный осадок вместе с фильтром, фиксируя последний конусом кверху, кладут в платиновый тигель и осторожно высушивают на маленьком пламени. Высушенный осадок прокаливают сначала не сильно, пока не обуглится фильтр, а затем очень сильно на пальном столе или в электрической печи, в пределах 900—1000° прокаливают до постоянного веса, охлаждают и взвешивают.

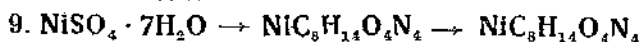
Если осаждение производилось содой, к взвешенному осадку приливают около полтиглия воды и нагревают до кипения. Если совершенно прозрачная жидкость (не содержащая твердых крупинок осадка) окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет, жидкость сливают через фильтр, а осадок еще раз промывают горячей водой и еще раз прокаливают.

Весьма полезно осадок (после определения) обработать полуторным избытком серной кислоты в присутствии перекиси водорода или водного раствора сернистого газа. Тогда осадок растворяется с образованием сернокислого марганца по уравнениям:



Раствор выпаривают, а остаток прокаливают (подробности см в параграфе об определении марганца в виде сернокислого марганца) до получения безводного сернокислого марганца, который, очевидно, представит новую весовую форму.

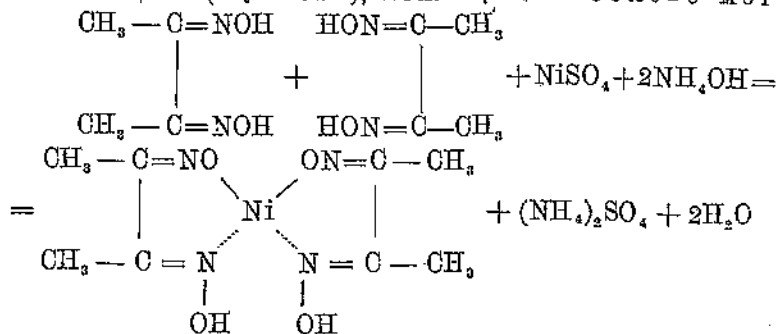
Очевидно, результаты, вычисленные на основании обеих весовых форм (Mn_2O_4 и MnSO_4), должны быть одинаковыми.



I. Числовые характеристики:

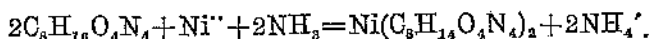
$$M_p = 280,86; M_w = 288,7; P_n = 1,4043; W_n = 1,4435.$$

II. Реакция (Чугаева), лежащая в основе метода:



¹ Раствор углекислого аммония должен быть приготовлен при обыкновенной температуре, так как при нагревании углекислый аммоний легко разлагается на аммиак и углекислый газ.

или:

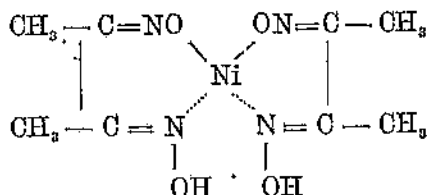


III. Сущность метода заключается в том, что Ni-ион осаждают спиртовым раствором диметилглиоксима. Образовавшееся соединение диметилглиоксима никеля после фильтрования через тигель Гуча промывают горячей водой, сушат при 110—120° в течение 45 минут и по охлаждению взвешивают.

Весовая форма имеет состав $NiC_5H_{14}O_4N_4$, содержащий 20,33% никеля.

IV. Индивидуальные особенности.

1. Диметилглиоксим никеля представляет собою внутренний комплекс, имеющий такое строение:



Под внутренними комплексными соединениями разумеют такие солеобразные соединения, у которых металлические атомы соединены с каким-нибудь радикалом одновременно главной и побочной связью.

Внутрикомплексное соединение никеля осаждается из раствора в виде яркокрасного кристаллического осадка, практически нерастворимого в воде, даже горячей.

2. В минеральной кислоте осадок чувствительно растворим; поэтому выделяющуюся при реакции кислоту нейтрализуют аммиаком. Последний в небольшом количестве способствует понижению растворимости осадка, но в присутствии большого количества аммиака осадок выпадает с большим запозданием. Осадок практически не растворим в разбавленной уксусной кислоте, которая находится в растворе в присутствии уксуснокислого натрия.

Чувствительно растворяется осадок в спиртовых растворах, содержащих спирт выше 50% по объему. Поэтому осадок можно считать практически нерастворимым в растворах, в которых содержание спирта не превышает одной трети по объему.

3. Для диметилглиоксима никеля, как кристаллического осадка, навеска должна равняться $M/200$, т. е.:

$$P = 280,86 : 200 = 1,4043 \text{ г.}$$

Но выделяющийся осадок настолько обременит, что такой навеской пользоваться нельзя. Лучше всего, исходя из индивидуальной особенности образующегося осадка, применять 0,02N растворы соли никеля. Тогда для сернокислого никеля:

$$P = 280,86 : 1000 = 0,2809 \text{ г}$$

(что отвечает 0,0587 г металлического никеля).

4. Из уравнения реакции видно, что один грамм-ион никеля вступает в реакцию с двумя молекулами диметилглиоксима. Так как молекулярный вес сернокислого никеля равен 281, а диметилглиоксим имеет молекулярный вес равный 116, то полуторное количество диметилглиоксима, отвечающее навеске (около 0,28 г) будет равно приблизительно 0,35 г.

Так как диметилглиоксим имеется обычно в виде однопроцентного спиртового раствора, то для осаждения никеля из взятой навески достаточно взять 40—50 мл имеющегося спиртового раствора. Если не имеют спирта, можно взять аммиачный раствор.

5. Главную массу осадка составляет органическое вещество, не выдерживающее высоких температур, а потому полученный осадок сушат при 110—120° до постоянного веса, который достигается обычно через 45 минут.

6. Расчет процентного содержания производится согласно общим формулам. Необходимо только помнить, что, применительно к индивидуальным особенностям осадка, величины P (P_n) и W (W_n) уменьшены в пять раз, если исходить из величин для кристаллического осадка.

Очень часто никель определяют в неопределенных соединениях — в сплавах и рудах и выражают процентное содержание в навеске в виде металлического никеля.

Так как диметилглиоксим никеля содержит 20,33% никеля, то для выражения количества никеля в процентах исходят из формулы:

$$C = 20,33 \cdot \frac{W}{P} \% ^1)$$

В этой формуле W означает весовую форму, т. е. вес высушенного осадка, а P — навеску.

V. Х о д о п р е д е л е н и я. Навеску сернокислого никеля около 0,28 г растворяют приблизительно в 100 мл воды и нагревают до кипения. В сосуд для осаждения наливают около 50 мл однопроцентного спиртового раствора диметилглиоксима и прибавляют быстро чередующимися каплями, при энергичном помешивании стеклянной палочкой, в горячий раствор навески. Необходимо, чтобы во время прибавления осадителя раствор навески был все время возможно горячим.

После прибавления всего осадителя нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком, прибавляя его каплями и при энергичном помешивании, пока не будет ощущаться слабый аммиачный запах.

Зная количество освободившейся кислоты, можно рассчитать полуторное количество аммиака.

После нейтрализации дают осадку окончательно отстоять на водяной бане (или электрической плитке) в течение часа. Отсевший осадок фильтруют через тигель Гуча и промывают горячей водой. Для ускорения сушения тигель ставят сначала на слой из обрезков фильтровальной бумаги. Когда избыток жидкости всосется бумагой, осадок сушат при 110—120° в течение 45 минут или одного часа.

Точно так же ведут определение никеля, если в качестве исходного вещества берут металлический никель. Его навеску, равную приблизительно 0,059 г, сначала растворяют в азотной кислоте. Избыток

¹⁾ Приведенная формула вытекает из следующих рассуждений:

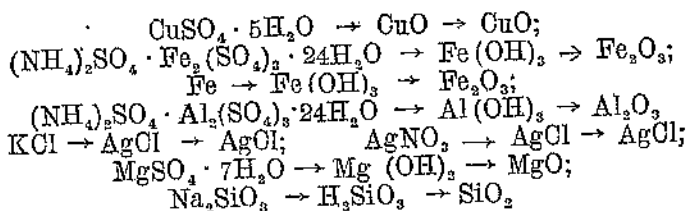
$$\frac{100 - 20,33}{1,44(W) - x} ; \quad x = \frac{1,44(W) \cdot 20,33}{100} ; \quad \frac{1,40(P) - x}{100 - C\%} ;$$

$$C = \frac{100 \cdot W \cdot 20,33}{100 \cdot P} = 20,33 \cdot \frac{W}{P} \%$$

кислоты нейтрализуют едкой щелочью до появления муты, которую растворяют, прибавляя каплю—две соляной кислоты.

В остальном поступают так, как указано выше.

Осадки аморфные

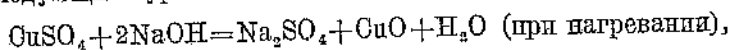


10. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuO}$

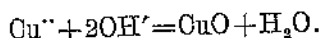
I. Числовые характеристики:

$$M_p = 249,71; M_w = 79,57; P_n = 0,6243; W_n = 0,3979.$$

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 прокалывают 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

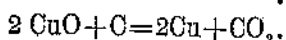
сквозь фильтр промывная жидкость имеет нейтральную на лакмус реакцию, в то время как едкая щелочь не вся еще отмыта. Объясняется это тем, что, по мере промывания осадок уплотняется до такой степени, что промывная жидкость не в состоянии отмыть едкую щелочь по всей толще осадка, а только на поверхности тех канальцев, по которым она стекает в фильтрат. Но если такой осадок, промытый до нейтральной реакции, прокалить в тигле, а потом прокислять с небольшим количеством воды и испытать фенолфталеином, то реакция окажется щелочной (фенолфталеин краснеет). Объясняется это тем, что от прокалывания осадок сильно сжимается и едкая щелочь делается уязвимой для растворителя (воды).

Отсюда делают такой вывод: осадок после прокалывания 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 прокалывают и взвешивают. Опыт показал, что в некоторых случаях, а именно при осаждении из разбавленных растворов, в прокаленном осадке находилось такое количество едкой щелочи, что на нее (после промывания осадка) затрачивалось около 0,5 мл децинормальной соляной кислоты.

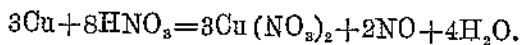
Поэтому во всех случаях, когда осаждение вынуждено производить из разбавленных растворов (например в контроле производства), на эту особенность осадка нужно обращать внимание.

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

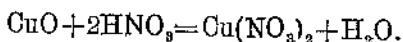
3. Окись меди необычайно легко восстанавливается углем фильтра по уравнению:



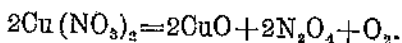
Доказательством этого может служить то, что осадок после прокалывания имеет коричневатый оттенок. Если такой осадок смочить 4—2 каплями крепкой азотной кислоты, то уже на холоду появляются бурые пары двуокиси азота, так как медь реагирует с азотной кислотой по уравнению:



Выделяющаяся при реакции NO буреет, соединяясь с кислородом воздуха в NO_2 . Если бы осадок состоял только из одной окиси меди, то выделения бурых паров не было бы, так как окись меди реагирует с азотной кислотой по уравнению:



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



Вывод делаем такой: осадок после сжигания и охлаждения фильтра нужно смазывать 1—2 капля

ми крепкой азотной кислоты, затем осторожно выпаривать и прокаливаться.

Вышеприведенные 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 отвеивать, то целесообразнее отвесить сравнительно большое количество с таким расчетом, чтобы в 5 мл 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.

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

В пробирку наливают 5 мл 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 мл, хорошо перемешивают, оставляют палочку в стакане и закрывают последний часовым стеклом. Сейчас же после этого готовят все необходимое для фильтрования согласно указаниям, сделанным в параграфе о технике весового анализа.

Теперь фильтруют, сливая жидкость доотказа, прибавляют к осадку около 15 мл 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 прокалывают в фарфоровом тигле, принимая во внимание 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 прокалывают до постоянного веса.

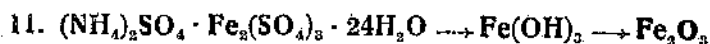
¹ Если осадок даже при температуре кипения раствора не чернеет, то это указывает на возможное присутствие в едком натре органических веществ (вследствие попадания бумаги и пр.). Такой едкий натр нужно предварительно сплавить в серебряном или никелевом (но не платиновом) тигле для разрушения органических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

Прежде чем выбросить осадок, к нему прибавляют 1—2 мл 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 прокаливании 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.

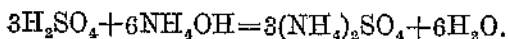
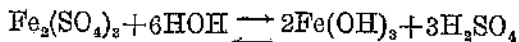
Испытание на полноту промывания едкого натра производят после прокаливании и взвешивания осадка, наливая в тигель Гуча горячей воды и испытывая фильтрат на фенолфталеин (или лакмус).



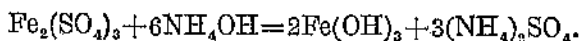
I. Числовые характеристики:

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

II. Метод основан на следующих реакциях:

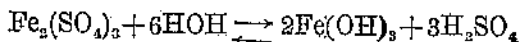


Суммарно:

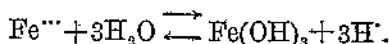


III. Сущность метода заключается в том, что освобождающуюся при гидролизе железных квасцов серную кислоту нейтрализуют аммиаком; осевшую гидроокись железа фильтруют, промывают горячей водой, сушат, прокаливают и взвешивают. Весовая форма — Fe_2O_3 .

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



или:



Как известно, гидролиз способствует сильное разбавление водой и повышенная температура. При нагревании раствора до закипания гидролиз заходит так далеко, что даже из крепких растворов железо выпадает само по себе, без прибавления осадителя, осаждаясь частично в виде гидроокиси 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 осадка. Для этой цели прибавляют кислоту, в данном случае лучше крепкую азотную в количестве 0,5 мл.

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

3. Навеска железных квасцов берется равной $M/6 \cdot 20 \cdot 10 = M/1200$. В качестве осадителя берут 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 мл крепкой азотной кислоты.

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

$$100 \dots 25$$

$$x = \frac{0,09 \cdot 100}{25} = 0,36 \text{ г раствора.}$$

$$x \dots 0,09$$

Принимая во внимание, что $V = P/d$, имеем, что объем требуемого аммиака $V = 0,36 : 0,910 = 0,4$ мл.

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

Чтобы найти количество безводной азотной кислоты, составляем пропорцию:

$$100 \dots 65,3$$

$$x = \frac{65,3 \cdot 0,7}{100} = 0,457 \text{ г.}$$

$$0,7 \dots x$$

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 0,457 безводной азотной кислоты, составляем пропорцию:

$$65,3 \dots 17$$

$$x = \frac{0,457 \cdot 17}{65,3} = 0,12 \text{ г}$$

$$0,457 \dots x$$

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

$$100 \dots 25$$

$$x = \frac{0,12 \cdot 100}{25} = 0,48 \text{ г раствора } \text{NH}_3.$$

$$x \dots 0,12$$

¹ Так как в растворе молекула квасцов распадается, между прочим, на два трехвалентные иона железа, то грамм-эквивалент квасцов $\text{Э} = M/6$.

Отсюда требуемый объем аммиака $V = 0,48 : 0,910 = 0,527$ мл.

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

V. Ход определения. Рассчитанную навеску железных квасцов количественно переносят в стакан. Для анализа выбирают неветрившиеся кристаллы. В стакан наливают около 10 мл горячей воды для растворения навески, затем 0,5 мл крепкой азотной кислоты и ставят на водяную баню или на сетку, подогреваемую маленьким пламенем газовой горелки, или в горячую воду (в фарфоровой чаше). Около 1,5 мл концентрированного аммиака (25%) в пробирке разбавляют до 5 мл и быстро приливают к раствору навески. Образовавшийся осадок тщательно перемешивают и разбавляют горячей водой до 150 мл. Хорошо перемешивают; палочку оставляют в стакане и закрывают последний часовым стеклом. Пока осадок отсаживается (в течение 5 минут), быстро готовят все необходимое для фильтрования и прогревают воронку горячей водой.

После этого сливают через фильтр прозрачную жидкость дотказа, к осадку прибавляют около 15 мл 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^{2-} -ионов. Осадок высушивают и прокалывают в фарфоровом тигле до постоянного веса. Фильтр сжигают отдельно от осадка.

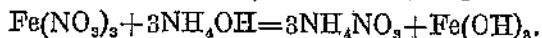
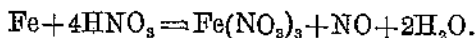
12. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

В качестве примера разберем анализ железной (цветной) проволоки.

I. Числовые характеристики:

$$M_p = 55,84; M_w = 159,68; P_n = 0,0931; W_n = 0,1331.$$

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 мл, осаждают рассчитанным избытком аммиака, хорошо перемешивают, прибавляют горячей воды до 150 мл и снова перемешивают. После этого палочку оставляют в стакане, покрыв затем последний часовым стеклом. После отсаживания осадка (приблизительно через 5 минут) осадок фильтруют, промывают горячей водой, сушат и прокалывают до постоянного веса.

IV. Индивидуальные особенности.

1. Гидроокись железа осаждается из разбавленных растворов в виде объемистого аморфного осадка. Чем более разбавлен раствор железа,

чем более разбавлен 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 — у серно-кислых и еще менее — у 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%.¹

Де-Конинк² объясняет повышенное содержание железа загрязнением аммиака кремневой кислотой, которая извлекается аммиаком из стекла. Мои исследования только частично подтвердили 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 гидроксиды железа, т. е. чем сильнее выражен коллоидальный характер осадка.

Такое допущение подтверждается внешним видом осадка и различными результатами при различной обработке осадка.

Если прокалывать осадок в виде сравнительно больших кусков, то на его поверхности при повышенной температуре появляются трещины. Иногда частички осадка высканивали 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 гидроксиды железа после озоления фильтра, прежде чем прокалывать, 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 кусков, то целесообразно перед прокаливанием растворить в небольшом количестве крепкой азотной кислоты, раствор выпарить, а оставшееся азотнокислородное железо прокалить до постоянного веса.

2. Прокалывание ведут обычно на горелке Теклу или Бунзена. Прокалывание на паяльном столе излишне, но не вредно. Распространенное мнение о недопустимости прокалывания окиси железа на паяльном столе нельзя считать обоснованным. Два осадка, давшие после

¹ Подробности см. N. A. Tananaeff, Zur Frage über die Gewichtsbestimmung des Eisens und über die schnelle Auflösung des geglühten Eisenoxids, «Zeit. f. anorg. Ch.» 136 (1924), 184, 188.

² L. L. de Koninck, Lehrbuch der chemischen Analyse, Bd. I (1924).

прокаливания на горелке (Теклу 99,83 и 99,75 %, после прокаливания на паяльном столе в течение $1\frac{3}{4}$ часа показали 99,80 и 99,72%, а после вторичного прокаливания 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 $\text{Fe}/3 \cdot 20 \cdot 10 = \frac{56}{1000}$, т. е. около 0,1 г.

Согласно уравнению, на один грамм-атом железа расходуется 4 молекулы, т. е. $63 \cdot 4 = 252$ г азотной кислоты ($d=1,4$; 65%). Очевидно, для растворения 0,1 г, придется затратить $252 \cdot 0,1 : 56 = 0,45$ 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 удельный вес (1,4) 0,8 мл 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 (0,75 г).

Количество безводного аммиака, очевидно, будет равно $(0,75 \cdot 17) : 63 = 0,2$ г, а количество водного аммиака будет равно $0,2 \cdot 100 : 17 = 1,18$. Разделив на удельный вес (0,910), получим 1,3 мл концентрированного аммиака. Полуторное количество составит 2 мл. Следовательно, для осаждения железа в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из раствора навески в 0,1 г в 0,8 мл крепкой азотной кислоты ($d=1,4$) нужно взять 2 мл крепкого раствора аммиака ($d=0,910$; 25%).

5. В железной проволоке обычно присутствуют в незначительной степени примеси, 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 . Де-Конинк¹ рекомендует определять вес примешанной двуокиси кремния сплавлением осадка с KHSO_4 , обработкой сплава водой и фильтрованием. Оставшуюся нерастворенной SiO_2 промывают, прокаливают и взвешивают. Остальные примеси влияют на осадок неощутимо.

6. Водные растворы аммиака разъедают стенки стеклянного сосуда, извлекая оттуда кремниекислоту. Последняя загрязняет осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, увеличивая его вес после прокаливания. Поэтому при точных определениях необходимо в отдельной пробе, выпариванием в платиновой чаше и прокаливанием полученного сухого остатка, определять содержание кремниекислоты в аммиаке².

¹ Loco citato.

² По de Koninck'у (loco citato), загрязнение аммиака кремниекислотой может повлечь и увеличению ошибок определения железа, при весе осадка от 0,2 до 0,3 г на 1%. Мне приходилось наблюдать ошибки от примеси кремниекислоты в аммиаке, не превышающие 0,2%. Ошибки (в сторону увеличения) на 1 и даже 2%, как отмечено выше, зависят от других причин.

Чтобы избежать слишком высоких результатов, обусловливаемых содержанием кремниевой кислоты в аммиаке, некоторые рекомендуют перегнанный аммиак сохранять в резиновых бутылках, а осаждение производить в платиновой чаше.

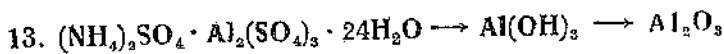
V. Ход определения. Навеску проволоки около 0,1 г помещают в маленький стакан емкостью 50 мл, приливают 4—5 мл горячей воды и 0,8 мл (16 капель из пробирки) крепкой азотной кислоты (уд. в. 1,4), закрывают стакан часовым стеклом и осторожно нагревают. Начинается энергичное растворение железной проволоки, которое кончается в среднем за $\frac{1}{4}$ 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 мл. В пробирку наливают около 2 мл крепкого аммиака (26 %) и разводят горячей водой до 5 мл.

Выливают аммиачный раствор в раствор азотнокислого железа, тщательно перемешивают, прибавляют горячей воды до конечного объема 150 мл и перемешивают. Палочку оставляют в стакане, а последний закрывают часовым стеклом. Через 5 минут фильтруют, промывают горячей водой, сушат, сжигают фильтр отдельно от осадка и прокалывают вместе с осадком в фарфоровом тигле до постоянного веса. Целесообразнее высушенный осадок, прежде чем его прокалывать, 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 мл горячей воды и 0,8 мл (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 на расстоянии 10—20 см и нагревают маленьким коптящим пламенем. По удалении всей избыточной азотной кислоты сухой остаток прокалывают до постоянного веса и полученную окись железа взвешивают.

Все определение продолжается около 3 часов.

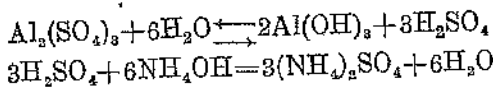
Опыт показал, что так же можно определять железо в сернокислых растворах. Хлорное железо выпариванием с избытком серной кислоты превращают в сернокислое, а затем выпаривают досуха и прокалывают.



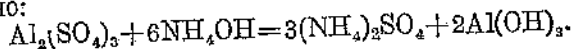
I. Числовые характеристики:

$$M_p = 906,64; M_w = 101,94; P_n = 0,7553; W_n = 0,0841.$$

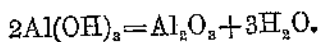
II. В основе метода лежат следующие реакции:



Суммарно:



При прокаливании осадка получается весовая форма:

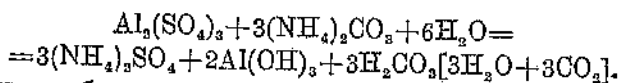


¹ N. A. Tananaeff, «Zeit. f. anorg. Ch.» 136 (1924), 186.

III. Сущность метода заключается в том, что освобождающуюся вследствие гидролиза алюминиевых квасцов серную кислоту нейтрализуют аммиаком; осевшую гидроксид алюминия фильтруют, промывают горячей водой, сжигают мокрой в платиновом тигле, прокаливают и взвешивают.

IV. Индивидуальные особенности.

1. Гидроксид алюминия, особенно если осаждают ее 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 гидроксид алюминия почти не наблюдается.

2. Навеска алюминиевых квасцов (как и железных) равна $M/1200$. Количество аммиака для осаждения, как и в случае железных квасцов, равно $(6M/1200) \cdot 1,5$, что отвечает 0,4 мл, а полуторное количество — 0,6 мл.

V. Ход определения. Рассчитанную навеску невыветрившихся квасцов растворяют в 10 мл горячей воды и прибавляют к полученному раствору 0,6 мл аммиачного раствора, разбавленного до 5 мл горячей водой (в пробирке).

Образовавшийся осадок очень тщательно перемешивают и разбавляют горячей водой приблизительно до 150 мл, хорошо перемешивают, палочку оставляют в стакане и закрывают последний часовым стеклом. Осадок отстаивается через 5 минут. Полученный из крепких растворов осадок гидроксид алюминия имеет белый крахмалистый цвет, занимает небольшой объем, быстро отстаивается после взмучивания.

Отсевший осадок фильтруют (предварительно прогрев фильтр с воронкой горячей водой), промывают осадок горячим 2-процентным раствором NH_4NO_3 , один раз декантацией, а потом на фильтре, сжигают и прокаливают вместе с еще влажным фильтром в платиновом тигле. Сначала прокаливают на бунзеновской горелке, а потом 15—20 минут на паяльном столе.

Если хотят осаждение вести при помощи $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, то сначала к раствору квасцов прибавляют недостаточное количество, а именно 0,3 мл аммиака, перемешивают, а потом 5 мл насыщенного раствора карбоната аммония.

Очевидно, осаждение углекислым аммонием невозможно, если наряду с алюминием в растворе находится кальций.

Полученный из разбавленных растворов осадок гидроксид алюминия имеет желатинозный вид, очень медленно отстаивается, медленно фильтруется и трудно промывается. Поэтому в некоторых руководствах рекомендуют фильтрование осадка гидроксид алюминия производить под уменьшенным давлением (применяя водоструйный насос), а чтобы фильтр не прорвался, под фильтр рекомендуют подкладывать платиновый сетчатый конус.

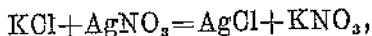
Полученный при описанных выше условиях осадок гидроксид алюминия настолько легко и быстро (20—30 мин.) фильтруется и промывается, что прибегать к разрежению при фильтровании не имеет смысла.

14. $KCl \rightarrow AgCl \rightarrow AgCl$

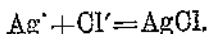
I. Числовые характеристики:

$$M_p = 74,56; M_w = 143,34; P_n = 0,3728; W_n = 0,7167.$$

II. Метод основан на реакции:



или



III. Сущность метода заключается в том, что Cl^- -ион осаждают из кислого азотнокислого раствора посредством азотнокислого серебра. Отсевший осадок $AgCl$ фильтруют, промывают горячим однопроцентным раствором азотной кислоты в тигле Гуча, сушат при 130° до постоянного веса и взвешивают.

Весовая форма — $AgCl$.

IV. Индивидуальные особенности.

1. Соли серебра, особенно галогенные, 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. Свежеосажденный осадок хлористого серебра при промывании холодной водой легко дает коллоидный раствор, в виде молочной мути, проходящей через фильтр, вследствие чего возможна большая потеря осадка.

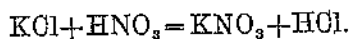
Чтобы предупредить образование коллоидного раствора, нужно осаждать из горячего подкисленного раствора, так как высокая температура и присутствие в растворе электролита, особенно кислоты (если только она не растворяет осадка), способствует коагуляции коллоида.

3. Осадок $AgCl$ не выдерживает высокой температуры, необходимой для прокалывания 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 улетучиться HCl в результате обменного разложения по уравнению:



Вот почему азотную кислоту прибавляют к осадителю, т. е. к раствору $AgNO_3$. Если бы задача сводилась к определению $AgNO_3$ путем осаждения Ag -иона 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 мл 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 $(M/200) \cdot 1,5$ растворяют в пробирке, в 5 мл горячей воды, подкисленной 0,5 мл = 10 капель крепкой азотной кислоты, и приливают к горячему раствору хлористого калия.

Тщательно перемешивают осадок, разбавляют горячей водой до 150 мл, 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 фильтрации, так как весьма легко отфильтровываются.

Фильтруют осадок через тигель Гуча, сливая жидкость по стеклянной палочке, конец которой должен быть прислонен 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, подставив фильтровальную бумагу, ставят тигель с осадком в сушильный шкаф и сушат при 130° до постоянного веса (на что требуется 2—2½ часа).

Охладив тигель в эксикаторе (около полчаса), взвешивают, определяют по разности вес AgCl и на основании найденной весовой формы вычисляют процентное содержание KCl в данном препарате.

15. $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{AgCl}$

I. Числовые характеристики:

$$M_p=169,89; M_w=143,34; P_n=0,8495; W_n=0,7167.$$

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 газообразной HCl , что соответствует $0,27 \cdot 100 : 37,23=0,73$ г концентрированной соляной кислоты. После деления на удельный вес (1,19) получим нужное для осаждения количество концентрированной соляной кислоты $0,73/1,19=0,6$ мл.

Навеска равна $M/200$.

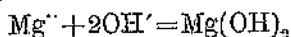
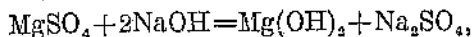
16. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO}^1$

I. Числовые характеристики:

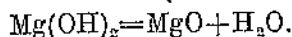
$$M_p = 246,49; M_w = 60,34; P_n = 0,6016; W_n = 0,3979;$$

$$L_p(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2,5 \cdot 10^{-10}; L_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 3,98 \cdot 10^{-4}.$$

II. Реакция, лежащая в основе метода:



или:



III. Сущность метода заключается в том, что Mg -ион осаждают едкой щелочью. Образовавшуюся гидроксид магния после фильтрования и промывания насыщенную гидроксидом магния водой прокалывают в платиновом или фарфоровом тигле и взвешивают.

Весовая форма — MgO .

IV. Индивидуальные особенности.

1. Гидроксид магния, осаждаемый из более или менее разбавленных растворов, представляет желатинозный, объемистый, весьма трудно фильтрующийся осадок.

Так как обычно осаждение производят из более или менее разбавленных растворов, то этим объясняется одна из важнейших причин, почему Mg -ион избегают осажждать в виде гидроксид (для получения весовой формы MgO) даже в отсутствие аммонийных солей.

Но осаждаемая, согласно общим положениям, из концентрированных растворов гидроксид магния легко осаждается, фильтруется, промывается, так что весь анализ отнимает около двух часов.

2. Представляя аморфный осадок, гидроксид магния не дает пересыщенных растворов, а потому быстро выделяется из растворов. Это имеет особенно большое значение при определении малых количеств, когда раствор приходится оставлять на сутки для полного выделения осадка, если последний выделяется в виде кристаллического фосфата магний-аммония.

3. Гидроксид магния при прокаливании не портит платиновых тиглей, что имеет место при прокаливании фосфатов. Гидроксид магния не требует столь высокой температуры для перехода в оксид, а потому ее можно прокалывать в фарфоровом тигле.

4. Гидроксид магния чувствителен растворим в воде ($L_i = 4 \cdot 10^{-4}$). Но для понижения растворимости нужно взять небольшой избыток гидроксильных ионов. Если принять за практически нерастворимый осадок $L_i = 10^{-6}$, то

$$2x = \sqrt{L_p \cdot 10^{-6}} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-6}} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-16}} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Отсюда $x = 0,8 \cdot 10^{-8}$. Значит, в граммах едкого натра нужно взять $40 \cdot 0,8 \cdot 10^{-8} = 0,32$. Следовательно, при концентрации едкого натра около 0,32 г на литр гидроксид магния можно считать практически нерастворимой.

Но едкий натр дает нелетучий при прокаливании остаток, а по-

¹ Н. А. Тананаев и И. Д. Фролов. «Ж. Пр. Х.» VII (1934), 609.

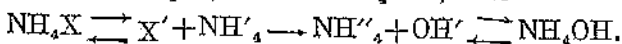
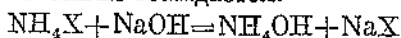
тому промывать лучше всего насыщенным водным раствором гидроокиси магния.

Для получения насыщенного раствора какую-нибудь соль магния осаждают аммиаком и промывают путем декаптации водой до исчезновения аммиачного запаха. Путем взбалтывания с водой, лишенной угольной кислоты, получают насыщенный раствор.

Впрочем, применяя капельное фильтрование, можно промывать теплой водой (40—50°).

5. Окись магния не восстанавливается углем фильтра, а потому промытую гидроокись магния можно прокаливать еще влажную вместе с фильтром (в платиновом или фарфоровом тигле).

6. В присутствии аммиачных солей гидроокись магния, как известно, не осаждается едкой щелочью полностью, а при большом количестве аммиачных солей и совсем не осаждается:



Едкий натр дает нейтральную соль; образующаяся гидроокись аммония, под влиянием имеющейся в растворе аммиачной соли, переходит в молекулярное состояние и не осаждают гидроокиси магния.

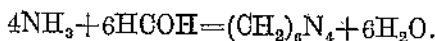
Поэтому полностью выделить Mg-ион в осадок едким натром в присутствии аммиачных солей возможно только после полного удаления аммиачных солей из сферы реакции, что удается только после выпаривания досуха и прокаливания сухого остатка до окончательного разложения аммиачных солей.

Эта операция очень длительная и мешкотная.

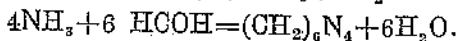
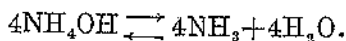
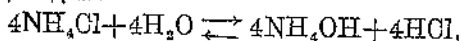
Длительность и мешкотность операции является основной причиной, почему Mg-ион не осаждают в виде гидроокиси в присутствии аммиачных солей.

Однако есть более простой и несравненно более быстрый способ удаления аммиачных солей из сферы реакции.

Известно, что аммиак с формальдегидом дает гексаметиленetetрамин (уротропин):



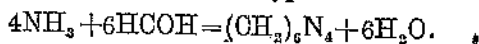
Приведенная реакция протекает энергично, с выделением тепла. Аммиак аммиачных солей в горячем растворе также заметно реагирует с формальдегидом:



Как видно, освобождается минеральная кислота, о чем можно судить по окрашиванию в красный цвет метилоранжа (или метилроta).

Описанный цикл протекает особенно быстро в присутствии едкой щелочи, которая ускоряет образование гидроокиси аммония.

Количество формальдегида, необходимое для перевода аммиака в уротропин, вычисляют на основании уравнения:



Значит, на $4 \cdot 17 = 68$ г NH_3 (или 300 мл раствора аммиака, уд. в. 0,910) нужно взять $6 \cdot 30 = 180$ г формальдегида или (в круглых цифрах) $180 \cdot 2,5 = 450$ мл формалина, содержащего 40% формаль-

дегида (значит, говоря округло, 2,5 мл формалина содержат 1 г формальдегида).

Так как мы можем вводить в раствор аммиачные соли как таковые или получать их вследствие нейтрализации введенных нами ранее в раствор кислот (соляной, азотной), то будут понятны следующие соотношения:

1. 450 мл формальдегида $\rightarrow 4 \cdot 36,5 \text{ г} = 146 \text{ г HCl}$ (или 336 мл концентрированной соляной кислоты уд. в. 1,19) $\rightarrow 4 \cdot 63 \text{ г} = 252 \text{ г HNO}_3$ (или приблизительно 400 мл концентрированной азотной кислоты уд. в. 1,3, или приблизительно 275 мл азотной кислоты уд. в. 1,4).

2. 450 мл $\rightarrow 4 \cdot 53,5 = 214 \text{ г NH}_4\text{Cl} \rightarrow 4 \cdot 80 = 320 \text{ г NH}_4\text{NO}_3$.

На основании приведенных отношений легко вычислить количество формалина, необходимого для вывода из сферы реакции известного количества аммиака или аммиачной соли, взятой как таковой или получившейся вследствие нейтрализации введенной в раствор кислоты.

Согласно общему положению и в данном случае целесообразно брать формалин в полуторном количестве.

Примечание. Необходимо обращать внимание на то, чтобы по окончании осаждения раствор имел запах формальдегида, а не аммиака; в последнем случае необходимо прибавить еще формалина.

V. Ход определения.

А. В отсутствие аммиачных солей. Навеску сернокислого магния равную $M/400$ растворяют в возможно малом объеме, но не более 10 мл, и нагревают до начинающегося кипения.

К горячему раствору приливают нагретый в пробирке раствор (5 мл), содержащий 0,3 г едкого натра $[(M/400) \cdot 1,5]$. Хорошо перемешивают и разбавляют горячей водой до 150 мл.

Приблизительно через 5 минут отстаивается осадок. Фильтруют, если есть возможность, через 2 или 3 фильтра, помещенных на 2 или 3 воронки, промывают насыщенным раствором гидроксид магния или теплой водой, применяя капельный метод промывания.

Обыкновенно уже после третьего промывания быстро падает щелочность стекающей из воронки жидкости. После четвертого промывания лакмусовая бумага обычно уже не синее.

Промытый осадок влажным прокаливают в платиновом (30 минут) или в фарфоровом (45 минут) тигле, закрыв тигель крышкой.

Для получения точных результатов взвешенный осадок промывают еще раз горячей водой и еще раз прокаливают и взвешивают.

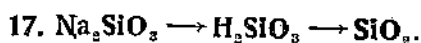
Б. В присутствии аммиачных солей. Навеску $M/400$ (0,6 г) растворяют в 3—5 мл горячей воды и прибавляют 1 г хлористого аммония. По растворении последнего прибавляют 4 мл формалина и ставят на водяную баню. К горячему раствору прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и нагревают (в пробирке) до кипения раствор 1, 5 г (т. е. полуторное против рассчитанного количества) едкого натра (в 5 мл). Раствор должен окраситься в красный цвет и пахнуть формальдегидом. Если пахнет аммиаком, то формальдегида мало.

После тщательного перемешивания раствора с осадком нагревают на водяной бане около 10 минут. Теперь разбавляют горячей водой до 150 мл и поступают далее так, как указано выше.

Из ряда многочисленных опытов установлено, что чем более кон-

центрированный раствор навески и едкого натра, чем меньше получается раствор с осадком, тем лучше получаются результаты.

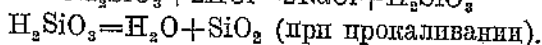
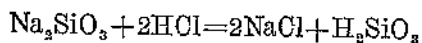
На определение магния в присутствии аммиачных солей затрачивается около $2\frac{1}{2}$ часов.



I. Числовые характеристики:

$$M_p=122,06; M_w=60,06; P_n=0,3052; W_n=0,1501.$$

II. Реакции, лежащие в основе метода:



III. Сущность метода заключается в том, что навеску сухого вещества обрабатывают концентрированной кислотой и после нагревания на водяной бане разбавляют горячей водой. Быстро осаждающийся, грубоаморфный, обладающий крупным зерном осадок отфильтровывают, промывают горячим разбавленным раствором кислоты, прокаливают и взвешивают.

IV. Индивидуальные особенности.

1. Двуокись кремния обладает амфотерным характером, растворяясь чувствительно в щелочах и (в значительно меньшей степени) в кислотах.

Обладая кислотным характером, двуокись кремния способна давать с основаниями соли, которые все, кроме щелочных, не растворяются в воде.

Этим объясняется, почему при выпаривании выделенной (кислотой) кремнекислоты в присутствии различных катионов (например ионов алюминия, окисного железа, кальция) последние в определенном количестве связываются кремнекислотой. Вследствие этого после обработки выпаренного досуха осадка кремнекислотой кислотой окислы никогда целиком не переходят в раствор, а в определенном количестве остаются при кремнеземе.

Даже щелочные соли могут адсорбироваться кремнекислотой. Чем меньше поверхность выделяющейся в осадок кремнекислоты, тем, очевидно, слабее выражена адсорбция, тем чище должен получаться осадок. То же самое нужно сказать и относительно растворимости кремнекислоты в кислотах: чем меньше объем выделяемой в осадок кремнекислоты, чем плотнее зерно осадка, в тем меньшей степени кремнекислота переходит в раствор.

2. Кремнекислота принадлежит к типичнейшим аморфным осадкам, с резко выраженной способностью давать соли.

Особенно легко получается золь при выделении из разбавленных растворов разбавленными кислотами.

Золь кремневой кислоты фильтруется необычайно плохо (иногда фильтрация отнимает десятки часов времени), хотя бы он представлял идеально прозрачный раствор. Если мутный раствор фильтруется плохо, то это обуславливается не столько мельчайшими частицами мутн, сколько золем.

Но при осаждении концентрированным осадителем (концентрированной кислотой) из концентрированного раствора кремнекис-

лота выделяется в виде крупнозернистого осадка (геля), легко фильтрующегося и промываемого; осадок занимает весьма небольшой объем и имеет небольшую поверхность, вследствие чего он почти не растворяется в кислотах и почти не загрязняется вследствие адсорбции окислами.

3. Солиная и азотная кислоты, в концентрированном виде, одинаково хорошо выделяют кремнекислоту в осадок.

Азотная кислота несколько лучше коагулирует кремнекислоту, но не всегда растворяет полностью полуторные окислы (прокаленные), если они сравнительно в большом количестве примешаны к растворимой кремнекислой соли.

Солиная кислота хорошо растворяет окислы, но нередко чувствительно растворяет кремнекислоту.

Присутствие аммиачной соли (хлористого или азотнокислого аммония) благоприятствует выделению кремнекислоты.

4. Кремнекислый натрий встречается в практике обычно в виде так называемого вассергласа (растворимого стекла), который непосредственно разлагается крепкими кислотами. Но иногда он встречается в порошкообразном виде. Порошок, как показали мои опыты, непосредственно не разлагается (быстро) крепкими кислотами, так как выделяющаяся кремнекислота обволакивает порошок, препятствуя дальнейшему разложению.

Но, если порошок обработать небольшим количеством горячей воды, выпарив досуха, то кислоты почти мгновенно разлагают вещество.

5. Порошкообразный кремнекислый натрий гигроскопичен: в виде вассергласа постепенно теряет воду. Поэтому взвешивание нужно производить быстро, а еще лучше в ампулке.

В. Ход определения. Перчик¹, применивший для определения кремнекислоты в вассергласе метод Н. А. Танаева², дает такой ход определения.

Навеску вассергласа около двух граммов взвешивают в маленьком стеклянном стаканчике. Взвешивать нужно быстро, так как вес вассергласа быстро меняется. Лучше взвешивание производить в ампулке. После взвешивания в стаканчик прибавляют 1,5—2 г кристаллического хлористого аммония и 15 мл крепкой соляной кислоты. Содержимое стаканчика хорошо перемешивают стеклянной палочкой и ставят на кипящую водяную баню. Через 10 минут прибавляют около 50 мл горячей воды, дают осадку отсечь в течение 5 минут и фильтруют, лучше всего через быстро фильтрующий фильтр.

Осадок на фильтре промывают горячей разбавленной соляной кислотой (3:100). Промытый осадок с фильтром помещают в платиновый тигель и осторожно озоляют. Когда осадок делается белым, тигель прокалывают на паяльном столе или на бартелевской горелке в течение полчаса, охлаждают и взвешивают.

Если имеют дело с порошком, то навеску ($M/400$), взятую в платиновом тигле, заливают 5—10 мл горячей воды и выпаривают досуха. Теперь прибавляют около 1 г хлористого (или азотнокислого) ам-

¹ F. S. Pertschik, «Zeit. f. anal. Ch.» 94 (1933) 23.

² Н. А. Танаев, «Заводская лаборатория», 8 (1932)

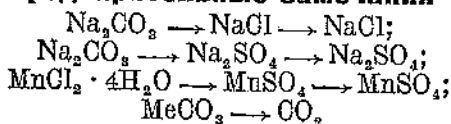
мония, а затем 3 — 5 мл крепкой соляной (или азотной, в случае азотно-кислого аммония) кислоты. После пятиминутного нагревания на водяной бане разбавляют до $\frac{3}{4}$ тигля горячей водой, фильтруют, промывают, как указано выше.

Вассерглиас также целесообразнее осаждать в платиновом тигле.

ПРИМЕРЫ АНАЛИЗА БЕЗ ОСАЖДЕНИЯ

(Определения щелочных металлов)

Предварительные замечания



Предварительные замечания

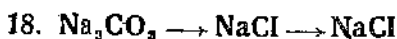
Катионы щелочных металлов не образуют типичных осадков определенного состава, которые после фильтрования, промывания и прокаливания давали бы весовую форму.

Поэтому катионы щелочных металлов в виде растворимых солей выпаривают досуха, сушат или прокалывают 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 нелетучие 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, например, в силикатах).

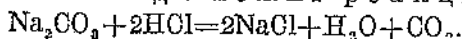
В качестве примера разберем ниже определение соды (или поташа).



I. Числовые характеристики:

$$M_p=106; M_w=58,46; P_n=0,5800; W_n=0,5846.$$

II. В основе метода лежит реакция:



III. Сущность метода. Навеску соды в платиновой чашечке или платиновом тигле разлагают полутонным избытком соляной кислоты, полученный раствор выпаривают досуха, прокалывают до постоянного веса и взвешивают. Остаток представляет NaCl, являющийся весовой формой, на основании которой и вычисляют процентное содержание.

IV. Индивидуальные особенности.

1. 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 отсыпать или досыпать порошка соды, что связано с поглощением влаги. Чтобы избежать этого, можно поступать так. На часовом стекле при помощи технических весов отвешивают рассчитанную 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 мл или 25 капель.

3. Выпаренный на водяной бане досуха остаток нужно для окончательного 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 потерь). 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 сушильный шкаф и постепенно повышают температуру до $280-300^\circ$. При повышенной температуре нагревают около $1/4$ часа.

Теперь быстро ставят чашу (или тигель) на треугольник и нагревают осторожно пламенем газовой горелки, води 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. Х о д о п р е д е л е н и я . Взятую навеску около $M/200$ высыпают 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 $280-300^\circ$, держа при последней около $1/4$ часа. Затем прокаливает чашу 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 минут) и взвешивают.

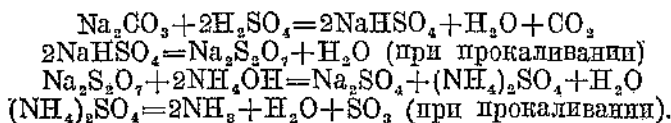
По примеру соды определяют поташ, имея в виду, что он еще гигроскопичнее соды.

19. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$

I. Числовые характеристики:

$$M_r=106; M_w=142,06; P_n=0,5300; W_n=0,7103.$$

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 пирросоль 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: $0,735:1,84=0,4$ мл 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 пирросоль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, которая с большим трудом разлагается на Na_2SO_4 и SO_3 (я притом с риском потери части сернокислого натра). Разложение происходит легче, если к охлажденной пирросоли прибавить крепкого аммиака (по каплям) до запаха. Теперь, после выпаривания досуха, образовавшийся $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ уже легко разлагается на NH_3 и SO_3 . Остается Na_2SO_4 .

V. Ход определения. Навеску соды равную $M/200$ ссыпают 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 выпарится 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 концентрированный аммиак до запаха. Выпаривают и слабо прокалывают до полного разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, о чем

судят по прекращению выделения белых паров. Теперь прокалывают стенки чашки (для окончательного удаления следов $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$), охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Удаление избытка серной кислоты представляет трудную операцию не всегда удающуюся у начинающего. Но определение соды в виде Na_2SO_4 надежнее, чем в виде NaCl .

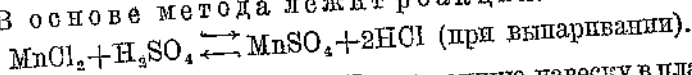
Подобно соде определяется и поташ в виде K_2SO_4 .



I. Числовые характеристики:

$$M_p = 197,91; M_w = 150,99; P_n = 0,9895; W_n = 0,7550.$$

II. В основе метода лежит реакция:



III. Сущность метода. Рассчитанную навеску в платиновой чаше или тигле растворяют в возможно малом количестве воды, а затем прибавляют полторное против рассчитанного количество серной кислоты. Ставят на водяную баню. Когда выпарится вода, нагревание производят на голом пламени до полного удаления избытка серной кислоты (следовательно и HCl). Полученный остаток взвешивают и на основании полученного веса вычисляют процентное содержание¹.

IV. Индивидуальные особенности были оговорены в параграфе об определении марганца в виде Mn_2O_3 .

1. Здесь только отметим, что при расчете навески сернокислый марганец приравнен к кристаллическому осадку.

2. Поскольку навеска сернокислого марганца (0,9895 г) эквивалентна навеске соды (0,5800, см. предыдущий параграф), то и количество серной кислоты придется взять такое же, т. е. 8 капель (0,4 мл).

3. При прокаливании до полного удаления серной кислоты и постоянного веса непосредственно получается безводный сернокислый марганец. Последний выше 500° начинает разлагаться. Поэтому, по Блюму, прокалывают в электрической печи при $450-500^\circ$ или, что проще, по Гучу и Аустину прокалывают, помещая тигель с остатком в большой фарфоровый тигель (см. фиг. 11). Нагревают до красного каления только дно наружного тигля, достигая постоянного веса остатка. Нагревая пламенем непосредственно тигель, тем самым создают местные перегревы, в результате которых сернокислый марганец частично разлагается, что узнают по бурой окраске.

4. По Кюрру, безводный сернокислый марганец весьма гигроскопичен, а потому после прокалывания тигель с остатком помещают в эксикатор. Взвешивание производят, по возможности, быстро, закрывая тигель крышкой.

¹ Об определении марганца в виде сульфата см.:

a) H. Rose, «Pogg. Ann.» 110 (1835), 125.

b) Volhard «Ann» 498 (1879), 328. «Zeit. f. anal. Ch.» 20 (1881), 225.

c) Fresenius, Quant. Analyse, § 78, § 109.

d) Gooch und Austin. «Zeit. f. anorg. Ch.» 17 (1898), 264.

e) Friedheim und Brühl, «Zeit. f. anal. Ch.» 38 (1899), 687.

f) Knorre «Zeit. f. ang. Ch.» 44 (1901), 1152.

g) Blum, «Zeit. f. anal. Ch.» 53 (1914), 282.

h) Huber, Fischer und Kiessling. «Zeit. f. anal. Ch.» 61 (1922) 97.

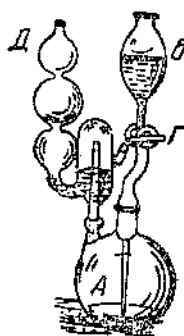
В. Ход определения. Навеску хлористого марганца, равную $M/200$ и взятую в ампулке с притертой пробкой, сыпают в платиновый тигель и растворяют в возможно малом количестве горячей воды. Рассчитанное количество серной кислоты (8 капель) разбавляют водой и прибавляют к раствору хлористого марганца. На водяной бане выпаривают почти досуха (остается влажное пятно от серной кислоты). После этого нагревают на некотором расстоянии от пламени сначала очень осторожно, а затем приближая к тиглю огонь, пока не появятся белые пары. Теперь тигель помещают (на асбестовое кольцо или треугольник) в большой фарфоровый тигель и, не закрывая последнего, нагревают дно его, пока не исчезнут белые пары. Теперь закрывают крышками оба тигля и продолжают нагревать нижний тигель до красного каления, пока не получат постоянного веса остатка. Последний должен быть белого цвета. После прокаливания тигель с остатком ставят в эксикатор и по охлаждению взвешивают.

Если навеска оказалась равной теоретически рассчитанной (0,9895 г), а весовая форма оказалась равной 0,7475 г, то

$$C_n = 100 \cdot 0,7475 : 0,7550 = 99,00\%.$$

21. $\text{MeCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$ ¹⁾

Определение угольной кислоты. Угольную кислоту определяют двояким образом: по разности или выделяющуюся угольную кислоту поглощают и взвешивают.



Фиг. 20.

1. Первый способ, — простой, быстрый, но неточный, — выполняется посредством особых разнообразных по конструкции приборчиков. Один из таких приборчиков изображен на фиг. 20.

Сущность определения сводится к тому, что навеску карбоната разлагают кислотой (соляной, серной, азотной), при чем 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 ко взятой навеске.

Ход определения. В сосуд *A* сыпают 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 сосуде *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 *I*, 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 *D* с водоструйным насосом (или

¹⁾ Me обозначает металлический ион.

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.

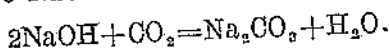
Должен получиться постоянный вес прибора.

2. Адсорбционный способ определения угольной кислоты, по Фрезениусу¹, выполняется посредством прибора, изображенного на фиг. 21 и состоящего из следующих частей.

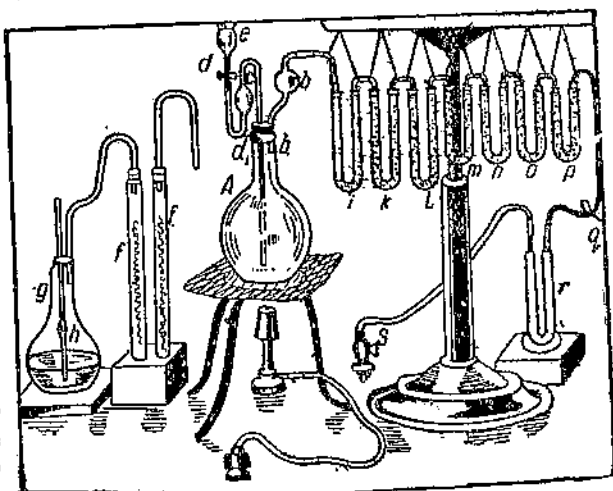
Колба *A* емкостью 150—300 мл, закрывающаяся дважды просверленной каучуковой пробкой. Сквозь одно отверстие пробки проходит дважды изогнутая стеклянная трубка *bb*, с шариковым расширением *c*. Посредством каучуковой трубки с зажимом *d* трубка *dd*, может соединяться или с воронкой *e*, или с натронной трубкой *f*, наполненной натронной известью и соединенной с колбой *g*, в которой находится раствор щелочи.

Через другое отверстие пробки проходит другая стеклянная трубка, снизу ко- со срезанная, с шариковым расширением *h*. U-образная трубка *i* (17 см высоты и 16 мм ширины) содержит во внутреннем изгибе 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 купоросом².

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 $\frac{1}{2}$ наполнены грубозернистой натронной известью, а верхняя $\frac{1}{2}$ 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 соляной кислоты. Трубки *n* и *o* служат для поглощения углекислого газа, выделяющегося при реакции, трубка *p*, содержащая хлористый кальций и натронную известь,



Фиг. 21.

¹ R. Fresenius, Einleitung zur Quantitativen chemischen Analyse, 1875, стр. 449.

² Кусочки пемзы при кипячении обрабатывают в течение нескольких минут насыщенным медным купоросом, затем вынимают и сушат до обезвоживания медного купороса.

предохраняет трубки *n* и *о* от углекислого газа и водяных паров, содержащихся в атмосферном воздухе.

Трубки *n* и *о* закрыты обыкновенными пробками и залиты менделеевской замазкой (значительно лучше трубки с притертой пробкой).

Остальные трубки закрыты каучуковыми пробками или корковыми, но залитыми менделеевской замазкой.

Однажды собранный аппарат может работать долгое время. Часто приходится менять только содержимое трубок *i* и *n* (отчасти и *о*).

Ход определения В колбу *A* всыпают навеску (около грамма), взвешивают трубки *n* и *о* и соединяют все части аппарата, как указано на рисунке. Теперь проверяют герметичность соединения отдельных частей аппарата. Для этого высасывают из аппарата воздух посредством аспиратора или водоструйного насоса *S* через трубку *r* (в которой находится немного воды), соединенную с аппаратом каучуковой трубкой с зажимом *g*. 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.

Вылив всю кислоту (и сполоснув ее), соединяют трубку *f* с *d* и пускают в ход медленным темным 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 *о* 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 *о*, а трубку *о* на место *n*.

Для того чтобы не менять часто адсорбирующую часть аппарата, целесообразно вместо трубок *n* и *о* применять калиаппарат (с концентрированным раствором едкой щелочи), с правой стороны которого прикреплен 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 превести в углекислый, а потом избыток углекислого газа удаляют током сухого воздуха и только после этого употребляют их для составления аппарата.

ПАРНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

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

¹ При поглощении углекислого газа натровая трубка *n* заметно разогревается.

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 притом 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 повышают растворимость осадка или сопряженно с ним осаждаются и от него не отмываются.

Кроме того, пока не кончено одно определение, нельзя начинать другого: нужно подождать конца фильтрования и промывания, чтобы приступить к осажждению 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 разбавляется так, 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 осажждения аморфных осадков берут пипеткой 10 мл и осаждают по правилам, указанным для аморфных осадков. В другой стакан наливают 20 мл (что составит нормальную навеску для кристаллического осадка), разбавляют до 100 мл 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 $(M/400) \cdot 10$ и растворяют в мерной колбе емкостью в 100 мл. Берут для определения Cu -иона в виде CuO и для определения Cl -иона в виде AgCl по 10 мл. Производят параллельное осажждение. 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 $(M/200) \cdot 10$ и растворяют в колбе емкостью 100 мл. Берут по 10 мл в два стакана и разбавляют до 100 мл. В одном стакане осаждают BaSO_4 . Пока осадок осаживается, приступают к осажждению $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. Один осадок аморфный, а другой — кристаллический. Определение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Отвешивают ($M/400$) · 10 и растворяют в калбе емкостью 100 мл. Для осаждения Cu -иона в виде CuO берут 10 мл, в другой стакан для определения SO_4 -иона в виде BaSO_4 наливают 20 мл (что отвечает $M/200$ т. е. навеске для кристаллических осадков), разбавляют до 100 мл и осаждают BaSO_4 . Пока отстаивается 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, а это дает возможность применить для вычисления процентного содержания упрощенную формулу:

$$C = 100 W/W_n.$$

УСКОРЕННЫЕ МЕТОДЫ ВЕСОВОГО АНАЛИЗА¹

Весовой анализ в его классическом оформлении наиболее медлителен по сравнению со всеми другими видами количественного анализа. Его методика и техника, а в связи с этим и хронометраж, освященные вековой традицией, считаются незыблемыми.

Этим объясняется, почему в контроле производства избегают применения методов весового анализа для методологического оформления экспресс-анализов, требующих большой производственной скорости. Между тем весовой анализ обладает рядом ценных свойств:

1. Процессы, лежащие в основе весового анализа, сравнительно не сложны.

2. Аппаратура дешева, легко заменяема в отдельных частях и не создает трудностей при освоении.

3. При пользовании им можно достигать большой статистической скорости, под которой мы разумеем время, уделяемое в среднем на один анализ; весовой анализ позволяет широко применять параллелизм в его отдельных манипуляциях; можно, взявши 50 навесок, растворить их в 50 стаканчиках, осадить, параллельно фильтровать и промывать; промытые осадки можно или последовательно оттитровать (в случае определения фосфора в стали) или, поместивши в 50 тиглей, одновременно прокалить в муфельной печи (например, при определении иона сульфата в виде сульфата бария), а затем последовательно взвесить.

Описанные ценные свойства весового анализа создают достаточный повод, чтобы задуматься над возможностью увеличить его производственную скорость, приблизить его к типу экспресс-методов. Тогда весовой анализ мог бы представить редкий случай сочетания большой производственной и большой статистической скорости.

О редком случае говорить приходится потому, что, вообще говоря, большая производственная скорость не совместима со статистической скоростью: быстрый анализ, выполненный объемноаналитически или калориметрически, приковывает к себе аналитика и исключает параллелизм в работе.

Уже имеются попытки увеличения производственной скорости.

¹ Н. А. Танзанаев и К. Е. Клейнер, Опыт изменения методики весового анализа при стахановских методах работы, «Заводская лаборатория», 1936, стр. 921.

Так, Н. А. Тананаев¹ путем применения дробных реакций и некоторого изменения техники удалось провести анализ цемента весовым путем в течение 1 дня (вместо 3—4 дней). Н. А. Тананаев и Д. Н. Киладзе² удалось в 3—4 раза сократить весовое определение малых количеств сульфата.

Широко развернувшееся стахановское движение требует коренного пересмотра хронометражных норм и пределов, установленных весовым анализом.

Рассмотрение отдельных моментов методики весового анализа приводит к убеждению, что наиболее трудоемкими нужно считать манипуляции, связанные с применением стаганчика, в котором производят осаждение (обычно из большого объема раствора), отсаживание, фильтрование осадка и снятие его со стенок стакана, промывание.

Трудоемкость их особенно увеличивается, когда осаждение ведут из разбавленных растворов (случай, часто встречаемый в практике весового анализа); отсаживание тогда происходит в течение суток; снятие крупинок осадка со стенок стакана представляет операцию весьма ответственную и длительную.

В виду этого элиминирование стаганчика, как составной части аппаратуры весового анализа в целом, может послужить средством для увеличения производительной скорости весового анализа.

Каким же образом можно представить себе процессы осаждения, фильтрования и промывания, которые связаны с природой всего анализа? Это зависит от характера осадка.

Аморфные осадки, не дающие пересыщенных растворов и быстро выделяющиеся из раствора, можно осаждать на фильтре, желательно из концентрированных растворов³. Кристаллические осадки, склонные давать пересыщенные растворы, а потому медленно выделяющиеся из раствора (особенно разбавленного), можно осаждать в тигле, применяя малые объемы, а затем выпаривать досуха. Последнее гарантирует абсолютно полное выделение осадка из раствора, а выпаривание небольшого объема отнимает немного времени.

Немаловажным фактором, способствующим увеличению производительной скорости весового анализа, нужно признать переход, где это возможно, с макроанализа на микроанализ. Так как при пользовании микроаппаратурой объемы растворов и фильтратов сокращаются в 5 и даже в 10 раз, то техника фильтрования, промывания, выпаривания и т. д. значительно сокращается⁴.

В настоящее время аналитические лаборатории, вообще говоря, располагают только макровесами, на которых допустимо брать навески от 0,1 г и выше. Для взятия же навесок, меньших 0,1 г целесообразно брать n -кратную навеску, растворить в мерной колбе определенной емкости и для определения брать n -ю часть всего раствора.

Если в зависимости от величины фильтра или тигля берут 5 или 10 мл, то взвешивают десятикратную навеску, растворяя ее в колбе емкостью 50 или 100 мл.

¹ Н. А. Тананаев, «Заводская лаборатория», 1932, стр. 24.

² Н. А. Тананаев и Д. Н. Киладзе, «Журн. Пр. Х.» 1938, стр. 1508.

³ Н. А. Тананаев. К вопросу об осаждении аморфных осадков, «Заводская лаборатория», 1935, 11, 1948.

⁴ Н. А. Тананаев, К вопросу о планировании научно-исследовательских аналитических работ, «Заводская лаборатория», 1933, 10, 6.

Навеску же выше 0,1 г берут как таковую на макровесах, стараясь только растворить ее в возможно малом объеме горячей воды. Таким образом, во всех случаях дело сводится к применению малых объемов. А это весьма важно, так как, с одной стороны, дает возможность, обходя применение стакана, вести осаждение на фильтре (в случае аморфных осадков) или в тигле (в случае кристаллических осадков), с другой стороны, это в высокой степени сокращает время, затрачиваемое на фильтрование и промывание.

Ход ускоренного анализа

Все сказанное выше уже намечает методику и технику ускоренного анализа. Детали будут более подробно изложены при описании отдельных определений, здесь же кратко опишем общие условия, касающиеся осаждения аморфных и кристаллических осадков.

1. Аморфные осадки сейчас же после прибавления осадителя выделяются из раствора, так как не способны давать пересыщенные растворы, почему осаждение аморфных осадков можно производить на фильтре. Для этого берут воронку, на конец которой надевают каучуковую трубку, снабженную зажимом. В другой конец каучуковой трубки вставляют короткую стеклянную трубку. Еще лучше применять воронку, у которой трубка имеет стеклянный кран. Перед осаждением на воронку помещают фильтр и хорошо смачивают его водой (лучше горячей, чтобы прогрелась воронка). Когда жидкость стечет, зажимом закрывают отверстие каучуковой трубки (или закрывают отверстие трубки стеклянным крапом) и на воронку наливают осадитель, а затем испытываемое вещество.

Раствор последнего вводят в осадитель двояким образом.

Если отдельная навеска (превышающая 0,1 г) растворена в минимальном количестве, то раствор вводят в осадитель по палочке; остатки раствора смывают со стенок сосуда минимальным количеством воды, в виде весьма тонкой струи. Если же n -кратная навеска растворена в измерительной колбе, то берут 5 или 10 мл раствора пипеткой и прикасаются ее концом к стеклянной палочке, конец которой опущен в осадитель. Споласкивают стеклянную палочку несколькими каплями воды и хорошо перемешивают образовавшийся в виде сгустка осадок. Затем открывают отверстие трубки. Так как осадок получается крупнозернистым, то он не закупоривает пор фильтра и хорошо фильтруется. Промывание происходит также весьма быстро.

2. Кристаллические осадки, способные давать пересыщенные растворы, не выделяются быстро и притом количественно из раствора. В случае малой концентрации испытываемого вещества, особенно в присутствии электролитов, повышающих растворимость, полное осаждение происходит только через сутки (таковы, например, фосфат магний-аммония, оксалата кальция и сульфата бария).

Если взят небольшой объем, выпаривание досуха обуславливает количественную полноту осаждения в течение короткого времени. Если осадитель летуч, то выпаренный досуха осадок просто прокалывают и взвешивают (редкий случай).

Чаще всего выпаренный осадок обрабатывают промывной жидкостью для растворения избытка осадителя и других растворимых электролитов.

Фильтруют, а затем и промывают через маленький фильтр, по-

возможности, не перенося осадка. Фильтр с небольшим количеством промытого осадка помещают в тигель к главной массе осадка, осторожно высушивают и прокалывают.

При указании хронометража дано только время, предшествующее прокаливанию осадка, так как способ прокаливания осадка ничем не отличается от общепринятого.

Определение железа

Был приготовлен раствор, содержащий 107,0 г железосампнячных квасцов и 35 мл концентрированной азотной кислоты в 1 л.

Тщательным анализом установлено, что 5 мл раствора содержат 0,0869 г Fe_2O_3 (раствор 1).

Из 25 мл этого раствора разбавленным водой был приготовлен

Таблица 4

Дано	Найдено (в г)	Разница (в г)	Процент относительный
Р а с т в о р 1			
0,0869	0,0871	+0,0002	+0,23
	0,0870	+0,0001	+0,11
	0,0871	+0,0002	+0,23
	0,0872	+0,0003	+0,34
	0,0871	+0,0002	+0,23
	0,0869	0	0
	0,0871	+0,0002	+0,23
	0,0871	+0,0002	+0,23
Р а с т в о р 2			
0,00966	0,0097	+0,00004	+0,41
	0,0098	+0,00014	+1,45
	0,0098	+0,00014	+1,45
	0,00968	+0,00002	+0,21
	0,0098	+0,00014	+1,45
	0,0097	+0,00004	+0,41
	0,0098	+0,00014	+1,45
	0,0098	+0,00014	+1,45
	0,00976	+0,0001	+1,03
	0,0098	+0,00014	+1,45

Таблица 5

Дано	Найдено (в г)	Процент относит.	Адсорбир. щелочи (в г)	Процент щелочи, к найденной CaO
Р а с т в о р 1				
0,1921	0,1923	+0,11	0,0003	0,42
	0,1921	0	0,0005	0,36
	0,1923	+0,11	0,0007	0,36
	0,1924	+0,16	0,0008	0,36
	0,1922	+0,05	0,0007	0,42
	0,1923	+0,11	0,0007	0,36
Р а с т в о р 2				
0,09664	0,0967	+0,06	0,0004	0,41
	0,0968	+0,16	0,0006	0,52
	0,0968	+0,16	0,0005	0,41
	0,09687	+0,24	0,0006	0,44
	0,0968	+0,16	0,0005	0,41
	0,0967	+0,06	0,0004	0,41
	0,0969	+0,27	0,0003	0,31
	0,0967	+0,06	0,0005	0,52
Р а с т в о р 3				
0,0584	0,0585	+0,17	0,0002	0,34
	0,0585	+0,17	0,0003	0,51
	0,0585	+0,17	0,0002	0,34
	0,0586	+0,34	0,0003	0,50
	0,0585	+0,17	0,0002	0,34
	0,0586	+0,34	0,0002	0,34
	0,0586	+0,34	0,0002	0,34
	0,0585	+0,17	0,0002	0,34

раствор другой концентрации с содержанием в 5 мл 0,00966 Fe_2O_3 (раствор 2).

Для осаждения в обоих случаях брались по 5 мл раствора аммиака.

Для анализа отбирали пипеткой 5 мл раствора квасцов и нагревали в маленьком стаканчике. Фильтр плотно подгоняли к воронке, 5 мл фильтрата помещали в 5 мл подогретого раствора концентрированного аммиака, в центр которого по стеклянной палочке быстро спускали раствор квасцов. Стенки стакана тщательно споласкивали водой. Образовавшуюся гидроокись железа тщательно перемешивали, фильтровали и промывали горячей водой до исчезновения в фильтрате сульфат-ионов. Осадок высушивали в сушильном шкафу, переносили в платиновый тигель и прокаливали (бумагу фильтра сжигали отдельно).

На осаждение, фильтрование и промывание требуется 9 минут (отбор раствора и подготовка воронки к анализу — 4 минуты, осаждение и фильтрование — 2 минуты, промывание — 3 минуты). В табл. 4 приведены результаты анализов.

Как видно из таблицы, отклонения в процентах по первому раствору от 0 до +0,34, среднее +0,20; по второму раствору от +0,21 до +1,45, среднее +1,07. Гидроокись железа при осаждении адсорбирует, до 0,1%, сульфат-ион, трудно поддающийся удалению промыванием.

Определение меди¹

Было приготовлено три раствора сульфата меди различной концентрации.

Тщательным подометрическим анализом было установлено, что 5 мл раствора 1 содержат 0,1921 г; раствора 2 — 0,09664 г; раствора 3 — 0,0584 г CaO. Техника осаждения та же, что и при осаждении гидроокиси железа. Черная зернистая окись меди осаждается только из горячих растворов (на холоду выделяется голубой, плохо фильтрующийся и промывающийся осадок гидроокиси), поэтому на фильтр помещают 5 мл горячего раствора, содержащего 0,5 г NaOH, и быстро приливают горячий раствор медного купороса. Тотчас же выделяющийся плотный коричнево-черный осадок окиси меди перемешивают палочкой, фильтруют и промывают горячей водой до тех пор, пока фенолфталеин не будет окрашиваться каплей фильтрата. Продолжительность фильтрования 15—30 секунд; промывания — 20 минут. Осадок сильно адсорбирует едкую щелочь, и полностью отмыть ее невозможно. Поэтому после прокаливания в фарфоровом тигле и взвешивания, осадок кипятят с небольшими количествами воды до прекращения щелочной реакции по фенолфталеину, снова прокаливают и полученный вес считают весом окиси меди. Разница между двумя взвешиваниями показывает количество адсорбированной щелочи в граммах. Результаты приведены в табл. 5. Отклонение в процентах по раствору 1 от 0 до +0,16, среднее +0,09; по раствору 2 от +0,06 до +0,27, среднее +0,15; по раствору 3 от +0,17 до +0,34, среднее +0,25. Как видно из этой таблицы, отмыть щелочь полностью нельзя, и количество ее составляет примерно 0,5% к содержанию окиси меди.

Определение алюминия

Вследствие того что гидроокись алюминия растворима в избытке аммиака (с образованием алюминатов) и не растворима в карбо-

¹ Н. А. Тананаев, Весовой анализ, 1936, стр. 98.

нате аммония, осаждение производят смесью карбоната аммония и аммиака, недостаточного для полного осаждения алюминия.

Был приготовлен раствор алюминиевых квасцов, содержащий в 5 мл 0,0546 г окиси алюминия.

Осадитель: 3 капли концентрированного раствора аммиака в 5 мл 20-проц. раствора карбоната аммония. Промывание производилось горячим и холодным раствором 2-проц. нитрата аммония. Результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

Промывание горячим раствором		Промывание холодным раствором	
Найдено (в г)	Процент относит.	Найдено (в г)	Процент относит.
0,0536	—4,83	0,0523	—4,20
0,0525	—3,90	0,0534	—2,39
0,0517	—5,31	0,0527	—3,50
0,0531	—2,73	0,0539	—1,80
0,0506	—7,32	0,0521	—4,60
0,0513	—6,05	0,0529	—3,10
0,0501	—8,24	—	—
0,0494	—9,53	—	—

Как видно из этой таблицы, значительная часть алюминия остается в растворе. При промывании холодным раствором получаемые цифры несколько ближе к действительности, но все же совершенно не удовлетворительны, а процесс промывания чрезвычайно затягивается.

Так как электролиты способствуют коагуляции коллоидов, то нами был применен осадитель, содержащий нитрат аммония.

При осадителе, состоящем из 3 капель концентрированного аммиака, 2 мл карбоната аммония и 3 мл 4-проц. раствора нитрата аммония, получены данные, приведенные в табл. 7.

Таблица 7

Найдено (в г)	Разница (в г)	Процент относит.
0,0540	—0,0006	—1,09
0,0529	—0,0017	—3,1
0,0530	—0,0016	—3,1
0,0537	—0,0009	—1,6
0,0532	—0,0014	—2,5

Эти данные также совершенно не удовлетворительны.

Осаждение гидроокиси алюминия начинается приблизительно при рН-4 и заканчивается при рН-7,5.

При рН < 4 не весь алюминий переходит в осадок, а при рН > 7,5 часть гидроокиси растворяется, образуя алюминаты.

Как показал Блюм¹, наилучшие условия относительно кислотности для полного осаждения алюминия аммиаком будут тогда, когда рН раствора, из которого осаждается гидроокись алюминия, имеет значение среднее между 6,5 и 7,5.

Этому значению рН примерно отвечает изменение окраски индикатора бромтимолблау.

Поэтому мы осаждали гидроокись избытком аммиака, а избыток аммиака нейтрализовали концентрированной соляной кислотой в одном ряде анализов по фенолфталеину, в другом — по бромтимолблау.

При нейтрализации аммиака по фенолфталеину (рН-9) после обесцвечивания индикатора прибавлялась еще одна капля концентрированной соляной кислоты, а при нейтрализации по бромтимолблау соляная кислота прибавлялась до момента перехода синей окраски в желтую. Осадок промывают горячим раствором 2-проц. нитрата аммония. Результаты приведены в табл. 8.

Таблица 8

Найдено (в г)	Разница (в г)	Процент относит.
При нейтрализации по фенолфталеину		
0,0547	+0,0001	+0,13
0,0544	-0,0002	-0,27
0,0548	+0,0002	+0,37
0,0544	-0,0002	-0,27
3 определ. по 0,0545	-0,001	-0,18
При нейтрализации по бромтимолблау		
0,0548	+0,0002	+0,26
0,0546	0	0
0,0545	-0,0001	-0,18
0,0545	-0,0001	-0,18
0,05457	-0,00003	-0,00
6 определ. по 0,0547	+0,0001	+0,18

¹ S. Amer. Chem. Soc. 1916, 38, 1282 (Б а с с е т, Теория количественного анализа, 1932).

Отклонение в процентах: при нейтрализации по фенолфталеину от $-0,37$ до $+0,37$, среднее $-0,13$; при нейтрализации по бромтимолблау от $-0,18$ до $+0,36$, среднее $+0,10$.

Хронометраж определения следующий:

Отбор раствора и подготовка воронки к анализу	4	минуты
Осаждение	3	»
Фильтрование и промывание	19	»

Итого 26 минут

Вывод: осажда́ть гидроксид алюминия можно непосредственно на фильтре в избытке аммиака, нейтрализуя его (избыток) концентрированной соляной кислотой по бромтимолблау. Работать нужно с горячими (66°) растворами.

Определение свинца

Был приготовлен раствор нитрата свинца, содержащий в 5 мл 0,5497 г PbO.

Из 5 мл этого раствора в платиновом тигле осаждали сульфат свинца избытком 0,4 N серной кислоты.

Тигель помещали в водяную баню и выпаривали раствор досуха (30—40 минут). Освободившаяся при реакции азотная кислота повышает растворимость осадка.

В процессе выпаривания азотная и имеющаяся в небольшом избытке серная кислоты улетучиваются.

Просушенный и прокаленный (примерно при 400°) осадок взвешивали. Результаты приведены в табл. 9.

Таблица 9

Найдено (в г)	Разница (в г)	Процент относит.
0,5502	+0,0005	+0,09
4 определения по 0,5498	+0,0001	+0,02
0,5505	+0,0008	+0,15
0,5499	+0,0002	+0,04
0,5497	0	0

Как видно из этой таблицы, отклонение от 0 до $+0,15\%$, среднее $+0,05\%$.

Хронометраж определения следующий:

Отбор раствора и осаждение	2	минуты
Выпаривание (отстаивание)	35	»

Итого 37 минут

Вывод: определение окиси свинца в растворе его соли вышеприведенным способом просто, непродолжительно и точно.

Определение бария

Взвешивали около 0,5 г хлористого бария в платиновом тигле и растворяли в минимальном (~ 1 мл) количестве воды при нагревании.

На технических весах отвешивали около 0,5 г сернокислого аммония, всыпали в пробирку и растворяли при кипячении в минимальном количестве (~ 1 мл) воды.

Раствор сернокислого аммония приливали к раствору хлористого бария, вращением тигля перемешивали содержимое и выпаривали до суха. Выпаренный осадок прокаливали. К охлажденному осадку прибавляли одну каплю серной кислоты (1 : 4) и снова нагревали. Если появлялись пары серного ангидрида, тигель прокаливали и по охлаждению взвешивали. Результаты приведены в табл. 10.

Таблица 10

BaCl (в г)		Равница (в г)	Процент относит.
Взято	Найдено		
0,5000	0,5002	+0,0002	+0,04
0,5005	0,5006	+0,0001	+0,02
0,5010	0,5010	0	0
0,4950	0,4952	+0,0002	+0,04

Все определение, включая прокаливание осадка и взвешивание, можно выполнять за 1 час.

Определение серной кислоты осаждением в виде сульфата свинца

Как осадитель применяется уксуснокислый раствор ацетата свинца, содержащий в 1 мл 0,4 г Pb (CH₃COO)₂. На осаждение 0,0964 г серной кислоты, содержащихся в 5 мл испытуемого раствора, нужно 0,31 г Pb (CH₃COO)₂.

К 5 мл означенного раствора серной кислоты в платиновом тигле прибавляли 1 мл раствора ацетата свинца. Раствор выпаривали до суха на водяной бане. Остаток промывали декантацией два раза разбавленной уксусной кислотой (1 : 10) и затем насыщенным раствором сульфата свинца, не перенося осадка на фильтр. Капля фильтрата должна давать такое же помутнение с сероводородной водой, как и промывная жидкость.

Осадок высушивали, бумагу фильтра озоляли при наклонном положении тигля так, чтобы уголь падал на стенки тигля, и прокаливали на горелке Бунзена в течение 5 минут. После охлаждения взвешивали.

Результаты приведены в табл. 11.

Как видно из этой таблицы, отклонение от — 0,20 до + 0,31%, среднее + 0,07. Результаты несколько колеблющиеся, но близкие к действительности. Следовательно, этим способом можно определять титр серной кислоты.

Найдено (в г)	Разница (в г)	Процент отнosit.
0,0962	-0,0002	-0,20
0,0967	+0,0003	+0,31
0,0963	-0,0001	-0,10
0,0966	+0,0002	+0,20
3 раза по 0,0965	+0,0001	+0,10

Хронометраж определения следующий:

Отбор раствора и осаждение	2 минуты
Выпаривание	35 "
Фильтрование и промывание	6 "
Итого	43 минуты

Определение сульфат-иона в сульфате натрия в виде сульфата свинца

Раствор сульфата натрия в 5 мл содержит 0,0647 г сульфат-иона. Осаждают 1 мл раствора ацетата свинца, содержащего 0,4 г $Pb(CH_3COO)_2$, в присутствии 0,5 мл уксусной кислоты. В остальном так же, как аналогичное определение серной кислоты. Абсолютные отклонения колебались от + 0,0002 (3 пробы) до + 0,0003 г (1 проба); отклонение в относительных процентах от + 0,30 до + 0,46, среднее + 0,34.

Несколько повышенные результаты объясняются, по всей вероятности, образованием основных солей свинца, что подтверждается анализами, произведенными с удвоенным содержанием уксусной кислоты.

При этом абсолютная разница была в 5 пробах + 0,0001 и в 2 пробах + 0,0002 г; отклонение в относительных процентах колебалось от + 0,16 до + 0,30, среднее + 0,20.

Хронометраж определения следующий:

Отбор раствора и осаждение	2 минуты
Выпаривание	35 "
Фильтрование и промывание	10 "

Всего 47 минут

Вывод: определение сульфата натрия при сравнительно небольшой процентной ошибке просто по выполнению и не длительно по времени.

Определение окиси магния в сульфате магния в виде пирофосфата (через осаждение в виде фосфата магния и аммония)¹

Были приготовлены два разбавленных раствора сульфата магния, содержащие в 5 мл: 1) 0,0203 г MgO и 2) 0,0023 г MgO .

¹ Н. А. Тананаев, Весовой анализ, 1936, стр. 87.

Условия для определения были выбраны наилучшие. К 5 мл раствора магниевой соли прибавлялось 0,2 г NH_4Cl , что в 20 раз больше количества хлористого аммония, эквивалентного магниевой соли, малое содержание магния (0,0203 г и 0,0023 г) и осаждение из неподкисленного раствора.

5 мл раствора магниевой соли с 1 мл раствора хлористого аммония, содержащего 0,2 г NH_4Cl , нагревались на водяной бане примерно до 50°, прибавлялось 10 капель разбавленного раствора аммиака (1 : 14) и 1 мл горячего раствора фосфорнокислой соли натрия (насыщенного на холоде). Раствор помещивали стеклянной палочкой. Через 15 секунд выпадал кристаллический, а иногда аморфный осадок магния.

При дальнейшем нагревании осадок или растворялся, а потом выпадал в виде кристаллической соли, или в течение 0,5—1 минуты превращался в кристаллическую форму.

После перекристаллизации добавляли еще 1 мл разбавленного раствора аммиака. Раствор выпаривали досуха (25 минут), сухой остаток промывали несколько (5—6) раз декантацией через маленький фильтр, фильтр помещали в тигель конусом вверх, высушивали, сжигали при наклонном положении тигля и осадок прокаливали в течение 5—7 минут на пламени горелки с дутьем.

Результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12

Взято MgO (в г)	Взвешено $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (в г)	Найдено MgO (в г)	Разница (в г)	Процент относит.
0,0203	0,0367	3 раза по 0,0206	+0,0003	+1,48
	0,0566	3 раза по 0,0205	+0,0002	+0,99
	0,0564	0,0204	+0,0001	+0,50
0,0023	0,0072	4 раза по 0,0026	+0,0003	+13,0
	0,0069	0,0025	+0,0002	+ 9,0
	0,0067	2 раза по 0,0024	+0,0001	+ 4,8

Как видно из таблицы, легко совершаемая и практикой допустимая ошибка при взвешивании сравнительно значительных количеств дает уже при определении ошибку в относительных процентах порядка 1%, а при очень малых количествах в 10%. Что касается абсолютных процентов, которыми больше интересуются на производстве, то из той же таблицы можно видеть, что на 1 г MgO разница и при большей и при меньшей навеске получается одинаковая, а именно: + 0,03, + 0,02 и + 0,01%.

Хронометраж определения следующий:

Отбор раствора и осаждение	3 минуты
Выпаривание	25 »
Промывание	5 »
Прокаливание	7 »

Всего 40 минут

Вывод: определение нетрудоемко, просто и при допустимой при таких количествах неточности отличается очень малой длительностью (40—60 минут вместо 24 часов).

Определение фосфата-иона в фосфорнокислом натрии в виде пирофосфата магния (через осаднение фосфата магния и аммония)

Был приготовлен раствор фосфорнокислого натрия ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), содержащий при пересчете фосфат-иона на P_2O_5 —0,0316 г P_2O_5 в 5 мл. Осадитель — раствор сернокислого магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), содержащий в 1 мл 0,15 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Определение отличается от определения магния тем, что нужно избегать прибавления большого избытка соли магния.

К раствору, содержащему кроме фосфата еще 0,2 г хлористого аммония, прибавляли 1 мл раствора сульфата магния. Нагревали на водяной бане в платиновом тигле и при помешивании прибавляли 15 капель разбавленного раствора аммиака (1 : 14).

Через 10 минут избыток аммиака нейтрализовали соляной кислотой по метилоранжу (для растворения могущей образоваться гидрокиси магния). Выпаривали досуха и продолжали так же, как и при определении магния (см. табл. 13).

Отклонение в относительных процентах от + 0,45 до + 0,95, среднее + 0,76.

Таблица 13

Взвешено в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (в г)	Найдено P_2O_5 (в г)	Равница (в г)	Процент относит.
4 раза 0,0499	0,0318	+0,0003	+0,95
4 раза 0,0498	0,03177	+0,00027	+0,86
2 раза 0,0497	0,0317	+0,0002	+0,64
3 раза 0,0496	0,03164	+0,00014	+0,45

ПРИМЕРЫ АНАЛИЗА НЕОПРЕДЕЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Анализ сплава серебра и меди.
Анализ баббита. Ускоренные способы анализа баббита.
Ускоренный метод определения кремния в чугунах и сталях.
Анализ силикатов (наолина).

Общая характеристика

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 десятками 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 шести 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, являясь 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 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 акцептора 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 Мосером², 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 растворителе 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.

¹ Вспомним тщетную попытку Vant Kruijs'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), 398).

² L. Moser, «Zeit. f. anal. Ch.» LIX (1920), 1.

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 загрязненностью осадка акценторами. Для объемного анализа важно количественное взаимодействие осадителя и осаждаемого вещества.

Вот почему методологически является более правильным производить анализ неопределенных соединений методами объемного анализа.

Быстрота и изящество объемноаналитических определенных 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 определить методами объемного анализа; но недостаточное количество этих методов, к тому же не всегда проверенных долгим коллективным опытом многих химиков, является 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, обусловливающих накопление фильтратов и прочего, что свойственно неопределенным соединениям.

Анализ сплава серебра и меди

Для примера возьмем определение серебра и меди в монете, в которой серебро и медь содержатся приблизительно в равных количествах.

Хлорная медь растворима, а хлористое серебро не растворимо, поэтому сначала осаждают ион серебра, а в фильтрате осаждают едкой щелочью медь в виде окиси. Для того чтобы обеспечить достаточный вес осадков хлористого серебра и окиси меди, берут навеску в пределах 0,5—1,0 г. Навеску переносят в стакан, смачивают водой, обрабатывают полугорным или двойным количеством концентрированной азотной кислоты и быстро закрывают стакан часовым стеклом. Если нужно, нагревают. Объем после растворения сплава не должен превышать 10 мл.

Предполагая, что весь сплав состоит из серебра, прибавляют к полученному раствору полугорный избыток концентрированной соляной кислоты, хорошо перемешивают и разбавляют горячей водою до 100 мл.

Когда осадок отседет, фильтруют через титль Гуча, промывают разбавленной азотной кислотой, сушат до постоянного веса и взвешивают. Все манипуляции по обработке осадка производят так же, как

описано в параграфе об определении пона хлора в хлористом натрии.

В сильно кислом фильтрате содержится медь. Раствор сначала нейтрализуют до появления не исчезающей муты и доводят до кипения.

Предполагая, что весь сплав состоит из меди, приливают к горячему раствору полуторный избыток горячего раствора едкого натра. Когда осадок отсядет, поступают в дальнейшем совершенно так же, как описано в параграфе об определении пона меди в медном купоросе.

Анализ баббита

В состав баббита входят обычно олово, сурьма, медь и как примесь свинец. Но содержание свинца часто выражается десятками процентов. Иногда в качестве небольших примесей встречаются следы цинка и висмута. Невозможную 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_2 и Na_2SbS_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 растворить 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 (6—10 мл) и прибавлять по каплям перекись водорода: выделяющийся хлор, окрашивая жидкость в буровато-оранжевый 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 концентрированной азотной кислотой. Если по мере разложения сплава накапливаются 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 азотно-кислых солей меди и свинца, а в остальной части переведена в оса-

док 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_2SbS_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 мл) от сульфосолей и переносят на фильтр. Сернистая медь, вообще трудно фильтрующаяся, охотно переходит в коллоидное состояние и проходит сквозь фильтр. Во избежание этого нужно промывать горячим 5-процентным (еще лучше 10-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 фильтра. Горячий фильтрат обрабатывают соляной кислотой до полного разрушения сульфосолей, что узнается по прекращению выделения осадка. Энергично перемешивают и ставят на водяную баню, пока не отседет осадок (эту операцию целесообразно приурочить к концу рабочего дня, чтобы осадок совсем хорошо отсел в течение ночи). Осадок может выпасть черного цвета (вместо желтого или желто-оранжевого) от сернистых свинца и меди, которые выпадают иногда буквально в виде следов, не открываемых в дальнейшем после удаления олова и сурьмы².

Совершенно прозрачную жидкость сифонируют (можно отсасывать и пипеткой) и выливают прочь. К осадку прибавляют 10 мл 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 300—500 мл.

¹ Не только в данном случае, но, кажется, и вообще наблюдается такое явление, когда олово и свинец отделяются друг от друга действием сернистого натрия; см. Н. А. Тапаначефф und. Iw. Тапаначефф, «Zeit. f. anorg. Ch.» 167 (1927), 34.

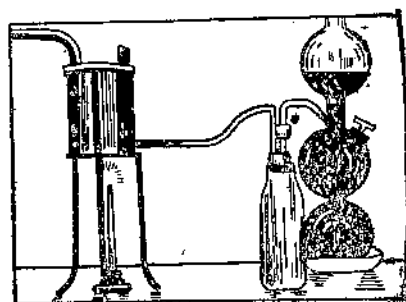
² Пока отсасывается осадок, можно, конечно, приступить к обработке осадка (PbS и CuS).

К фильтрату прибавляют раствор около 10 г щавелевой кислоты (для отделения сурьмы от олова по способу Кларка), раствор нагревают до кипения и пропускают сероводород. Иногда в течение нескольких минут осадок не появляется; 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 отстояться, поддерживая жидкость нагретой, и фильтруют через заранее приготовленный и взвешенный тигель Гуча.

Промывают горячим 5- или 10-процентным раствором азотно-кислого аммония. Промывают до тех пор, пока несколько капель фильтрата не будут давать слабого потемнения с пилумбатом свинца. В заключение промывают два раза горячей водой (чтобы удалить азотно-кислый аммоний).

Весовая форма, в виде которой определяется сурьма, есть Sb_2S_3 , 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 (фиг. 22). Для этого поступают следующим образом.



Фиг. 22. Прибор для прокаливания.

Тигель Гуча вместе с влажным осадком ставят на стопку, образованную из клочков фильтровальной бумаги, и несколько нажимают до тех пор, пока жидкость из нижней части тигля не перестанет впитываться бумагой. Затем 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 !).

Потом нагревание прекращают и продолжают пропускать газ до полного охлаждения прибора.

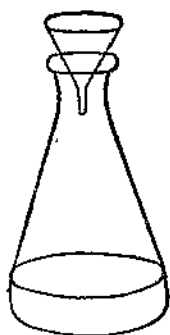
После этого тигель ставят в эксикатор и через полчаса взвешивают. Вычисление процентного содержания производят на основании весовой формы.

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 трубкой. Отдельно готовят при нагревании крепкий раствор

¹ Тигель ставят на асбестовое кольцо, прикрепленное в середине прибора.

KMnO_4 . В сильно нагретую жидкость через воронку (фиг. 23) 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 наружу. Раствор перманганата прибавляют до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков газа и пока раствор не окрасится в исчезающий розовый цвет. Добиваться уничтожения крупинок двуокиси марганца нет смысла, так как они исчезнут при дальнейшей операции.



Фиг. 23.

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 двусернистого олова, прекращают пропускание сероводорода и, не охлаждая раствора, дают отстоя осадку.

Через аналитический фильтр сливают прозрачный (или почти прозрачный раствор), переносят на фильтр осадок и промывают его горячим 10-процентным раствором азотнокислого аммония.

Промытый осадок вместе с еще влажным фильтром, конусом вверх, помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожным нагреванием высушивают его, затем, усиливая нагревание, сжигают фильтр. Охладивши тигель, обугленный фильтр смачивают 1—2 каплями насыщенного раствора азотнокислого аммония (или концентрированной 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 прокалывают до постоянного веса. После прокалывания 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 концентрированной азотной кислоты. При легком нагревании осадок легко переходит в раствор, при чем часть серы и небольшие частички угля фильтра могут остаться неокисленными.

Не обращая на них внимания, прибавляют крепкой серной кислоты около 10 мл, 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

¹ Образующийся при окислении серы сульфат при обработке углекислым аммонием превращается в серноокислый аммоний, легко разлагающийся при прокалывании.

² Азотную кислоту необходимо удалить, так как она мешает осаждению серноокислого свинца, сильно повышая его растворимость.

над раствором скопляются бурые окислы азота, часовое стекло подымают и выдувают их ртом. Нагревание продолжают до тех пор, пока над раствором не появятся белые тяжелые пары серного ангидрида, служащие признаком того, что азотная кислота вся удалена. Теперь охлаждают раствор, споласкивают часовое стекло и стенки стакана и разбавляют раствор приблизительно до 100 мл. Осаждается сернокислый свинец и в раствор переходит сернокислая медь. Когда осадит сернокислый свинец, его отфильтровывают от холодного раствора и промывают холодной водой¹. Фильтр с осадком сушат, сжигают и прокалывают во взвешенном фарфоровом тигле. Так как сернокислый свинец весьма легко восстанавливается углем фильтра, необходима обработка азотной кислотой. Под конец прибавляют каплю разбавленной серной кислоты, выпаривают и прокалывают до постоянного веса, поместив тигель в другой, больший по величине тигель на асбестовом кольце. Непосредственное прокалывание в тигле не всякому удается, так как сернокислый свинец легко разлагается при прокаливании, отщепляя SO_2 , а осадок по краям делается красным от сурьмы.

Лучше всего фильтровать и прокалывать осадок сернокислого свинца в тигле Гуча, конечно в фарфоровой рубашке (см. фиг. 11).

Находящийся в фильтрате от сернокислого свинца Cu -ион осаждают ици 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 мл весят 18,4 г), что отвечает $(80 \cdot 18,4) : 98 \approx 15$ г. Однако осаждение Cu -иона в виде CuO производят более охотно ввиду 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). Отсевиший осадок фильтруют, промывают горячей водой, сушат, сжигают фильтр отдельно от осадка и прокалывают с осадком в фарфоровом тигле. В виду легкой восстановимости окиси меди необходима обработка осадка азотной кислотой. Весовая форма— CuO .

Если осаждение едким натром невозможно, то осаждают сероводородом. Отсевиший осадок фильтруют и промывают горячим 5-процентным раствором азотнокислого аммония.

Осадок сернистой меди прокалывают 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 ошибочность такого мнения. Они ссылаются на то, что температура диссоциации лежит при 653° , а основная сернокислая медь $CuO \cdot CuSO_4$ 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 сернокислой медью (при осаждении CuS из раствора хлористой меди и пользования мембранным фильтром авторы не нахо-

¹ Сернокислый свинец сравнительно хорошо растворим ($L_p=10^{-3}$), а потому промывание его нужно производить холодной водой.

² «Zeit. f. anal. Ch.» (1924), 380.

дли в прокаленном осадке сульфата), а углеродом фильтра. Волокна фильтра всегда остаются при кусочках осадка и при обугливании дают углерод, который авторам удалось определить сжиганием в кислороде.

Вывод отсюда такой: фильтрование и прокаливание 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.

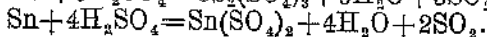
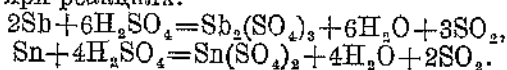
Ускоренные способы анализа баббита

Наиболее естественный, так сказать, папрашивающийся способ ускоренного анализа баббита заключается в том, что обрабатывают стружки сплава (около 1 г) десятью миллилитрами концентрированной азотной кислоты (охлаждая, насколько возможно, стакан) до полного разложения сплава. Затем прибавляют около 100 мл воды, кипятят около 5 минут и фильтруют. На фильтре метаоловянная и метасурьмяная кислоты, 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 (сернистых 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 сернокислого раствора водой; с другой стороны, медь и свинец сопряженно растворяются вместе с сульфосолями олова и сурьмы и при разрушении сульфосолей после них (подкиснением) 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 сплав (в стружках) растворяют в крепкой серной и соляной кислотах. В раствор металлы переходят в виде Cu^{++} , Pb^{++} , Sb^{+++} и Sn^{++++} -ионов. Ион трехвалентной сурьмы титруют раствором перманганата или, лучше, раствором бромата калия. Затем после удаления сурьмы и восстановления Sn^{++++} -иона в Sn^{++} -ион последний определяют подометрически. Что касается свинца и меди, то они определяются весовым путем, или электролитически, или объемноаналитически (например медь — подометрически), или колориметрически. Собственно говоря, объемноаналитически определяют главным образом сурьма и олово, при чем в основном поступают следующим образом. Около 0,5 г баббита в конической колбе емкостью 250 мл обрабатывают 10 мл концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,84) при нагревании. После растворения кипятят около 5 минут, чтобы удалить сернистый газ, образующийся при реакциях:



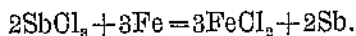
Прибавляют 50 мл воды и 25 мл соляной кислоты уд. в. 1,19 и опять кипятят около 5 минут. Прибавляют около 100 мл воды; прибавляют 10 мл смеси Рейтгарда (или 5 мл насыщенного раствора сернокислого марганца) и охлаждают под краном.

Разбавление водой, охлаждение и прибавление сернокислого марганца имеет одну и ту же цель: предупредить, по возможности, окисление соляной кислоты перманганатом.

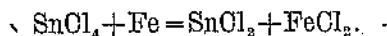
После охлаждения титруют децинормальным раствором перманганата или бромата калия, вычисляют процентное содержание сурьмы и одновременно граммовое содержание сурьмы во взятой навеске. Если сурьмы окажется менее 0,15 г, то недостающее количество прибавляют в виде $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ к оттитрованному раствору. Теперь весь раствор переливают в конический стакан емкостью 500 мл, смывая стенки стакана возможно малым количеством соляной кислоты 1:1 (т. е. на 1 объем соляной кислоты уд. в. 1,19 берут 1 объем воды).

Теперь в раствор всыпают 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 восстановление и титрование необходимо вести в токе углекислого газа.

По растворении всего железа совершенно холодный раствор титруют децинормальным раствором пода.

Целесообразно титр перманганата или бромата калия установить по чистой сурьме, а титр пода — 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.

Ускоренный метод определения кремния в чугунах и сталях¹

В основу положен метод выделения кремниевой кислоты из раствора действием крепких кислот, без применения выпаривания, по Н. А. Тананасеву². Навеска чугуна в 1 г или стали в 2 г в виде возможно измельченных стружек обрабатывают в стакане крепкой соляной кислотой (уд. в. 1,19), беря ее в объеме 15—30 мл. К кислоте прибавляют небольшими порциями (по 0,2—0,5 г) по мере замедления реакции растворения бертолетовую соль.

Под конец растворения стаканчик доводят до кипения для уверен-

¹ Г. А. Панченко, Сборник научно-исследовательских работ Киевского промышленного ин-та, 1937.

² Н. А. Тананасев, «Заводская лаборатория», 1932, № 8.

ности в полноте растворения металла. При этом весь кремний выделяется в осадок, который всплывает наверх.

По окончании растворения содержимое стаканчика разбавляют горячей водой до 50 мл, фильтруют через широкопористый фильтр и промывают горячей разведенной соляной кислотой (1:10).

За 10 минут осадок можно отфильтровать и промыть. Промытый осадок переносят во взвешенный платиновый тигель и прокаливают до постоянного веса.

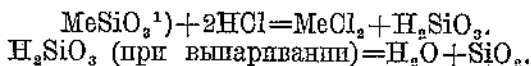
Все определение можно выполнить в течение 40—60 минут. Результаты, полученные по этому методу, совпадают с результатами, получаемыми по стандартному (серно-азотному) методу.

Анализ силикатов

Общие замечания. Анализ каолина. Состав каолина. Подготовка вещества для анализа. Определение гигроскопической влажности. Дистилляционный метод определения влажности. Потеря при прокаливании. Определение SiO_2 , SiO_2 по разности, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , SO_3 . Определение щелочей: методы оксалатный, известковый, Берцелиуса, Смита, Девилля. Определение калия в присутствии натрия. Хлорплатинатный метод. Определение калия посредством уксусноникислого цинк-уранила.

Общие замечания

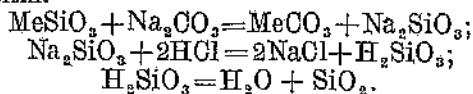
Под силикатами разумеются соли кремневой кислоты. Соли ее щелочных металлов растворимы в воде, соли остальных металлов в воде не растворимы. Но есть немало силикатов, которые разлагаются только сильными кислотами. Под разложением разумеется такое действие кислот (соляной, серной и азотной) на силикаты, 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 возможность легко отделить SiO_2 от растворимых солей и анализ последних вести по типу неопределенных соединений, растворимых в воде или кислотах.

Однако существует много силикатов, которые не разложимы непосредственно кислотами, но требуют для своего разложения предварительного сплавления с содой. Благодаря такому сплавлению образуется кремнекислая щелочь, которая очень легко разлагается кислотами.

Если под MeSiO_3 разумеет не разложимый кислотами силикат, то его разложения содой, а затем кислотой можно изобразить следующими уравнениями:



¹⁾ Me обозначает любой двухвалентный металл.

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 предпочтительны для разложения силиката потому, 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.

Быше 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 удается перевести кремнекислоту в нерастворимое состояние, всегда небольшое количество остается в растворе, откуда она может осесть (и то не полностью) вместе с гидроокисями 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 ($\text{FeCl}_3 + 3\text{HON} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$), при чем 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 прокаливании и взвешивания кремневого ангидрида его обрабатывают избытком плавиковой кислоты (в присутствии серной кислоты), при чем SiO_2 переходит в летучий SiF_4 . После выпаривания и прокаливании получается остаток, состоящий до 0,5% общего количества SiO_2 .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 студенистого состояния очень медленно переходит в безводное состояние в виде сухого порошка; фильтруется и промывается также очень медленно: двукратное выпари-

¹ Химия силикатов, 1926, стр. 88.

² Неоднократно производимый мною качественный анализ SiO_2 , получаемого при анализе каолинов, неизменно показывает очень много алюминия, много титана и мало железа.

Исследование осадка SiO_2 , полученного в результате квартальных анализов каолина, показало в нем присутствие (в среднем) 1,02% плотного остатка: Al_2O_3 —0,27%; TiO_2 —0,15%; Fe_2O_3 —0,04%; CaO —0,18%; щелочей—0,37%. По отношению к остатку примеси распределяются так: Al_2O_3 —26,15%; TiO_2 —14,8%; Fe_2O_3 —3,96%; CaO —17,67%; щелочей—36,4%.

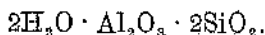
вание досуха с двукратным фильтрованием и промыванием отнимает 12—14 часов.

Этим объясняются многочисленные попытки ускоренного анализа силикатов, в число которых входят и попытки объемноаналитического определения кремнекислоты¹.

В качестве конкретного примера ниже разберем анализ каолина.

Анализ каолина

Состав каолина. Каолин представляет продукт разложения полевошпатовых 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 , K_2O (Na_2O), SO_3 , потерю при прокаливании (которая почти целиком определяется улетучиванием конституционной воды); влагу гигроскопическую.

Подготовка вещества для анализа. Для анализа силиката вообще и каолина в частности требуется необычайное измельчение вещества. Недостаточно измельченное вещество долго разлагается при сплавлении с содой или при обработке плавиковой кислотой; бывают случаи, что силикат 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 половины горошины; тщательно растереть,сыпать 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 двумя пальцами², указательным и средним (около ногтевой части) 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).

¹ См., напр., работы Н. А. Тананаева и А. К. Бабко, «Укр. Х. Ж.» 1930, стр. 87; Die massanalytische Bestimmung der Kieselsäure in Silikaten, «Zeit. f. anal. Ch.», 1930.

² Еще лучше на язык и между зубами.

Определение гигроскопической влажности.

Измельченное вещество в количестве 1 г 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.

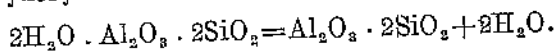
По окончании сушения ампулку ставят в экскатор, рядом — крышку (или сверху — в вертикальном положении). По охлаждении¹ ампулки последнюю плотно закрывают крышкой и взвешивают. Разность в весе порошка до сушения и после сушения (до постоянного веса) означает гигроскопическую влагу, которую и выражают в процентах по отношению к навеске.

Если каолин влажен, то для определения влажности его режут маленькими (до 1 мм) кусочками, взвешивают в ампулке в количестве 1 г 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 1 г 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 прокаливания сгорают органические вещества, в небольшом количестве содержащиеся в каолине.

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, поместив в нее платиновый тигель с навеской, определяют гигроскопическую влагу, а вынув из ампулки тигель, прокаливают, определяя потерю при прокаливании.

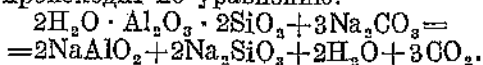
Таким образом, для двух определений используют одну и ту же навеску.

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 невозможно бывает 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 1 час, считая тем самым постоянный вес достигнутым. Такое определение справедливо вызывало реclamation со стороны потребителей каолина.

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, при чем алюминий переходит в раствор в виде хлористого алюминия, а кремневая кислота после выпаривания досуха переходит в ангидрид 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 6 частей измельченного порошка на 1 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 1 г каолина, присыпают к нему около 5 (из отвешенных 6) 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), сыпая его в тигель, прикрывая сверху смесь каолина с содой и поташем.

Теперь тигель осторожно постукивают дном о стол, чтобы содержимое его несколько уплотнилось, помещают его в треугольный таким образом, чтобы $\frac{2}{3}$ тигля находилось ниже треугольника, и нагревают пламенем горелки, наблюдая за содержимым. Некоторые «спикиаты» 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. Расплавленная с боков масса опускается вниз, и плавление происходит более равномерно.

Когда прекратится выделение пузырьков углекислого газа и смесь начнет плавиться спокойно, тигель закрывают крышкой и сильно нагревают (на паяльной лампе) еще около $\frac{1}{4}$ 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 докрасна (иначе произойдет сплавление кончиков щипцов с тиглем).

Плав, находящийся в фарфоровой чаше, заливают горячей водой и дигерируют на водяной бане, время от времени разминая стеклянной палочкой. Через $\frac{1}{4}$ часа, закрыв 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 трубкой с вытянутым 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 мл кислоты). После полного разложения плава ставят чашу на водяную баню; сливают в чашу содержимое тигля; сполоснув 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 студнеобразной кремневой кислоты. Их все время раздавливают палочкой. Когда комочки настолько высохнут, что уже с трудом начинают раздавливаться палочкой, я 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, при чем бледножелтый, 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 мл горячей воды, ставят на водяную баню и хорошо перемешивают. Закрывают часовым стеклом и ждут, пока не отсыдет кремневая кислота.

Теперь через аналитический фильтр фильтруют в стакан (150 мл) прозрачную жидкость, а 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 промывает 5—6 раз соляной кислотой, начинают промывать горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора.

Воронку с фильтром ставят в сушильный шкаф, а раствор из стакана сливают в ту же фарфоровую чашу (конечно, сполоснув 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 мл горячей воды, ставят на водяную баню и основательно перемешивают палочкой. Фильтруют через маленький

¹ Хлорное железо в присутствии избытка крепкой горячей соляной кислоты приобретает интенсивную оранжевую окраску.

² Продолжительное ожидание ведет к повышенной растворимости кремневой кислоты.

фильтр в мерную колбу емкостью 250 мл¹. 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 ион хлора. 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, завернув отверстие, конусом кверху большой фильтр с главной массой кремнезема. Сначала нагревают тигель осторожно, пока не обуглится и озолится фильтр, затем сильно прокалывают на паяльной лампе не менее получаса, 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 1—2 мл воды, прибавляют 2 мл 40-процентной плавиковой кислоты и выпаривают на водяной бане досуха. Теперь прибавляют еще 2 мл плавиковой кислоты и 2 капли крепкой серной кислоты и опять выпаривают, пока не удалится весь избыток плавиковой кислоты (исчезает характерный кислотный запах). Оставшуюся серную кислоту удаляют сначала осторожно, 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 пятикратным (на глаз) количеством соды-поташи, полученный плав разлагают соляной кислотой и переливают все (не забыв 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 мл 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 и TiO_2 . Из колбы берут 50 мл раствора в стакан, выпаривают на двойной сетке с прокладкой из треугольника до объема 5—10 мл, прибавляют концентрированного аммиака в небольшом избытке, тщательно перемешивают и затем разбавляют горячей водой до 50 мл. Осаждаются гидроокиси алюминия, железа и титана. После осаждения нагревать на сетке, тем более кипятить раствор с осадком не нужно. Можно, чтобы не остыла жидкость,

¹ Фильтрат доводят до сравнительно большого и точно фиксированного объема, чтобы использовать одну навеску для определений. Это имеет особенно ценное значение ввиду длительного способа отделения кремнекислоты от остальных составных частей силиката.

ставить стакан на водяную баню. Осадок должен осесть через 5 минут. Приготавливают воронку с аналитическим фильтром, прогревают воронку (наливая на фильтр) горячей водой и быстро фильтруют. Промывают горячим 2-процентным раствором азотнокислого аммония до прекращения реакций на ион хлора. Чем скорее отфильтрован и промыт осадок гидроокисей алюминия, железа и титана (как и вообще всякий аморфный осадок), тем лучше. После промывания еще влажный осадок вместе с фильтром помещают в платиновый тигель (стараясь фиксировать фильтр конусом кверху), осторожным нагреванием высушивают, обугливают и озоляют фильтр, а затем сильно прокалывают (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 100—150 мл в самом небольшом количестве воды и приливают из колбы (шпипеткой) 50 мл раствора. Кислый раствор сейчас же нейтрализуется, алюминий переходит в раствор, а гидроокиси титана и железа осаждаются. Осадок фильтруют и дважды промывают горячей водой. Правда, осадок сильно загрязнен гидроокисью алюминия (и едкой щелочью). Для его очищения поступают так. Фильтр с осадком ставят над чистым стаканом (емкостью 100 мл), в котором растворено около 5 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 осаждают гидроокиси железа и титана, а примесь алюминия переходит в раствор. Фильтр несколько раз промывают горячей водой и через него же фильтруют осевшие гидроокиси 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, при чем раствор должен стекать в стакан, на дне которого находится около 2 мл крепкого аммиака. После растворения осадка фильтр хорошо промывают горячей водой. В стакан осаждаются совершенно чистые гидроокиси железа и титана (если только аммиак был свободен от кремнекислоты). Их фильтруют через тот же фильтр, окончательно промывают горячей водой и еще влажными прокалывают 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 большого расхода едкого натра. Что касается хронометража, то он, несмотря на обилие осаждений и растворов, не велик.

Скорее выполняется объемноаналитический способ по Циммерман-Рейнгардту, о котором см. в руководстве по объемному анализу. За последнее время приобретает право гражданства колориметрический способ определения железа и титана, о котором сказано ниже. Колориметрическое определение железа и титана и определение по разности алюминия нужно признать наиболее желательным, так как оно довольно точно и быстро выполнимо.

Способ Циммерман-Рейнгардта не приме-

ним для определения малых количеств (меньше 1%), так как получаются большие ошибки.

Определение CaO . Фильтрат (с промывными водами), который получился после отделения гидроксидов алюминия, железа и титана, выпаривают на двойной сетке с прокладкой из треугольника до 50 мл и 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 1 г, растворяют ее в большом 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 муты, 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 осаждается из раствора медленно, часов через шесть. Продолжительное и энергичное помешивание раствора, связанное со взмучиванием осадка, дает возможность сократить время отстаивания до 2 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 5 и выражают в процентах к навеске.

Определение MgO . Фильтрат от щавелевокислого кальция выпаривают до 50 мл. Mg-ион осаждают в виде $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обилие аммиачных солей, повышающих растворимость осадка, затрудняет количественное осаждение Mg-иона в течение короткого времени и без большого избытка осадителя (в виде фосфорнокислой соли).

Поэтому для осаждения берут один грамм $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 муты, прибавляют 10-процентного аммиака около $\frac{1}{3}$ всего объема и о присутствии Mg-иона судят только через 12 часов.

Если же после прибавления фосфорнокислой соли появляется сильная муть, чего в каолине нельзя ожидать, 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 10-процентного аммиака и дают отстаиваться в течение 6 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 5 и вычисляют в процентах по отношению к навеске.

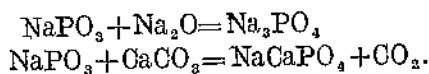
Если при малом процентном содержании кальция и магния в каолине (и вообще в силикате) желают получить более осязаемое количество их в осадке, берут для анализа 100 или даже 150 мл раствора, в котором и определяют кальций с магнием (после удаления гидроксидов железа, титана и алюминия, которые оставляют 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 гидроксидов алюминия, железа и титана, или же (если в этом фильтрате определяют кальций и магний) берут новую порцию в 50 мл (или 100 мл). В последнем случае сначала удаляют, осаждая аммиаком, алюминий, железо и титан. В обоих случаях аммиачный фильтрат подкисляют до слабокислой реакции, прибавляют еще около 0,5 мл 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 5 (если брали 50 мл) или на $2\frac{1}{2}$ (если брали 100 мл). Найденное количество SO_3 вычисляют в процентах по отношению к навеске.

О п р е д е л е н и е SiO_2 по разности¹. Сущность метода заключается в том, что действием плавиковой кислоты на силикат удаляют кремний в виде SiF_4 . Оставшиеся фториды оксалатным методом переводят в окиси и карбонаты. Остаток сплавляют с соответственным количеством метафосфата натрия, при чем образуются соли фосфорной кислоты:

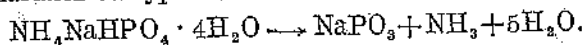


После охлаждения плава взвешивают. Вычитают вес тигля и $NaPO_3$. Полученный вес остатка меньше навески. Разность укажет количество удаленной в виде SiF_4 кремнекислоты.

Выражая разность в процентах, получаем возможность определять SiO_2 в процентах, производя все манипуляции в одном тигле, не прибегая к осаждению, фильтрованию и т. д.

Метафосфат натрия можно приготовить из чистого препарата фосфорнокислого натрия-аммония ($NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$).

Соль насыпают в платиновую чашку (или тигель, что менее удобно) и на слабом огне нагревают. При этом соль, при вспучивании, плавится, разлагаясь по уравнению:



¹ N. A. Tananaeff u. F. I. Pertschik, «Zeit. f. anal. Ch.» 88 (1932), 348.

Когда из расплавленной соли пузырьки газа начинают выделяться незначительно, тигель накачивают на сильном огне, пока совсем не прекратится выделение пузырьков газа. Затем расплавленную массу выплавляют на толстое стекло или на какую-нибудь чистую полированную металлическую поверхность.

После остывания массу ломают на небольшие куски, собирая последние в банку (или ампулку) с притертой пробкой, и сохраняют в эксикаторе над хлористым кальцием.

Готовить метафосфат натрия из нечистых препаратов фосфорнокислого натрий-аммония или из нечистой фосфорной кислоты и едкого натра (в рассчитанных количествах) нельзя, так как от сплавления полученных таким образом препаратов тигель сильно портится.

Ход определения SiO_2 на основании вышесказанного заключается в следующем. Навеску в один грамм предварительно мелкоизмолотого силиката в платиновом тигле смачивают небольшим количеством воды, а затем обрабатывают 5 мл плавиковой кислоты. Тигель ставят на водяную баню и для более быстрого разложения силиката содержащее тигля часто перемешивают платиновым шпателем.

Если от разложения 5 мл силикат не разложился, что узнают, водя по дну тигля платиновым шпателем, то нужно еще раз прибавить около 5 мл плавиковой кислоты. Десять миллилитров почти всегда достаточно для разложения одного грамма силиката.

Содержимое тигля выпаривают на водяной бане досуха.

Сумму металлов, оставшихся в тигле, нельзя определить в виде фторидов, так как последние имеют непостоянный состав.

Добиться постоянства их веса очень трудно, потому что при не очень высокой температуре начинают улетучиваться фториды некоторых металлов. Поэтому металлы нужно перевести в более устойчивые соединения — в окислы, удалив пон фтора. Для удаления последнего в тигель прибавляют измельченной кристаллической щавелевой кислоты (3—4 г), все перемешивают шпателем (или совершенно чистой сухой стеклянной палочкой), а шпатель смывают сухой щавелевой кислотой. Затем тигель покрывают крышкой и ставят в сушильный шкаф, нагревая сначала при $120-130^\circ$, а затем температуру доводят до $190-200^\circ$.

При этой температуре вся щавелевая кислота улетучивается. Щавелевую кислоту целесообразно прибавлять в два приема по 2 г. При удалении щавелевой кислоты в сушильном шкафу крышка с внутренней (иногда даже с наружной) стороны покрывается красивыми иглообразными кристаллами, которые при дальнейшем нагревании исчезают.

При обработке фторидов щавелевой кислотой пон фтора улетучивается в виде HF , а металлы дают щавелевокислые соли. После удаления щавелевой кислоты прокачивать тигель для перевода щавелевокислых солей в окислы нецелесообразно, так как при этом может образоваться уголь, от которого потом трудно освободиться. Лучше переводить щавелевокислые соли в присутствии метафосфата натрия.

Точную навеску (2—3 г) последнего помещают в тигель, ставят его на слабый огонь бартелевской горелки и регулируют так, чтобы метафосфат плавился не сразу, а постепенно. При этих условиях окислы и двуокись углерода выделяются не очень бурно, разбрызгивания не происходит и угля не образуется.

Потом (после прекращения выделения пузырьков газа) тигель прокачивают на сильном огне до постоянного веса. В тигле получают

прозрачную стекловидную массу, вес которой состоит из веса суммы всех окислов и веса взятой навески.

От полученного веса отнимают вес взятого метафосфата натрия, получают вес всех окислов, кроме SiO_2 , а по разности от навески, взятой для анализа, получают вес удаленной кремнекислоты и потери при прокаливании в силикатах, если она имеется. Количество удаленной кремнекислоты теперь легко вычислить в процентах.

По окончании анализа плав из тигля удаляют кипячением тигля в воде или разбавленной соляной кислоте. Растворение происходит медленно, иногда приходится выковыривать из тигля остатки сплава стеклянной палочкой.

Нужно заметить, что описанный метод при данной постановке не применим к силикатам, в которых содержание окиси алюминия превышает 15%.

Следовательно, описанный метод пока что не применим к каолинам.

Пример расчета.

Навеска силиката равна 1,000 г.

Потеря при прокаливании оказалась равной 0,64%.

Навеска метафосфорнокислого натрия равна 2,1444 г.

Конечная навеска (вместе с метафосфатами) равна 2,3889 г.

От конечного общего веса отнимают вес NaPO_3 , т.е. 2,1444 г, получают вес всех окислов, кроме SiO_2 : $2,3889 - 2,1444 = 0,2445$ г.

Если вес оставшихся окислов вычтем из веса навески, то очевидно, получим вес SiO_2 и потерю при прокаливании: $1,0005 - 0,2445 = 0,7560$ г; по отношению ко взятой навеске это даст 75,56%.

Отнимая процент потери при прокаливании, получим процент SiO_2 : $75,56 - 0,64 = 74,92\%$.

Если содержание окиси алюминия в силикате не превышает 15%, то разница в результатах по сравнению с определением весовым методом колеблется от 0,07 до 0,22%; при 19% окиси алюминия разница доходит до 0,55—0,95%.

При определении SiO_2 в глинах с содержанием 25% окиси алюминия разница доходит до 1,15—1,40%.

Дестилляционный метод определения влажности¹. Сущность дестилляционного метода определения влажности заключается в следующем. Навеску исследуемого вещества помещают в дестилляционную колбу, в которую наливают жидкость, не смешивающуюся с водой и химически не взаимодействующую с исследуемым веществом. Такими жидкостями могут быть скипидар, керосин, толуол, ксилол и др. Из перечисленных жидкостей ксилол является наилучшей. Затем производится дестилляция, в результате которой вода, содержащаяся в исследуемом веществе, отгоняется вместе с парами рабочей жидкости.

После конденсации паров в холодильнике дестиллат собирается в измерительный сосуд (бюретку), в котором вода как имеющая больший удельный вес располагается в нижней части, а перегнавшаяся рабочая жидкость находится над слоем воды. По навеске вещества и количеству отогнанной воды в бюретке рассчитывают влажность исследуемого вещества.

¹ Н. А. Тананаев и В. Литовченко, Научный сборник института стройматериалов, 1936.

Для определения составляют прибор (фиг. 24), состоящий из эрленмейеровской колбы (емкостью 250—300 мл), холодильника с зигзагообразным фортиссом (что значительно уменьшает длину холодильника) и бюретки. Последняя имеет сверху расширение, что необходимо при перегонке большого объема (воды и рабочей жидкости).

Рядом с переходной трубкой от колбы к холодильнику укрепляют в пробке термометр на 150° так, что шарик термометра находится в паровом пространстве колбы. При перегонке колбу устанавливают на песчаной бане (лучше на бане с электрическим обогревом) во избежание быстрого повышения температуры и могущего быть взрыва, что крайне опасно при работе с горючей жидкостью.

Перед опытом всю посуду тщательно моют крепкой серной кислотой, а потом (после споласкивания водой) теплым спиртовым раствором щелочи. В заключение колбу хорошо споласкивают водой и сушат.

Навеску каолина или глины отweighивают непосредственно в сухой колбе, наливают ксилол, соединяют колбу с холодильником, подставляют под холодильник бюретку и сейчас же начинают перегонку.

Вначале температура быстро поднимается примерно до 90—95°, затем останавливается и держится на одном уровне до тех пор, пока вся вода не отгонится.

Температура кипения смеси лежит ниже точки кипения обеих жидкостей. Затем температура быстро поднимается и остается на точке кипения рабочей жидкости (при работе с ксилолом при температуре 137—138°).

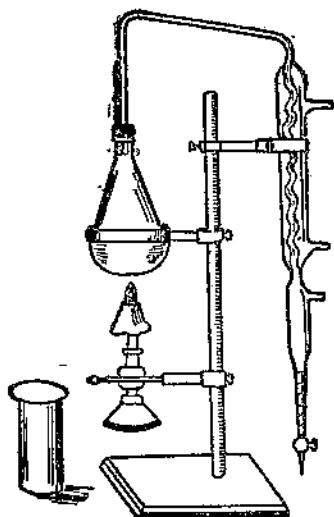
Но даже при 138° выделяются капельки воды, заметные в бюретке.

Поэтому о конце перегонки нельзя судить по постоянству температуры, в данном случае по температуре кипения ксилола, а вернее концом перегонки нужно считать количество отогнанной из колбы жидкости ($\frac{3}{4}$ — $\frac{2}{3}$ объема). При отгонке такого объема жидкости воды в колбе уже не остается. Перегнанная жидкость в бюретке обыкновенно мутная (от смешения ксилола с водой).

Опыт показал, что это бывает только со свежеперегнанным ксилолом. При дальнейших перегонках смешения ксилола с водой не наблюдалось. Поэтому при перегонке следует брать не свежий ксилол, а ксилол уже бывший в работе, и тогда поправка на объем поглощенной ксилолом воды излишня.

При отсчете перегнанной воды в бюретке нужно вводить в бюретку до нулевого деления воду и 0,5 мл ксилола, так как в присутствии последнего менсис воды занимает другой уровень, что ведет к необходимости поправок.

Решающее значение при описываемом методе имеет чистота аппаратуры, в особенности бюретки. Если во время перегонки капли воды пристаю к стенкам бюретки, то это уже признак того, что бюретка грязная, опыт нужно считать неудачным, так как получится ошибка.



Фиг. 24.

Метод с точки зрения быстроты и точности вполне применим и на каолиновых заводах. Аппаратура довольно простая, дешевая, установка не громоздкая, может переноситься в любое место завода. Определение может выполняться любым работником. Расчеты довольно простые.

Пример. В сухой колбе взята навеска в 28,0176 г на аналитических весах; на навеску налито около 150 мл ксилола¹, уже бывшего в употреблении. В чистую бюретку наливают до нулевого деления воды и 0,5 мл ксилола. Ставят колбу на песчаную баню, соединяют с холодильником, вставляют термометр и подставляют под песчаную баню горелку. Через 5—7 минут температуру доводят до кипения. Перегонка длится 10—12 минут. После 2—3-минутного отстаивания производят отсчет и измеряют температуру жидкости. Навесок больше 20—30 г не следует брать, так как при кипении жидкости получаются сильные толчки.

Расчет.

Навеска — 28,0176 г.

Объем отогнанной воды 1,22 мл; температура ее 16°.

1 мл при 15° весит 0,9983 г.

1,22 мл при 15° весит 1,2179 г.

$$\text{Процент } \text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,2179 \cdot 100}{28,0176} = 4,35\%.$$

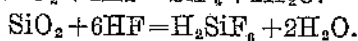
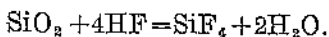
Весовой способ определения влажности дал 4,42%

При температурах, близких к 15°, особенно при больших влажностях, перерасчета объема на вес можно не производить.

Определение щелочей

Оксалатный метод²

Метод основан на следующих расчетах:



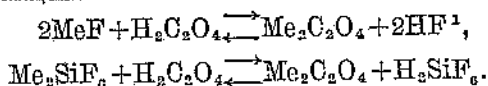
Как видно, при действии избытка плавиковой кислоты на силикат образуется газообразный кремнефторид и кремнефтористоводородная кислота.

Очевидно, на ряду с последней и с избыточной плавиковой кислотой будут получаться фториды и кремнефториды.

¹ Для навесок в 20—30 г ксилола нужно 150 мл.

² 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, Объемноаналитическое определение щелочей в стекле, «Укр. хим. ж.», 1930, стр. 539; N. A. Tananaeff, Na hws von Alkalimetallen in Salzmischen und Silikaten, «Zeit. f. anorg. und allg. Ch.» 180 (1929), 75; N. A. Tananaeff und N. A. Lasarkevitch, Zur Frage über die Wirkung von Oxalsäure auf die Chloride der Alkalimetalle, «Zeit. f. anal. Chem.» 81 (1930) 117; А. М. Шаповаленко, Опыт применения щавелевой кислоты к исследованию сернокислых щелочей, «Труды V Менделеевского съезда»; стр. 53; Н. А. Тананаев и Н. А. Лазаревич, Оксалатный метод установли титра гипосульфита по буре, «Ж. Р. Х. О.», LXI (1930), 1909.

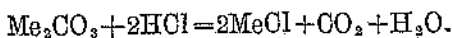
Если последние обработать избытком щавелевой кислоты, то будут иметь место реакции:



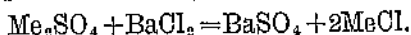
Температуры кипения плавиковой (около 120°) и кремнефтористоводородной ($108,5^\circ$) кислот значительно ниже температуры кипения (улетучивания) безводной щавелевой кислоты ($189,5^\circ$). Поэтому при выпаривании на водяной бане досуха улетучиваются не только свободные HF и H_2SiF_6 , но и те, которые получаются в результате обменного разложения с щавелевой кислотой: при выпаривании досуха, особенно при дальнейшем повышении температуры, равновесие целиком сдвигается слева направо, т. е. фториды и кремнефториды количественно переходят в оксалаты. Последние при прокаливании переходят в карбонаты:



Карбонаты, обработанные соляной кислотой, дают хлориды:



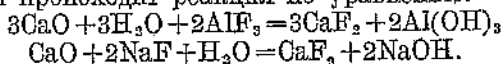
Хлориды щелочных металлов, выпаренные досуха и прокаленные, взвешивают и на основании полученного веса хлоридов вычисляют процентное содержание щелочей. Если в силикате имеется сульфат, то часть щелочи может ускользнуть от определения, так как сульфаты не разлагаются щавелевой кислотой, для которой температура улетучивания значительно ниже температуры кипения серной кислоты (338°). В таком случае прибавляют хлористого бария:



Образовавшийся щелочный хлорид и избыток хлористого бария действием щавелевой кислоты переходят в оксалаты, а затем в карбонаты.

Известковый метод². 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 мл плавиковой кислоты и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают около 25 мл горячей воды, затем прибавляют свежепрокаленной окиси кальция из расчета 1,5 г на один грамм силиката и, закрыв часовым стеклом, ставят на водяную баню. При периодическом помешивании палочкой или платиновой проволокой нагревают на водяной бане около часа (если навеска равна одному грамму или около получаса при навеске 0,5 г). При этом происходит реакция по уравнению:



Фтористый кальций по сравнению с другими фторидами наименее растворен, а потому остальные фториды переходят в CaF_2 , при взаимодействии с CaO .

¹) Me обозначает металл.

² А. К. Бабако, Сборник работ Института стройматериалов в Киеве, 1931, стр. 47.

После часовой реакции жидкость фильтруют в фарфоровую чашу, промывая осадок горячим раствором окиси кальция.

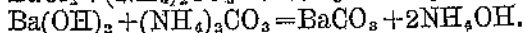
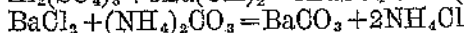
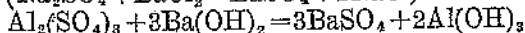
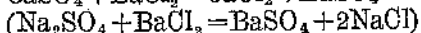
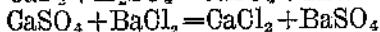
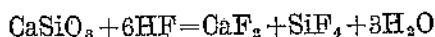
К фильтрату прибавляют около 3 мл насыщенного раствора углекислого аммония, при чем окись кальция переходит в осадок в виде CaCO_3 . Выпаривают досуха, ожидая исчезновения аммиачного запаха (признак окончившегося разложения $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Теперь сухой остаток выщелачивают и фильтруют в фарфоровую чашу (или стакан). На фильтре CaCO_3 выбрасывают, а в фильтрат переходит едкая щелочь, которую и титруют соляной кислотой или, пересытив соляной кислотой, выпаривают, прокалывают 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 понижению результата. 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 (температура кипения 338°). Так как щелочи стараются определить в конечном счете в виде хлоридов (условие, при котором возможно определение калия хлоридатимным 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.

Навеску 0,5—1,5 г в зависимости от ожидаемого количества щело-

чей, в платиновом тигле смачивают 2—5 мл воды и обрабатывают 10 мл плавиковой кислоты. Выпаривают досуха, прибавляют около 0,5—1 мл крепкой серной кислоты и 5 мл 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 мл крепкой соляной кислоты, пока все не перейдет в раствор¹ и разбавляют до 50 мл водой.

Перевод остатка в раствор желателен потому, что этим создается уверенность, что щелочные сульфаты перейдут в хлориды. Если же остаток 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 они 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.

Прибавив нужное количество хлористого бария, выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют около 10 мл воды, хорошо перемешивают и переводят все в раствор. Теперь прибавляют насыщенный раствор едкого барита до ясно щелочной реакции. Для того, чтобы действием едкого барита окончательно осадить магний, некоторые² 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 прокалывают 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 прокалывают. 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, прокалывают и взвешивают, определяя таким образом сумму хлоридов.

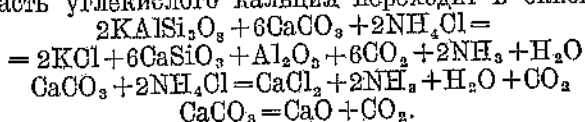
Описанный метод Верцелиуса при тщательной работе дает точные

¹ Если в силикате присутствует барий (редкий случай), то остается нерастворенным сернокислый барий, который отфильтровывают, промывают, прокалывают и взвешивают.

² См. W. Aufenrith, Quantitative Chem. Analyse I. Auflage, стр. 327

результаты, но отнимает очень много времени на осаждения и фильтрования.

Метод Смита. Сущность метода Смита заключается в том, что силикат прокаливают со смесью углекислого кальция и хлористого аммония, при чем получаются 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 тонко измелченного силиката, смешивают с равным количеством чистого хлористого аммония, а затем присыпают восьмикратное количество чистого углекислого кальция (кроме небольшого количества нужного для дальнейшей операции).

Все тщательно перемешивают, а палочку, вынув, обтирают о неиспользованную часть углекислого кальция, которую теперь также насыпают в тигель. Последний, закрыв крышкой, вставляют наполовину в отверстие асбестового картона. Находящаяся над асбестом часть тигля не должна сильно накаляться, чтобы предупредить улетучивание хлористых щелочей.

Нагревают сначала небольшим пламенем (в течение $\frac{1}{4}$ 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 отделить содержимое 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 рассыпаются 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 декантацияей. Под конец почти весь осадок переносят на фильтр. Промывание пористого осадка проходит 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 отсеивший 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 отсеивший щавелевокислый кальций и промывают однопроцентным раствором щавелевокислого аммония. Фильтрат собирают в платиновую чашу или тигель, выпаривают и слабо прокалывают. Остаток смачивают 1—2 каплями крепкой соляной кислоты (отчего могущие образоваться карбонаты переходят в хлориды), выпаривают досуха, прокалывают до прекращения растрескивания и взвешивают.

Метод Девилля². Сущность способа заключается в том, что силикат сплавляют с точно отвешенным количеством углекислого кальция. Полученный сплав разлагают соляной кислотой. Таким образом, по Девилю, в одной навеске можно определить как кремнекислоту, так и связанные с ней основания, вплоть до щелочей.

Ход определения. Для разложения силиката, в зависимости от его состава, применяют различное количество углекислого кальция: для полевошпатных минералов около 0,4 г, а для богатых глиноземами соединений (дистен) — 0,5—0,7 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

Хлороплатиновый метод. Сущность метода. Если к смеси хлористого калия и натрия прибавить и избытке платинохлористоводородной кислоты (H_2PtCl_6)³, то калий-ион дает K_2PtCl_6 , не растворимый в абсолютном спиртоле, тогда как Na_2PtCl_6 растворим. Так как NaCl не растворим в спиртоле, то нужно заботиться

¹ В присутствии хлористого аммония осаждение углекислого кальция не бывает количественным; следы кальция переходят в фильтрат.

² См. Д. И. Менделеев, Аналитическая химия, количественный анализ, 1866, стр. 318—319.

³ По Тредвелу так вычисляют нужное количество H_2PtCl_6 , находящейся в 10-процентном растворе платины. Исходя из предположения, что сумма хло-

о достаточном количестве H_2PtCl_6 , чтобы не только калий ион, но и натрий-ион перевести в хлорплатинат.

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 миллилитров 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 во взвешенную платиновую чашечку. Туда же смывают горячей водой остатки осадка, прилившие 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 фильтровать K_2PtCl_6 через титель Гуча и также сушить до постоянного веса.

Вес K_2PtCl_6 умножают на коэффициент 0,3056, при чем получают вес KCl . Вычитая вес KCl из суммарного веса хлоридов узнают NaCl . Теперь перечисляют количество KCl и NaCl на количества K_2O и Na_2O и выражают их в процентах к взятой навеске силиката.

Определение калия при помощи $(\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ в присутствии серебра¹. Метод основан на том, что при смешении соли калия с $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ в присутствии серебра выделяется трудно растворимый осадок желтого цвета. Осадок имеет переменный состав и, в зависимости от условий осаждения, состоит из различных количеств $\text{K}_2\text{AgCo}(\text{NO}_2)_6$ и $\text{KAg}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. В число условий, влияющих на вес осадка, входят объем раствора калия, объем реактива, порядок приливания и др. Если держаться строго определенных условий, то вес осадка зависит только от количества калия, при чем изменение в весе осадка не строго пропорционально изменению количества калия. Для пересчета веса осадка на калий приходится поэтому пользоваться различными коэффициентами. Для известного веса осадка от 0,0220 г до 0,3325 г коэффициент находится по таблице (установленной на чистых солях калия) с известным приближением, но более точно с помощью интерполяции.

Приготовление реактива. Отвешивают 18 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 6 г

ридов P г состоит исключительно из NaCl , составляют пропорцию:

$$\begin{array}{l} 2\text{NaCl} \dots \text{Pt} \\ P \dots x \end{array} \quad x = \frac{\text{Pt} \cdot P}{2\text{NaCl}}$$

40-процентный раствор содержит 0,4 г Pt в 1 мл. Отсюда требуемое количество миллилитров раствора определится из уравнения:

$$0,4x = \frac{\text{Pt} \cdot P}{2\text{NaCl}} \quad x = \frac{0,4 \cdot 2\text{NaCl}}{2\text{NaCl}} = \frac{40 \cdot \text{Pt}}{2\text{NaCl}} \cdot P \text{ мл } \text{H}_2\text{PtCl}_6.$$

¹ Ив. Тананаев, «Записки по сахарной промышленности» за 1931 г.

AgNO_3 . Обе соли сыпают вместе в колбу Эрленмейера емкостью около 300 мл и растворяют в 50—60 мл воды. После растворения в ту же колбу сыпают 60 г NaNO_3 и сильно встряхивают некоторое время. Затем прибавляют еще 50 мл и встряхивают до растворения. После этого пипеткой быстро чередующимися каплями при одновременном взбалтывании приливают 25 мл HNO_3 ¹. После 2—3 часов раствор фильтруют в градуированный цилиндр на 200 мл и доводят фильтрат до 195 мл. Из цилиндра реактив переливают в реактивную склянку, плотно закрывают притертой пробкой, и с этого момента реактив готов к употреблению. Для каждого определения берут 5 мл реактива.

Приготовление навески испытуемой соли калия. Рассчитывают навеску таким образом, чтобы в литре содержалось от 1 до 10 г в пересчете на калий. Соль калия не должна содержать аннона, дающего с серебром нерастворимый осадок. Наиболее подходящими солями являются K_2SO_4 и KNO_3 .

Ход определения. К 5 мл реактива приливают из пипетки 25 мл раствора калийной соли. Во время приливания раствора из пипетки левой рукой перемешивают раствор в стаканчике. После перемешивания раствора стеклянной палочкой дают отсечь осадку в течение одного часа и далее фильтруют через тигель Нуча², перенося осадок с помощью палочки на фильтр возможно полнее. Смывание осадка со стенок стаканчика и промывание осадка производится водой, подкисленной CH_3COOH (5 мл концентрированной CH_3COOH в 1000 мл воды). Промывание производится до появления бесцветного фильтрата, после чего осадок промывают 3—5 мл спирта и 2—3 мл эфира. Для сушения тигель с осадком ставят в сушильный шкаф на 5—10 минут, затем охлаждают и взвешивают. Для пересчета веса осадка на вес калия пользуются следующей таблицей.

Вес осадка в г		Коэффициент
от	до	
0,2800	— 0,3325	0,1196
0,2270	— 0,2800	0,1181
0,1725	— 0,2270	0,1167
0,1300	— 0,1725	0,1155
0,0875	— 0,1300	0,1145
0,0660	— 0,0875	0,1138
0,0446	— 0,0660	0,1128
0,0220	— 0,0446	0,1124

Пример. Вес осадка, равный 0,0784 г, находится по таблице между весами 0,0660 и 0,0875. Искомый коэффициент равен 0,1138. Помножая вес осадка на 0,1138, получаем вес калия в 25 мл.

Для определения калия в силикатах пользуются раствором, полученным после титрования суммы щелочей азотной кислотой (по А. Бабко).

Определение натрия посредством уксуснокислого цинк-урана ла. Метод разработан Барбером и Колтгофом³ и основан на том, что реактив, содержащий уксуснокислый

¹ Имеющуюся концентрированную HNO_3 сначала титруют и устанавливают процентное содержание, затем берут такой объем, чтобы в нем содержалось 253 безводной HNO_3 . Для приготовления реактива берут 25 мл.

² Тигель Нуча подбирается с такой пористостью дна, чтобы осадок не проходил сквозь фильтр.

³ Barber and Kolthoff «Amer. Chem. Soc.» 50 (1928), 1625

уранила и уксуснокислый цинк, при смешении с солями натрия выделяет осадок, не растворимый при соблюдении известных условий. Осадок $(\text{UO}_2)_2\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сравнительно легко растворим в воде и не растворим в избытке реактива и эфире и почти не растворим в спирте. В ходе определения поэтому действие воды на осадок должно быть совершенно устранено.

Приготовление реактива сводится к смешению двух растворов, составленных отдельно.

Первый раствор готовится растворением 10 г уксуснокислого уранила с 65 мл воды, к которой прибавлено 6 мл 30-процентной CH_3COOH при подогревании.

Второй раствор готовится растворением 30 г $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 65 мл воды, к которой прибавлено 3 мл 30-процентной CH_3COOH . Оба раствора смешиваются горячими, и реактив после суточного отстаивания готов к употреблению.

При определении необходимо соблюдать следующие условия. Количество определяемого натрия не должно превышать 0,005 г. Объем не должен превышать одного миллилитра. Если же приходится определять натрия в большем объеме, то его необходимо предварительно выпарить до одного миллилитра. Объем реактива 10 мл. Время стояния $\frac{1}{2}$ часа. Одновременно не должно находиться в растворе больше 0,05 г калия.

Ход работы. Исследуемый на натрий раствор выпаривают до одного миллилитра, прибавляют 10 мл реактива, ожидают 30 минут, после чего фильтруют через взвешенный тигель Нуча, промывают два раза реактивом (по 2 мл), затем 2—3 раза спиртом (лучше насыщенным спиртовым раствором осадка) по 2—3 мл и один раз эфиром (5 мл). После тщательного отсасывания тигель с осадком ставят на 5—10 минут в вакуум-эксикатор, после чего взвешивают¹. Так как молекулярный вес осадка очень большой, то и при незначительном количестве натрия получается сравнительно большой вес осадка. Из молекулярного веса, равного 1538, вычисляется коэффициент для пересчета на $\text{Na}_2\text{O} = 0,02015$.

Для определения натрия в силикатах исследуют раствор, полученный после титрования щелочей (по Бабко), или растворением NaCl и KCl (по Смиту) точно таким образом, как описано. Целесообразно поэтому раствор хлоридов щелочей довести до объема, равного 50 мл (или 100 мл). Из общего объема взять и выпарить 5 или 10 мл до одного миллилитра и определять, как описано. Спирт и эфир предварительно необходимо испытать на отсутствие натрия. Время, необходимое для определения натрия, не превышает одного часа.

УСКОРЕННЫЙ АНАЛИЗ СИЛИКАТОВ

Общие замечания. Определение SiO_2 ; Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MnO , CaO , MgO , SO_3 . **Дробное определение** ZrO_2 .

Общие замечания

При анализе силикатов наиболее трудоемкими нужно признать два определения: определение двуокиси кремния и окиси магния. При-

¹ Долго практикуемый в лаборатории количественного анализа Химико-технологического института метод промывания одним спиртом почти не меняет результаты. Кроме того, сушение в вакуум-эксикаторе можно заменить 40-минутным сушением в эксикаторе над CaCl_2 .

чины этого подробно изложены при описании анализа цемента. Наибольшую важность представляет определение двуокиси кремния, так как без предварительного удаления ее невозможно производить определения остальных составных частей исследуемого объекта.

Так как скорость отделения кремнекислоты предопределяет собою в значительной степени и скорость всего анализа исследуемого объекта, то необходимо, чтобы отделение кремнекислоты производилось возможно быстрее и притом, что характерно, весовым методом.

Последнее утверждение получит особую убедительность, если принять во внимание, что фильтрат после отделения кремнекислоты должен быть использован для определения остальных компонентов, чего, вообще говоря, нельзя достичь при объемноаналитическом определении кремнекислоты.

Само собою разумеется, что быстрое отделение кремнекислоты должно быть использовано и для быстрого определения процентного содержания двуокиси кремния.

В виду того, что силикат включает в себе серию компонентов, желательнее, в интересах ускорения анализа, заменить последовательный (систематический) ход определения компонентов одного за другим дробным ходом анализа. Это важно не только потому, что несколько аналитиков могут одновременно исследовать фильтрат после отделения кремнекислоты, при чем каждый определяет какой-нибудь отдельный компонент и тем самым увеличивает производственную скорость.

Это важно также и потому, что производитель или исследователь может ограничиться определением только одного, его интересующего компонента. При анализе силикатов необходимо помнить, что содержание некоторых составных частей в силикате выражается весьма малой процентной величиной (одним процентом и ниже).

Но при определении малых количеств весовой анализ не гарантирует получения правильных результатов, а потому в таких случаях целесообразнее прибегать к другим методическим приемам — колориметрии и нефелометрии.

Наконец, при особо быстрых методах анализа, экспресс-методах не гонящихся за точностью (точнее говоря, допускающих предельную неточность)¹, возможно дальнейшее упрощение методики. Из вышеизложенных соображений вытекает дальнейшее описание ускоренного анализа силикатов.

В интересах удобства ниже будет дано описание определения отдельных составных частей силиката.

О п р е д е л е н и е SiO_2 . При описании хода анализа цемента и известняков (доломитов) показано, что после разложения глинистого вещества известью кремнекислота легко выделяется непосредственно обработкою крепкой азотной кислотой. Но в цементе и известняке (доломите) известь представляет составную часть объекта, а потому не вызывает осложнений в дальнейшем ходе анализа.

Но неразложимые кислотами силикаты предварительно сплавляют с содой-поташем, а непосредственная обработка крепкой кислотой плава, полученного разложением силиката содой-поташем, в ряде слу-

¹ Н. А. Тананаев, «Об экспресс-методах». Новые методы технического контроля в «Заводской лаборатории» (1935), стр. 49.

² Н. А. Тананаев и М. К. Бычков. «Заводская лаборатория» (1935), 648.

изав наталкивается на затруднения, связанные с различной концентрацией кислоты и техникой работы.

Опыты показали, что кремнекислота выделяется особенно чистой после обработки щелочного плава крепкой соляной кислотой. Но последняя настолько заметно растворяет кремнекислоту и обуславливает такие большие ошибки (2—3 и более процентов), что ее пришлось забраковать.

Крепкая азотная кислота наиболее количественно выделяет кремнекислоту и тем полнее, чем концентрированнее кислота.

Иногда опыты могут оказаться неудачными только вследствие того, что применяемая «крепкая азотная кислота» является недостаточно концентрированной.

Наиболее пригодна азотная кислота с удельным весом, равным 1,4—1,5. Чтобы щелочный плав легко разлагался, нужно брать большее количество соды-потоша: 8-кратное или даже 10-кратное количество.

При таком условии не только легко разлагается плав, но и лучше растворяются полутонные окислы.

Если все же замечают неполное растворение окислов (что заметно по окраске окиси железа), то прибавляют несколько капель крепкой соляной кислоты.

Большое, иногда решающее значение имеет разложение плава. Как ни заманчивым казалось бы разложение плава непосредственно в платиновом тигле, однако от этого пришлось отказаться: компактная масса плава, плотно пристававшего ко дну тигля, весьма медленно разлагается кислотой; непрозрачность тигля затрудняет наблюдение за концом разложения, вследствие чего возможно преждевременное разбавление водой и выделение кремнекислоты из разбавленного раствора в виде золя, в высокой степени затрудняющего, даже делающего фактически невозможным фильтрование.

Наилучшим способом обработки плава оказался следующий.

Получившийся в конце сплавления жидкий плав выливают на крышку платинового или никелевого тигля или на дно платиновой чашки, или на фарфоровую пластинку, или на поверхность хорошо отполированной и очищенной стальной доски (чем на большей поверхности разлит плав, т. е. чем тоньше его слой, тем лучше он разлагается).

Невылившиеся остатки плава застывают тонким слоем на стенках тигля и также легко разлагаются.

После разложения плава азотной кислотой и разбавления горячей водой кремнекислота почти полностью отсаживается на дно сосуда, но часть ее в виде муты суспендирована в жидкости над осадком, вследствие чего раствор фильтруется медленно.

В виду этого целесообразно применять для ускорения коагуляции муты введение в раствор желатин.

Это будет понятно, если принять во внимание, что растворенная в воде желатина (обычная, встречающаяся в продаже) имеет положительный заряд, способствующий коагуляции отрицательно заряженного золя кремнекислоты (хорошо очищенная желатина в водном растворе заряжена отрицательно).

Применение этого способа, предложенного К. М. Тимофеевым¹ для

¹ К. М. Тимофеев, «Заводская лаборатория», 1933, № 3, стр. 49.

всех условий разложения плава кислотами, оказалось невозможным: при разложении разбавленной и крепкой соляной кислотой получаются сильно пониженные результаты; то же получается и при обработке плава разбавленной азотной кислотой.

Но введение желатины в раствор оказалось ценным подсобным фактором при разложении плава концентрированной азотной кислотой. В результате мы остановились на разложении щелочного плава концентрированной азотной кислотой с последующим введением в раствор желатины, которую мы готовили растворением 0,1 г в 100 мл горячей воды, т. е. с концентрацией одного миллиграмма в одном миллилитре.

Ход определения. Для успеха необходимо применять большой избыток смеси соды-поташа и избегать слишком высоких температур: плав делается густым, плохо выливается из тигля и трудно разлагается кислотой.

Особенно это относится к каолинам и глинам.

Навеску исследуемого вещества в 0,5 г сплавляют в тигле с 4—5 г смеси воды-поташа и 0,1 и 0,2 г бертолетовой соли.

Сплавление продолжается до 15 минут (стекло, кварц) и до 30 минут (каолин, глина).

Жидкий плав выливают на фарфоровую, никелевую или стальную пластинку или на крышку платинового тигля. Чем больше поверхность и тоньше слой вылитого плава, тем лучше.

По охлаждении плава последний переносят в стакан или чашу, заливают его 7—8 мл концентрированной азотной кислотой, быстро закрывши часовым стеклом. Когда бурная реакция пройдет, ставят стакан или чашу с содержимым на водяную баню, время от времени помешивая стеклянной палочкой и нажимая осторожно на плав, чтобы ускорить разложение.

В то время как разлагается основная масса плава, в охлажденный тигель наливают 2—3 мл концентрированной азотной кислоты, быстро закрывая крышкой.

Когда бурная реакция пройдет, снимают крышку и, смачивая при помощи стеклянной палочки стенки тигля, стараются разложить прилипший к стенкам тигля плав.

Если последний медленно разлагается, ставят на горячую водяную баню или плитку. Когда все разложится, содержимое переносят в стакан, смывая из маленькой промывалки стенки тигля азотной кислотой.

После видимого разложения плава прибавляют 3—5 капель концентрированной соляной кислоты (для растворения полуторных) и оставляют на бане 10—15 минут.

После этого споласкивают часовое стекло и стенки стакана горячей водой и приливают 15 мл горячего раствора желатины.

Наблюдают за тем, чтобы азотная кислота была разбавлена не менее чем в 5 раз (иначе фильтруемая жидкость будет разъедать фильтр). Прибавив раствор желатины, ставят стакан (или чашу) на водяную баню и ожидают около 15 минут.

После этого фильтруют через широкопористый фильтр (при чем фильтрат должен получаться без опалесценции) и промывают горячей водой, подкисленной (3 : 100) азотной кислотой.

Фильтрация с промыванием происходит в течение 10—15 минут.

Еще влажный осадок вместе с фильтром (конусом кверху) помещают в тигель, смачивают несколькими каплями концентрированной

азотной кислоты и прокалывают, сначала осторожно, потом при температуре паяльного стола.

Если прибавлено много желатинны, то прокаленный осадок получается светлосерого цвета.

Определение кремниевой кислоты в силикатах по описанному способу можно выполнить за 2—2½ часа.

Фильтрат для дальнейшего исследования можно получить через 1½—2 часа.

Определение окисей железа, алюминия, титана (и циркония). Окис железа и алюминия в лабораторной практике (особенно в заводской) называют полуторными, вследствие того, что в них содержание кислорода в полтора раза превышает содержание металла.

Многие природные силикаты содержат, кроме того, титан, который, при осаждении полуторных аммиаком, также в виде гидроокиси осаждается вместе с ними.

Кроме того в нашей лаборатории удалось установить, что некоторые глинистые и кремнистые природные соединения содержат цирконий, нередко в заметных количествах. В виду этого при работе с силикатами неизвестного типа, необходимо испытать его на содержание циркония (см. об этом ниже).

К этому нужно добавить, что при наличии в силикате марганца последний, вследствие окисления, часто может осаждаться с полуторными в виде гидроокиси.

Во всех силикатах содержатся кальций и магний (весьма редко и барий), которые, как правило, сопряженно осаждаются вместе с полуторными как вследствие адсорбции, так и особенно вследствие образования нерастворимых углекислых солей. Даже самый чистый аммиак постепенно поглощает при процессе осаждения углекислый газ из воздуха, образуя углекислый аммоний, а последний уже обуславливает осаждение карбонатов щелочноземельных металлов.

Мною замечено¹, что сопряженное осаждение кальция и магния (а также щелочей) больше всего выражено при осаждении полуторных из сернокислых растворов. Солянокислые и азотнокислые растворы дают более благоприятные результаты.

Как видно, осаждение полуторных представляет нелегкую операцию, для правильного выполнения которой нужно соблюдать ряд условий.

В. К. Золотухин² так формулирует осаждение гидроокисей алюминия и железа в присутствии кальция и магния (также бария).

1. Ионы кальция и магния (также бария), увлекаемые гидроокисями железа и алюминия при осаждении их аммиаком, полностью не могут быть отмыты от осадка даже при многократном промывании их горячей водой.

2. Увлечение ионов кальция (и бария) осадками гидроокиси алюминия и железа происходит вследствие образования карбонатов кальция (и бария), как за счет углекислого аммония, имеющегося в аммиаке, так и за счет углекислого газа, поглощаемого из воздуха аммиач-

¹ Н. А. Тананаев. К вопросу об осаждении аморфных осадков, «Заводская лаборатория», 1935.

² В. К. Золотухин, Труды Воронежского Госуниверситета IX, 1938, 69; «Ж. Пр. Х», т. X, 1937, стр. 1291.

ным раствором, а с другой стороны — вследствие адсорбции (для магния — только вследствие последней).

Гидраты окиси и алюминия и железа в аммиачной (вообще в щелочной) среде имеют отрицательный заряд, что благоприятствует адсорбции катионов на их поверхности.

3. Адсорбция ионов кальция, магния (и бария) гидроокисями железа и алюминия зависит от P_H среды. При $P_H < 7,5$ адсорбция отрицательная, при $P_H > 7,5$ — положительная. Это связано с тем, что гидраты железа и алюминия при $P_H < 7,5$ заряжены положительно, а при $P_H > 7,5$ — отрицательно (происходит перезарядка).

4. При $P_H < 6,2$ гидроокиси железа и алюминия осаждаются свободными от карбонатов, а потому осаждение гидроокисей нужно вести при $P_H < 7$.

5. Присутствие в растворе аммиачной соли (хлористой или азотно-кислой) уменьшает диссоциацию гидроокиси аммония и вместе с тем P_H раствора, тормозя образование карбонатов и увеличивая десорбцию ионов кальция и магния (также бария).

Так как аммиачная соль (хлористая или азотнокислая) имеет кислую реакцию (ее $P_H \approx 4,6$), то промывание гидроокисей алюминия и железа, уже содержащих карбонаты щелочноземельных металлов, промывной жидкостью, в которой растворена аммиачная соль, сводит количество карбонатов к следам.

Ход определения. Фильтрат от кремниекислоты собирают в измерительную колбу емкостью на 200—250 мл, доводят до черты водой и, закрыв пробкой, хорошо перемешивают.

Из фильтрата пипеткой берут 100 мл раствора и помещают в стакан емкостью 150—200 мл, нагревают до начинающегося кипения и прибавляют несколько капель метилроta. Теперь осторожно, под конец каплями, прибавляют концентрированного аммиака до тех пор, пока окраска раствора не сделается оранжево-желтой, избегая избытка аммиака. Избыточный аммиак способствует, между прочим, растворимости гидроокиси алюминия.

Для отделения кремниекислоты применяется большой избыток азотной кислоты, вследствие чего, после осаждения гидроокисей аммиаком, в растворе образуется большое количество аммиачной соли, которая благоприятствует выпадению хорошего качества осадка, т. е. быстро фильтрующегося и промываемого.

С другой стороны, аммиачная соль как говорилось выше, предупреждает в значительной степени выпадение карбонатов.

Осадок фильтруют через широкопористый фильтр и промывают (для предупреждения пептизации гидроокиси алюминия) 2-процентным (лучше 5-процентным) раствором азотнокислого аммония.

Осаждение, фильтрование и промывание полуторных происходит в течение получаса. Фильтрат от полуторных используют для определения кальция.

Если желают определить в силикате только окись кальция, то кремниекислоту не отделяют, а осаждают полуторные в присутствии кремниекислоты.

Для определения титана берут отдельную порцию в 10—15 мл

и определяют колориметрическим титрованием. Так как стандартные растворы содержат титан в виде сернокислой соли, то и для колориметрирования выгодно приготовить сернокислую соль титана. Для этого определенную часть фильтрата осаждают аммиаком и, после двукратного промывания горячей водой, растворяют осадок на фильтрате горячей серной кислотой (1 : 4), фильтруя непосредственно в цилиндр для колориметрического титрования.

Железо может содержаться в силикатах в различных количествах. Малые количества лучше всего определять путем колориметрического титрования, для чего фильтрат, содержащий азотнокислую соль, можно применять непосредственно.

Сравнительно большие количества выгоднее определять объемно-аналитически, или по Циммерман-Рейнгардту (в солянокислом растворе) или, что лучше, при помощи жидких амальгам (в сернокислой среде). Для этого определенный объем фильтрата обрабатывают аммиаком, а промытый горячей водой осадок растворяют в соляной или серной кислоте.

Азотная кислота является окислителем, а потому в ее присутствии нельзя производить восстановления окисной соли железа хлористым оловом или жидкой амальгамы.

Можно для колориметрического определения титана и железа взять отдельную небольшую навеску и обработать ее по стр. 236, приготовив раствор в мерной колбе на 100 мл. Перешедшая в раствор кремниевая кислота не мешает колориметрическому определению железа и титана.

Когда интересуются содержанием в силикате только титана или железа (или того и другого), то быстро к цели ведет только дробное определение их в небольшой навеске в присутствии кремневой кислоты.

Вычитая из суммы полуторных количества железа и титана, перечисленные на Fe_2O_3 и TiO_2 , получают количество окиси алюминия.

Если обнаружили в силикате цирконий, его определяют в отдельной навеске (см. ниже), перечисляя на ZrO_2 , и количество двуокиси вычитают из суммы полуторных.

Вытя из общего количества полуторных сумму Fe_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 (если нужно, также и количество Mn_2O_3), получают по разности и окись алюминия.

При малом содержании последнего в силикате определение алюминия по разности может дать значительное отклонение от истинного содержания, так как определение окиси железа и титана (также циркония или закись-окиси марганца) производится в отдельных порциях (или даже навесках). Поэтому, если интересуются более точным содержанием алюминия, параллельно определяют последний двукратным осаждением едкой щелочью.

Для освобождения осадка от углекислого кальция и гидроксидов магния, а также от адсорбированной щелочи осадок, после растворения в соляной кислоте, еще раз осаждают аммиаком.

Промытый горячей водой осадок еще влажным прокалывают, а найденный вес вычитают из общего веса полуторных.

Определение MnO . Если в силикате присутствует, обычно в весьма небольшом количестве, марганец, то он частично осаждается вместе с полуторными. Чтобы полнее осадить марганец¹, после об-

¹ В присутствии большого количества аммиачной соли марганец нельзя осадить количественно.

работки раствора аммиаком прибавляют немного перекиси водорода, которая, окисляя двувалентный марганец в трехвалентный, способствует его осаждению в виде гидроокиси.

После прокаливания последняя переходит в Mn_2O_3 , вес которой и вычитают из веса полуторных.

Марганец определяют в отдельной порции фильтрата колориметрически (см. Колориметрию).

Количество найденного марганца перечисляют в виде MnO и выражают в процентах по отношению к навеске.

Кроме того, марганец выражают в виде Mn_2O_3 и количество последнего вычитают из суммы полуторных.

Марганец можно определить и в отдельной навеске в присутствии кремнекислоты (см. Колориметрию). Последнее обстоятельство является весьма ценным, так как дает возможность быстро определять марганец в тех случаях, когда остальными составными частями силиката не интересуются.

Как сказано выше, марганец не удается полностью осадить вместе с полуторными, если в растворе находятся аммиачные соли. Частично марганец переходит в раствор и обычно осаждается вместе с магнием.

Не удается, с другой стороны, полностью удерживать марганец в растворе даже при наличии в растворе аммиачной соли. Часть марганца осаждается вместе с полуторными. Если хотят получить осадок полуторных совершенно свободным от марганца, к раствору, после прибавления аммиака, прибавляют 0,5—1 г хлористого гидроксид-амина. Последний не способен в аммиачной среде восстанавливать гидроокиси железа в гидрозакись, но предупреждает окисление двувалентного марганца в трехвалентный.

Применение довольно редкого в лабораторной практике хлористого гидроксид-амина оправдывается только в тех случаях, когда хотят в присутствии большого количества марганца получить осадок полуторных, практически свободный от марганца, и когда фильтратом от полуторных не интересуются, так как исследование фильтрата, содержащего марганец, кальций и магний, в присутствии гидроксид-амина представляет значительные затруднения.

О п р е д е л е н и е С а О. Фильтрат от полуторных, доведенный до кипения, обрабатывают избытком крепкого горячего раствора щавелевой кислоты.

Щавелевую кислоту (отвешивают на технических весах) берут, исходя из расчета $2\frac{1}{2}$ —3 г на один грамм окиси кальция.

Доведя фильтрат от полуторных до кипения, ставят стакан с фильтратом на баню (или плитку), прибавляют несколько капель раствора метилпрота и нужное количество щавелевой кислоты. Раствор *сейчас же* по прибавлении щавелевой кислоты должен покраснеть (если метилрот вследствие окисления обесцветится, прибавляют его еще несколько капель). Энергично помешивают в течение нескольких минут, пока осадок не сделается кристаллическим, быстро падая на дно. После этого, также при энергичном помешивании, нейтрализуют крепким аммиаком до получения совершенно желтого окрашивания.

Для успешного осаждения щавелевокислого кальция необходимо выполнение трех условий.

1. Раствор с самого начала и до конца осаждения должен быть возможно горячим.

2. Необходимо добиваться максимального осаждения щавелевокислого кальция из кислого раствора, т. е. когда последний окрашен в красный цвет.

3. После нейтрализации аммиаком необходимо энергичным помешиванием добиться получения крупнокристаллического зерна. Выражением этого служит быстрое опускание осадка на дно.

Вся операция осаждения продолжается 15—20 минут, после чего можно приступать к фильтрованию через широкопористый фильтр, не опасаясь прохождения осадка через фильтр¹.

Перенеся осадок на фильтр, промывают горячим однопроцентным раствором щавелевокислого аммония (но не горячей водой).

Полученный при формулированных условиях осадок быстро (в течение 10 минут) фильтруется и промывается.

Промывание горячей водой, содержащей щавелевокислого аммония, недопустимо вследствие чувствительной растворимости осадка в горячей воде. Это видно из того, что произведение растворимости для щавелевокислого кальция при 95° равно $10,3 \cdot 10^{-9}$.

Вот почему при промывании горячей водой первые порции стекающей из воронки жидкости при соприкосновении с фильтратом образуют мутный слой: это — растворенный в горячей воде щавелевокислый кальций, под влиянием одноименных ионов фильтрата, вновь в виде мути выделяется в осадок.

Еще влажным осадок прокалывают в платиновом тигле на бартелевой горелке, а полученную и взвешенную окись кальция вычисляют в процентах. Если не интересуются определением кремнекислоты и полуторных, то, разложив плав кислотой, не удаляя кремнекислоты, осаждают полуторные аммиаком, придерживаясь формулированных выше условий, их осаждения. Осадок, состоящий из кремнекислоты и полуторных, промывают горячим раствором азотнокислого аммония, а в фильтрате определяют кальций, как описано выше.

Если желают определить процентное содержание двуокиси кремния, но не интересуются определением полуторных, то в фильтрате от кремнекислоты можно осадить кальций в присутствии полуторных тройным способом.

1. К фильтрату от кремнекислоты прибавляют 2 г сегнетовой соли (для перевода полуторных в комплексные соединения), поступая дальше так, как описано при анализе цемента.

2. Прибавляют к фильтрату от кремнекислоты концентрированного раствора щавелевой кислоты, исходя из расчета 2¹/₂ г на один грамм окиси кальция и 5 г на один грамм ожидаемой окиси железа (или окиси алюминия).

Железо и алюминий образуют довольно прочные щавелевокислые комплексные. Если осадок появится хотя бы в небольшом количестве, то энергично помешивают до получения крупных, хорошо осаждающихся кристаллов, а затем, также при энергичном помешивании, нейтрализуют аммиаком до слабого аммиачного запаха.

¹ Весьма распространенное среди практиков-аналитиков мнение, что щавелевокислый кальций легко проходит сквозь фильтр (отсюда — применение плотных фильтров и продолжительное отстаивание), находится в связи с неправильным способом осаждения щавелевокислого кальция.

3. Прибавляют к фильтрату от кремнекислоты 20—25 г кристаллического уксуснокислого аммония и горячего раствора щавелевой кислоты, исходя из вышеуказанного расчета. После получения надлежащей величины кристаллического зерна нейтрализуют аммиаком до слабого запаха.

О п р е д е л е н и е MgO . Обычно осаждают магний в виде фосфорнокислого магний-аммония из щавелевокислого раствора, полученного после отделения щавелевокислого кальция. В виду обилия аммиачных солей в растворе осадок фосфорнокислого магния-аммония осаждается весьма медленно, вследствие чего ожидают отсаживания осадка в течение суток.

Чтобы ускорить отсаживание осадка, производит энергичное помешивание стеклянной палочкой в течение часа, лучше всего при помощи мотора.

Небольшое количество марганца, которое присутствует в силикате, при указанной выше технике анализа, обычно осаждается в виде фосфорнокислой соли. Примесь марганца обычно не заметна, так как ее фосфорнокислая соль также белого цвета.

Только в процессе осаждения опытный аналитик может догадаться о примеси марганца по виду осадка, не вполне характерному для магния. Случайно можно обнаружить примесь марганца, когда долго и при весьма высокой температуре прокалывают фосфат. Пятноокись фосфора улетучивается, а оставшийся окисел марганца при прокаливании превращается в закись-окись марганца (Mn_2O_3), которая окрашивает осадок в темноватый цвет.

Значительно быстрее можно определить окись магния, осаждая магний в виде гидроксид магния и придерживаясь тех указаний, которые сделаны при описании определения окиси магния в цементе. Формальдегидный способ определения дает легкую возможность обнаружить малейшую примесь марганца по сероватому или темноватому цвету осадка.

При желании точно определить окись магния ее очищают. Для этого прокаленный осадок растворяют в тигле в соляной кислоте, нейтрализуют аммиаком и прибавляют каплю (избегают избытка) сернистого аммония. Нагретый раствор фильтруют через маленький фильтр в маленький (на 25 мл емкостью) стаканчик и промывают горячей водой. В фильтрате снова определяют магний формальдегидным способом.

Для дробного определения магния совместно осаждают кремнекислоту и полуторные: в фильтрате осаждают щавелевокислый кальций, фильтруют и промывают его, не перенося на фильтр.

При вышеописанном способе осаждения кальция магний практически не осаждается (сопряженно) с щавелевокислым кальцием.

О п р е д е л е н и е SO_3^{1-} . Определение малых количеств сульфата в силикатных объектах отнимает очень много времени и, обычно, заканчивается на другой день. В тех случаях, когда определение остальных составных частей силикатного объекта возможно произвести в течение одного дня, определение сульфата затягивает подытоживание результатов до другого дня. Вот почему ускоренное определение сульфата представляет актуальную задачу сегодняшнего дня.

¹ Н. А. Тананасев и Д. Н. Кипладзе «Ж. Пр. Х.» (1934), 4510.

Однако ускоренное определение, сохраняя даже весовой метод, вполне возможно, если вместо длительного ожидания полноты осаждения раствор, в котором произведено осаждение, подвергнуть выпариванию досуха. При таком условии полнота осаждения сульфата бария не вызывает никаких сомнений. Если же определение сульфата поставить в такие условия, чтобы объем раствора, подлежащего выпариванию, был небольшой, то этим создается предпосылка для более скорого определения сульфата.

Что касается техники определения, то она остается обычной, легко выполнимой. Для этого отдельную навеску (в случае разложимых кислотами силикатов) разлагают кислотой, отделяют кремнекислоту, к фильтрату прибавляют хлористого бария в избытке и выпаривают досуха. При таком условии большой избыток кислоты, который получается в результате отделения кремнекислоты, не может сказаться на полноте выделения сульфата бария.

Сухой остаток смачивают одним миллилитром разбавленной (1:10) соляной кислоты, прибавляют около 25 мл горячей воды, хорошо перемешивают и дают осадку отстоя. Фильтруют через плотный фильтр. Если первая порция получается мутной, то перефильтровывают, пока фильтрат не получится прозрачный. Промывают холодной водой до прекращения реакции на ион хлора, после чего осадок, еще влажным, помещают в платиновый (или фарфоровый) тигель, прокалывают, охлаждают и взвешивают.

В случае не разложимого кислотами силиката (кварцит, стекло), последний предварительно растворяют с содой-поташем. Если для определения SO_3 берут отдельную навеску (что целесообразнее), то плав лучше разложить концентрированной соляной кислотой (с применением желатины): соляная кислота значительно скорее выпаривается, чем азотная.

Выгоднее прокаленный сернокислый барий смочить несколькими каплями плавиковой кислоты для удаления двуокиси кремния.

Нами произведено определение сульфата в ряде разложимых кислотами объектов — цементе, доменном шлаке, доломите. Цемент и доменный шлак, после прибавления одного грамма хлористого аммония, обрабатывались концентрированной соляной кислотой. После разбавления горячей водой и отстаивания (довольно скорого) кремнекислоты, последняя очень быстро фильтровалась и промывалась (через фильтр с желтым или белым бантом).

Доломит также обрабатывался концентрированной соляной кислотой. По окончании реакции разбавляли до 20—25 мл водой, фильтровали через маленький фильтр и несколько раз промывали горячей водой.

Из не разложимых кислотами силикатов мы исследовали стекло и кварцит.

Результаты, сопоставленные в приведенной таблице, сличались с результатами по общепринятым методам, полученным как нами, так и другими лабораториями.

Самый ответственный момент описываемого метода — хронометраж — определяется тем временем, которое затрачивается на выпаривание. Оно колебалось при всех нами произведенных определениях в пределах 1 час 45 минут — 2 часа. Точность, получаемая по ускоренному способу, как видно из табл. 14, вполне допустимая.

№ по пор.	Исследуемые объекты	Величина навески	Процентное содержание	
			Ускоренный способ	Общеприня- тый способ
1	Цемент	1	1,22	1,12
2	»	1	1,50	1,39
3	»	1	0,95	0,88
4	»	1	0,77	1,70
5	Доломит	2	0,81	0,27
6	»	3	0,20	0,14
7	»	3	0,39	0,37
8	»	3	0,14	0,17
9	Доменный шлак . . .	1	7,14	6,90
10	» »	1	5,76	5,63
11	» »	1	4,58	4,42
12	Стекло	1	0,62	0,59
13	Кварцит	1	0,27	0,35

Дробное определение ZrO_2 ¹. Цирконий в ничтожных количествах, в количествах, не имеющих практического значения, весьма распространен. Но в количествах, превышающих одну десятую, он нередко встречается в веществах глинистых и богатых кремнеземом. В редких случаях приходилось нащупывать его количество до полупроцента и выше.

Ясно, что при малом содержании алюминия, определяемого, вообще говоря, по разности, мы получим неправильные результаты относительно процентного содержания алюминия.

В виду этого весьма целесообразно время от времени анализируемые объекты исследовать на содержание циркония.

Для дробного открытия и определения циркония можно исходить из давно известной трудной растворимости фосфата циркония.

Опыты показали, что основной фосфат циркония, $Zr(OH)PO_4$, практически полностью осаждается из 25-процентного раствора серной кислоты, из солянокислого (1:1) раствора (значит, из 20-процентного раствора HCl), из 20-процентного раствора азотной кислоты.

После сильного прокаливании основной фосфат превращается

¹ Н. А. Таканаев и А. В. Танаева, из «Ж. Пр. Ж.» 1936 г.

в пирофосфат ZrP_2O_7 . Молекулярный вес последнего (265,22) почти вдвое (точнее, в 2,15) превышает молекулярный вес двуокиси циркония (123,22).

Поэтому, когда имеют дело с малыми количествами циркония, можно простым делением найденной весовой формы (т. е. веса пирофосфата) на два определить количество двуокиси циркония, которое и выражают в процентах.

Соединения циркония не разложимы кислотами. Сплавление с содой-поташем, вообще говоря, не достигает цели. Сплавление с бисульфатом не всегда надежно (но надежнее, чем сплавление с содой-поташем). Лучшее средство для разложения соединений циркония представляет сплавление с едкой щелочью (с дальнейшей добавкой небольшого количества перекиси натрия).

Ход определения. Для сплавления с едкой щелочью берут никелевые или железные тигли емкостью 20—25 мл. Навеску в один грамм сыпают в тигель. В последний помещают около 4 г едкого натра (в кусочках или палочках), который отвечивают на технические весах.

Сначала осторожно нагревают до расплавления едкой щелочи. Расплавленную массу нагревают так, чтобы она не разбрызгивалась. При намечающемся вздутии (в виде пузыря) плавящейся массы горелку убирают; вздувшаяся верхняя пленка опускается. Так нагревают тигель до тех пор, пока расплавленная масса не перестанет пучиться, оставаясь спокойной даже при сильном нагревании обыкновенной горелки. Под конец нагревания масса даже застывает.

В первой фазе разложения нецелесообразно приводить тигель во вращательное движение: тигель должен покойно висеть в треугольнике.

При вращательном движении тигля расплавленная масса лезет вверх по стенке, переваливаясь на наружную стенку тигля.

По окончании первой фазы тигель нагревают пламенем бартелевой горелки сначала осторожно, потом сильно. Когда масса, находящаяся в тигле, начнет затвердевать, после охлаждения к ней прибавляют 0,5—1 г перекиси натрия, облегчающей плавление. Когда масса сделается подвижной, ее выливают на железную или никелевую (серебряную) пластинку. Хорошо пластинку положить на фарфоровую чашку с водой так, чтобы пластинка смачивалась водой: тогда застывший плав лучше отстает от пластинки. Всю операцию плавления можно провести в течение 20—30 минут.

Вылитый и застывший плав снимают с пластинки, помещают в стакан емкостью 150—200 мл (лучше с широким диаметром), заливают разбавленной (1:1) соляной кислотой, быстро закрывают крышкой и ставят на водяную баню.

В это время малыми порциями соляной кислоты (1:1) обрабатывают плав, оставшийся в тигле. Надавливанием стеклянной палочкой ускоряют разложение плава.

Небольшие порции отработанной, вследствие взаимодействия с плавом, соляной кислоты выливают в стакан. Оставшиеся неразложившиеся части плава заливают новой порцией соляной кислоты и т. д. Обработку соляной кислотой продолжают до тех пор, пока стенки и дно тигля не сделаются совершенно чистыми.

После этого снимают стекло со стакана, смывают его выпуклую часть тонкой струей воды и помещают стакан в кипящую воду бани. Временами помещивают, раздавливая плотные кусочки плава.

При указанных условиях раствор быстро испаряется. Загустевшую в конце выпаривания массу размазывают палочкой по стенке стакана: выделившаяся кремнекислота быстро высыхает.

Когда получают сухой порошок, заливают его разбавленной серной кислотой (85 мл воды, 15 мл концентрированной серной кислоты), беря ее около 25—30 мл.

Ставят стакан в водяную баню, временами перемешивая и смачивая весь порошок на стенках стакана кислотой.

Над отсевшей кремнекислотой раствор мутный. Прибавляют горячий раствор 5—10 мг желатини, перемешивают и ждут 5 минут.

Раствор над осадком делается прозрачным. Фильтруют в стакан емкостью 150 мл и сначала промывают серной кислотой (85:15) с таким расчетом, чтобы фильтрат не превышал 100 мл. Отвешивают $2\frac{1}{2}$ г фосфата натрия и растворяют его в 10 мл серной кислоты (85:15). Раствор фосфата вливают в исследуемый сернокислый раствор.

При малом содержании циркония вначале раствор остается прозрачным. Через несколько минут (иногда через полчаса и час) начинает появляться опалесцирующая муть. Последняя постепенно ступается, а затем расслаивается в отдельные крупинки аморфного осадка.

Появление мути служит доказательством присутствия в растворе циркония, так как фосфаты всех остальных катионов (не исключая редких и редкоземельных) растворимы в серной кислоте (85:15).

Энергичное помешивание стеклянной палочкой и нагревание способствуют выделению осадка. Поэтому после прибавления раствора фосфата в исследуемый раствор последний помещают на баню (или даже в кипящую воду) и временами энергично помешивают стеклянной палочкой.

Через два часа практически интересующее аналитика количество циркония осаждается полностью.

Если интересуются следами, то раствор выдерживают двое-трое суток.

В случае появления на дне стакана осадка совершенно прозрачную жидкость осторожно сливают с осадка. К последнему прибавляют около одного миллилитра концентрированной серной кислоты и растворяют в ней при нагревании осадок. К образовавшемуся раствору прибавляют четверное количество воды (т. е. в данном случае 4 мл), в которой при нагревании растворено около полуграмма фосфата. Если теперь при помешивании и нагревании появится муть, то это укажет на присутствие циркония. Для удобства наблюдения вторичное осаждение целесообразнее делать в пробирке.

Промытый, еще влажный осадок помещают в платиновый тигель и прокалывают на пламени бартелевой горелки.

Сначала нагревают осторожно, до высушивания, небольшим пламенем обыкновенной горелки. Когда фильтр обуглится и начнет озоляться, закрывают тигель крышкой и вводят его в пламя бартелевой горелки.

Нужно помнить в виду, что при интенсивном нагревании совершенно влажного осадка (в редких, правда, случаях) слышится настолько сильный треск, что может напугать (своей неожиданностью) работающего.

После получасового прокалывания на пламени бартелевой горелки осадок делается совершенно белым и пригодным, после охлаждения, для взвешивания.

Если имеют дело с малым количеством циркония, то для получения веса двуокиси циркония вес пирофосфата делят на 2, а при большом содержании циркония — делят на 2,15.

Пример. Получено при двух анализах 0,0090 г и 0,2000 г пирофосфата циркония. Разделив 0,0090 г на 2, получим 0,0045; при делении на 2,15 получим 0,0042 г. При навеске в один грамм это составит 0,45 и 0,42%, т. е. практически совпадающие величины.

Во втором случае, при делении на 2 и 2,15, соответственно получим 0,1000 г и 0,09302, т. е. 10 и 9,3%. Разница между последними величинами не допустима, так как она значительно превосходит ошибку опыта.

Одновременно можно вести четыре анализа на цирконий, закончивши их на другой день к концу рабочего дня.

Качественное открытие циркония, допуская значительные упрощения в технике, возможно выполнить в течение рабочего дня, но полученный осадок фосфата (в случае обнаружения циркония) уже нельзя использовать для количественного определения.

УСКОРЕННЫЙ АНАЛИЗ СТЕКЛА

Определение кремнекислоты производят так же, как указано при ускоренном анализе силиката.

После отделения кремнекислоты можно поступать по двум вариантам.

1. В фильтрате определяют полуторные кальций и магний так же, как определяют в известняках, с той только разницей, что фильтрат от полуторных не собирают в колбу, а весь используют для определения кальция и далее магния.

Сульфат невыгодно определять в фильтрате после магния, так как для осаждения сернокислого бария пришлось бы оставить раствор на ночь.

Выгоднее определение сульфата произвести в другой навеске, в фильтрате от кремнекислоты, не удаляя ни полуторных, ни кальция.

Можно отдельную навеску разложить плавиковой кислотой, а фториды разложить оксалатным путем.

К фильтрату минимального объема (до 20 мл), предварительно подкислив, прибавляют около одного грамма хлористого бария и выпаривают досуха. Дальше поступают так, как указано при описании анализа известняка.

2. Второй вариант¹, основанный на другом принципе, имеет в виду определение всех компонентов стекла, кроме кремнекислоты.

Описанный ниже метод позволяет определять основные окислы (и SO_2) в таком порядке, что в первую очередь получают данные для кальция. В том случае, когда требуется лишь содержание окиси кальция, можно брать меньшую навеску и, сокращая этим время анализа, получить результат для CaO уже через 1 час 15 мин. — 1 час 30 мин. от начала работы.

Схема работы заключается в следующем. Стекло выпаривают плавиковой и павелевой кислотой до начала возгонки последней. После этого остаток обрабатывают водой. В раствор переходят фториды и оксалаты алюминия, железа и магния, далее SO_2 и частично кремнефторид натрия. В осадке — осадок кремнефторида натрия и весь кальций в виде оксалата. Осадок фильтруют, промывают, щавелевокислый кальций растворяют в кислоте и титруют перманганатом.

¹ А. К. Бабко, «Заводская лаборатория», 1933, № 2.

Фильтрат (после кальция) идет на определение остальных окислов. При этом магний определяют весовым способом, осаждая едким натром в виде $Mg(OH)_2$; SO_3 — обычным путем; Al и Fe — колориметрически.

Ход определения. Навеску мелкоистертого стекла (0,8—1,0 г) переносят в платиновую чашку (или тигель) и смачивают водой. Прибавляют 2 г сухой щавелевой кислоты и 8—10 мл плавиковой кислоты. Перемешивая платиновой проволокой или пипеткой, выпаривают до суха на водяной или песчаной бане. Под конец выпаривания нагревают несколько сильнее на песчаной бане, пока начнется возгонка щавелевой кислоты (происходящее при этом кипение расплавленной щавелевой кислоты не сопровождается обычно разбрызгиванием).

После охлаждения прибавляют около 0,5 г щавелевокислого натрия и около 50—75 мл горячей воды. Щавелевокислый натрий играет роль буфера, понижая кислотность раствора и способствуя этим более полному осаждению кальция. Нагревают до начинающегося кипения, хорошо перемешивая, ставят остывать (в холодную воду) и через 15—20 минут фильтруют осадок, состоящий из щавелевокислого кальция и оставшегося неразложившимся (при выпаривании со щавелевой кислотой) кремнефторида натрия. Фильтрат (1) и промывные воды собирают в мерную колбу, осадок промывают 4—5 раз холодной водой. Воронку с промытым осадком ставят наклонно над сосудом, где производилось осаждение кальция, и тонкой струей из промывалки смывают осадок с фильтра. Ставят воронку в обычное положение и приставившие к фильтру частицы осадка растворяют 2—3-кратной обработкой горячей 20-процентной серной кислотой, собирая стекающую жидкость в тот же сосуд, где уже находится главная масса осадка. Теперь нагревают раствор (если нужно прибавляют еще серной кислоты) до 70—80° и титруют раствор щавелевокислого кальция перманганатом. Расчет процентного содержания удобно вести по следующей формуле:

$$C\% = \frac{KV \cdot N \cdot 100}{P},$$

где K — коэффициент нормальности перманганата, V — его объем, затраченный на титрование, N — титр 1N раствора окиси кальция (0,028) и P — навеска стекла.

Примечание. Если в целях ускоренного приближенного контроля интересно лишь одно определение кальция, тогда берут меньшую навеску (0,4—0,5 г) стекла, соответственно 1 г щавелевой кислоты и около 4—5 мл плавиковой кислоты. Тогда выпаривание сильно ускоряется — при внимательном наблюдении можно, выпаривая на песчаной бане, закончить выпаривание за 15—20 минут и уже через 3 час 15 минут—1 час 30 минут от взвешивания навески можно получить результат процентного содержания кальция.

Фильтрат (1) после осаждения кальция используют для определения MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и SO_3 . Для этого общий объем содержимого в мерной колбе удобнее всего делить следующим образом: 0,4 всего объема используют для определения MgO , 0,4 объема — для SO_3 и остальные 0,2 объема для колориметрического определения алюминия и железа. Чтобы использовать таким образом весь раствор, приходится отмерять его пипеткой, не споласкивая последней предварительно анализируемым раствором. Ввиду малого содержания в стекле MgO и CO_2 это не отражается на результате; впрочем, в случае необходимости, можно предварительно просушить пипетку, продувая воздух.

Определение окиси магния. Обычный способ определения магния в виде фосфата не подходит для ускоренного метода, так как требуется значительное время для отстаивания осадка ввиду образования пересыщенного раствора $MgNH_4PO_4$. Поэтому Н. А. Танакаев предложил для определения MgO в цементе осажждать магний щелочью в виде $Mg(OH)_2$ и определять после прокаливании в виде MgO . Если в растворе присутствуют аммонийные соли, мешающие осаждению гидроксидов магния, то их уничтожают обработкой раствора избытком формалина и едкого натра.

Так как в растворе после осаждения кальция аммонийных солей нет, то прибавление формалина является излишним. Однако в растворе имеются алюминий и железо (в виде фторидов или оксалатов). Чтобы последние не переходили в осадок от действия едкой щелочи, необходимо прибавить к раствору виннокислых щелочей.

Ход определения следующий. Отмеренный для определения окиси магния раствор доводят до 100 мл, прибавляют 3—4 г сегнетовой соли (виннокислый калий-натрий), несколько капель фенолфталеина и нагревают до начинающегося кипения. Далее по каплям прибавляют 2N раствор едкого натра до появления красного окрашивания фенолфталеина. После этого прибавляют еще избыток едкого натра (5—10 мл 2N раствора). Нагревают несколько минут и, когда осадок гидроксидов магния начнет створаживаться, через несколько минут фильтруют. Промывают осадок насыщенным раствором гидроксидов магния¹ 6—7 раз, пока промывная вода перестанет показывать щелочную реакцию на лакмус. Промытый осадок прокаливают и взвешивают, весовая форма — MgO .

Примечание 1. Несмотря на присутствие в растворе виннокислых щелочей, гидроксиды алюминия и железа частично осаждаются сопряженно с гидроксидом магния. Поэтому по приведенному способу получаются результаты, увеличенные на 0,1% при содержании MgO в стекле до 0,5% и увеличенные на 0,15—0,20% при содержании MgO от 0,5 до 1%. Если желают получить правильные результаты или если замечают по цвету осадка при фильтровании примесь железа, поступают так. Отфильтрованный осадок, не промывая, растворяют в небольшом количестве соляной кислоты и хорошо промывают фильтр водой, собирая фильтрат после нее и промывные воды в один стакан. Далее прибавляют снова 3—4 г сегнетовой соли и повторяют осаждение, как указано выше. Нужно заметить, что даже такое двойное осаждение окиси магния занимает значительно меньше времени, чем работа с осадком $MgNH_4PO_4$.

Примечание 2. При осаждении гидроксидов магния нужно не превышать указанного количества (5—10 мл 2N раствора) едкого натра, так как при большем его количестве раствор очень трудно фильтруется.

Определение SO_3 . Для определения SO_3 лучше взять отдельную навеску.

Колориметрическое определение алюминия в стекле². *Реактивы.*

1. Водный 0,05-процентный раствор сульфататриевой соли алizarина.

2. Стандартный раствор алюминия, концентрация приблизительно 0,000005 г в 1 мл.³

¹ Сернокислый или хлористый магний осаждают при нагревании избытком аммиака и промывают многократной декантацией. Промытый осадок заливают прокипяченной водой и берут раствор после отстаивания.

² П. С. Савченко, «Заводская лаборатория», 1933, № 2.

³ В запасе рекомендуется иметь, кроме того, более концентрированный раствор алюминия.

3. Разбавленный раствор аммиака.
4. Разбавленный раствор уксусной кислоты.
5. Насыщенный раствор хлористого натрия.

Ход определения. В два цилиндра, служащие для предварительного сравнения растворов, наливают по 5 мл 0,05-процентной сульфосодной ализарина, потом по 2—3 мл насыщенного раствора хлористого натрия и по 2—3 капли аммиака. Оба раствора немного разбавляют водой и в один из цилиндров прибавляют стандартный раствор алюминия до изменения цвета ализарина от интенсивно-синего до красного. В другой цилиндр приливают из бюретки понемногу и с перерывами¹ испытуемый раствор², чтобы цвет в обоих цилиндрах был совершенно одинаковый. Дают растворам постоять минут пять, подкисляют разбавленной уксусной кислотой до получения постоянного, менее интенсивного розоватого окрашивания и окончательно сравнивают растворы в колориметре.

Примечание. Реакции мешают кальций, железо и хром, если они находятся в большом количестве.

Вредное влияние железа и хрома устраняется прибавлением к раствору щавелевой или лимонной кислот перед тем, как приливать аммиак.

Определение борной кислоты в стекле

Необходимые препараты

- | | |
|---|---|
| 1. 0,1N раствор NaOH. | 5. Сухая осажденная углекальцевая соль. |
| 2. 1:1 раствор HCl. | 6. Фенолфталеин. |
| 3. Концентрированная HNO ₃ . | 7. Маннит. |
| 4. Сухая сода. | |

Ход определения. 0,3 г тонко растертой пробы стекла разлагают ¹/₄ часовым сплавлением с 3 г соды. При очень малых количествах B₂O₃ в стекле навеску берут 0,5 г и соды 5 г.

Сплав растворяют в 20 мл соляной кислоты (1:1) и, окислив железо несколькими каплями концентрированной HNO₃, нагревают в ¹/₄-литровой круглодонной колбе почти до кипения.

Затем постепенно небольшими порциями (на конце шпателька) прибавляют сухой осажденной углекальцевой соли. Требуется осторожность, в особенности под конец нейтрализации. Последнюю определяют сильным помутнением предварительно более-менее прозрачного раствора. По окончании нейтрализации жидкость кипятят с обратным холодильником минут 15, дают немного охладиться, но еще горячей фильтруют. Осадок промывают 2 раза кипящей водой. При этом нужно стараться, чтобы общий объем фильтрата не превышал 40—50 мл.

Фильтрат вновь переводят в колбу, кипятят еще с обратным холодильником 10 минут (для удаления CO₂). Последнее достигается лучше всего, если производить отсасывание CO₂ при кипячении.

По охлаждении фильтрат переводят в стакан, прибавляют 3—4

¹ Реакция образования ализаринового лака идет чувствительно во времени.

² Его, конечно, предварительно разбавляют, чтобы получить концентрацию алюминия приблизительно порядка стандарта.

³ О. А. Кульская, «Заводская лаборатория», 1933, № 2.

капли фенолфталеина и постепенно приливают 0,1N раствора NaOH, пока фильтрат не окрасится в розовый цвет.

Затем прибавляют или один грамм маннита или 5—10 мл 10-процентного раствора маннита (один грамм маннита растворяют в 10 мл дистиллированной воды).

Окраска исчезает и только после этого титруют снова 0,1N раствором NaOH до появления устойчивой розовой окраски. Прибавляют снова $\frac{1}{2}$ г маннита или 5 мл 10-процентного его раствора и, если окраска не исчезнет, — значит наступил конец реакции, если же окраска исчезает, — титрование продолжают до достижения конечного пункта.

Фактор для пересчета. Один миллилитр точно 0,1N раствора NaOH отвечает 0,0035 г B_2O_3 .

Пример. Пошло на титрование 1,1 мл 0,1N раствора NaOH. Нами взята навеска 0,3 г стекла, тогда на навеску в один грамм пошло бы:

$$\begin{aligned} 1,1 \cdot 3,33 &= 3,66 \text{ мл} = \text{NaOH} \\ 1 \text{ мл NaOH} &\text{соответствует } 0,0035 \text{ г} \\ 3,66 \text{ мл} &\text{— } x \\ x &= 0,0035 \cdot 3,66 = 0,012810 \text{ г } B_2O_3, \end{aligned}$$

или в процентах 1,28% B_2O_3 .

Примечание. Если в растворе присутствуют также кислоты, как ванадиевая или молибденовая, нужно вместо маннита брать глицерин (нейтральный). Приливают глицерин по 10 мл до конечного пункта.

Определение щелочных металлов в стекле. Навеска мелкопестертого силиката (около 0,5 г) переносится в платиновую чашку, смачивается водой, после чего прибавляется 5 мл плавиковой кислоты и при частом перемешивании платиновым шпателем выпаривается досуха на водяной бане. К сухому остатку прибавляют 20—25 мл воды и нагревают до начинающегося кипения, расширяя и перемешивая шпателем. После этого прекращают нагревание и прибавляют 0,7—0,8 г окиси кальция. Хорошо перемешивают, раздавливая кусочки, затем накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане не менее 30—40 минут. Каждые 5 минут приподнимают часовое стекло, хорошо перемешивают и, если нужно (в случае испарения), доливают немного воды. К концу нагревания прибавляют 20—30 капель насыщенного на холоду раствора $Ba(OH)_2$, для осаждения SO_3 .

По истечении указанного времени фильтруют в чашку и промывают осадок насыщенным раствором гидроокиси кальция (1—1,5 г CaO на 500 мл воды). Промывание ведут мутной промывной жидкостью, нагретой почти до кипения. К фильтрату (с промывными водами), общий объем которого обычно не превышает 60—70 мл, прибавляют 3—4 мл 2N раствора углекислого аммония и 5—10 капель аммиака. Затем выпаривают в фарфоровой чашке досуха. Сухой остаток выщелачивают горячей водой, фильтруют и промывают (особенно внимательно край фильтра) горячей водой 5—6 раз. Полученный раствор K_2CO_3 и Na_2CO_3 титруют 0,1N HCl или HNO_3 с метилоранжем.

УСКОРЕННЫЙ АНАЛИЗ ЦЕМЕНТА

Общие замечания. Ход анализа цемента. Анализ цемента в двух навесках. Дробный анализ цемента. Определение SiO_2 , MgO , CaO , SO_3 , Al_2O_3 и FeO_x (полуторных окислов).

Общие замечания

Как известно, цемент получается спеканием при высокой температуре глины с углекислым кальцием (в виде известняка или мела). Глина есть силикат, не разложимый кислотами. Чтобы сделать возможным анализ, глину (и ей подобные силикаты) предварительно сплавляют или спекают с содой, поташем, бурой, окисью бария, окисью висмута, углекислым кальцием (например по Девилю) и т. д., для перевода в состояние, удобное для разложения кислотами.

При получении цемента глину как раз спекают при высокой температуре в огромных тиглях в виде шахтных или вращающихся печей с углекислым кальцием. В результате получается вещество, легко разложимое кислотами. Следовательно, с химико-аналитической точки зрения цемент представляет не разложимый кислотами силикат (глину), после спекания при высокой температуре превращенный в вещество легко разлагаемое кислотами.

Действительно, цемент весьма легко разлагается даже довольно разбавленными кислотами; при этом много кремнекислоты переходит в раствор.

С этого разложения кислотой, и именно соляной, и начинают анализ цемента. Чтобы большую часть кремнекислоты перевести в нерастворимое состояние, раствор дважды выпаривают досуха и дважды фильтруют. Двойное выпаривание и двойное фильтрование (при чем фильтрат нередко бывает мутным), требуя в среднем 12—14 часов, принадлежат к числу самых длительных операций весового анализа. Определение других компонентов цемента — полуторных окислов, окиси кальция, магния и сульфата — возможно только после длительного выделения кремнекислоты.

Этим главным образом и объясняется затяжной характер весового анализа цемента (и вообще силикатов).

Поэтому первый шаг к ускоренному весовому анализу цемента представляет разработка быстрого весового метода головной части цемента, кремнекислоты.

Этого можно достигнуть исходя из следующих соображений. Как уже раньше не раз говорилось, аморфные осадки получаются наилучшего качества (с точки зрения всех требований, предъявляемых к осадкам), если их осаждают из концентрированных растворов концентрированными осадителями. Дальнейшее разбавление водой до произвольного объема и перемешивание их (для освобождения от адсорбированных электролитов) не ухудшает качества осадков.

Кремнекислота выделяется, т. е. осаждается в виде аморфного осадка, кислотой. Чтобы получать крупнозернистый, быстро фильтрующийся и легко промывающийся осадок кремнекислоты, необходимо осажждать ее из возможно концентрированного раствора возможно концентрированным осадителем (кислотой). Но максимально концентрированной кремнекислота является в виде твердого цемента. Поэтому, если к порошок цемента (клинкера) прилить в избытке концентриро-

¹ Н. А. Тананаев, «Заводская лаборатория», 1932, № 8.

ванную кислоту (азотную или соляную) и некоторое время нагревать (при тщательном перемешивании), то после разбавления водой должен выделяться крупнозернистый, быстро осаживающийся осадок.

Чтобы предупредить энергичное выделение пузырьков углекислого газа, целесообразно порошок цемента смешать с порошком азотнокислого аммония (при этом выделяется запах аммиака). Опыт вполне подтвердил высказанные предположения.

Грамм цемента (клинкера) в стаканчике перемешивался палочкой с граммом азотнокислого (или хлористого) аммония, заливался (быстро) 5—10 мл концентрированной азотной (или соляной) кислоты и нагревался на водяной бане в течение 15 минут при частом перемешивании. Под конец образуется набухшая желатинозная масса, занимающая весь объем.

К набухшей массе прибавлялось около 50 мл возможно горячей воды и хорошо перемешивалось. Набухшая масса дробилась на крупные зерна, которые быстро, не более как через 5 минут, осаждались.

Крупнозернистость осадка позволяет применять самые широкопористые фильтры, подобные, например, фильтрам Шлейхера и Шюлля, № 589, белый бант.

Целесообразно фильтровать через воронку с длинной трубкой (около 20 см).

Промывание осадка лучше всего производить горячей разбавленной (3:100) азотной (или соляной) кислотой.

После промывания осадок легко собирается в устье воронки.

Фильтрование и промывание происходит необычайно быстро — в течение 8—10 минут. При пользовании широкопористыми фильтрами промытая жидкость стекает сквозь осадок и фильтр с такой же скоростью, с какой ею наполняют из промывалки.

Считая два взвешивания, прокаливание и охлаждение, определение кремнекислоты можно выполнить за 2 часа (± 15 минут). Чем больше кислоты берут для разложения кремнекислоты (хотя это и не экономно), тем чище получается прокаленный кремнезем. В случаях, не требующих большой точности, применяя большие количества кислоты (например 10—15 мл), можно не очищать прокаленный осадок плавиковой кислотой (ошибка выражается 0,1% абсолютных).

Обработка соляной кислотой дает более чистые осадки.

Прокаленный осадок имеет белоснежный вид.

При определении сульфата предпочтительнее пользоваться соляной кислотой (чтобы не окислять сульфидной серы). Когда определяют полуторные окислы, необходимо пользоваться азотной кислотой.

В остальных случаях можно применять азотную или соляную кислоты (безразлично).

Что касается точности, получаемой по предлагаемому методу, то она не уступает той, какую достигают, применяя двойное выпаривание. Тщательно проанализированные классическим методом образцы клинкера и цемента служили для сравнения. Проанализированные по новому методу те же образцы дали практически совпадающие результаты.

Описанный выше метод определения кремнекислоты принадлежит к числу наиболее быстрых, легких и изящных определений весового анализа.

Другой компонент, замедляющий ход анализа, представляет хвостовая часть анализа — определение окиси магния.

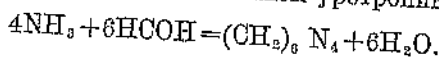
единственный, имеющий всеобщее употребление способ определения магния сводится к осаждению его в виде фосфорнокислого магний-аммония, дающего после прокаливании пирофосфорнокислый магний.

Но, как известно, фосфат магний-аммония весьма склонен давать пересыщенные растворы, особенно при избытке аммиачных солей, накаплиющихся при анализе цемента. Из пересыщенных растворов, содержащих в избытке аммиачные соли, фосфат садится очень медленно, особенно при малых количествах магния. Вот почему определение магния обычно заканчивают на другой день.

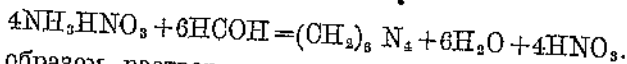
Кроме того, длительные наблюдения показали, что осадок редко бывает чист. Он часто содержит примеси алюминия, кальция, марганца, кремнекислоты. Очищение осадка от других фосфорно-кислых солей весьма затруднительно, если только возможно.

Поэтому второй шаг к ускоренному весовому анализу цемента представляет разработка быстрого весового метода хвостовой части в ходе анализа цемента, окиси магния. Этого можно достигнуть, осаждавая магний не в виде кристаллического, дающего пересыщенные растворы осадка, а в виде аморфного, быстро выделяющегося из раствора осадка, именно в виде гидроксиды магния. Последняя после прокаливании дает окись магния, которую легко, без особенных пересчетов, можно выражать в процентах.

Осаждение производится едким натром. Так как аммиачные соли препятствуют осаждению, то прибавляют формальдегид в виде формалина (40-процентный раствор формальдегида). Шесть молекул формальдегида, реагируя с четырьмя молекулами аммиака, дают гексаметиленetetрамин, известный под названием уротропина.



Аммиачная соль, отщепляя аммиак, дает кислоту. Например, азотно-кислый (или хлористый) аммоний освобождает азотную (или соляную) кислоту:



Таким образом, раствор, содержащий в избытке аммиак и аммиачные соли, после прибавления формальдегида имеет кислую реакцию. Едкая щелочь сначала нейтрализует кислоту, а затем осаждаёт беспретятственно гидроксиды магния.

Технику осаждения выполняют следующим образом. К аммиачному фильтрату прибавляют формалин в избытке и нагревают на водяной бане не менее 5 минут. Если в растворе находился метил-оранж (или метилрот), то раствор краснеет, так как в растворе появляется свободная кислота. По истечении 5 минут к раствору прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и едкого натра до покраснения, что служит признаком нейтрализации кислоты.

После этого прибавляют едкого натра в количестве, достаточном для осаждения всего магния.

Конец реакции обуславливают два признака — исчезновение запаха аммиака и розовый цвет раствора.

Большой избыток едкой щелочи способствует осмоленню формальдегида, что заметно по бурому, мало прозрачному цвету раствора.

После осаждения нагревают раствор на водяной бане в течение 10 минут. За это время происходит полное выделение осадка в виде хлопьев.

Промывание можно производить теплой водой. Пока реакция стекающего с воронки раствора на лакмус щелочная, повышенной растворимости гидроксид магния бояться нет основания, принимая во внимание действие одноименных ионов. Когда же реакция сделается нейтральной, промывание прекращают.

Прокаленный осадок имеет белый цвет. Вследствие примеси железа осадок имеет коричневатый цвет.

Для очищения осадка от примесей железа, алюминия и иногда кальция прокаленный и взвешенный осадок в тигле растворяют в разбавленной соляной кислоте, осаждают аммиаком и 1—2 каплями щавелевокислого аммония, фильтруют через маленький фильтр и промывают водой. В фильтре снова осаждают уже чистую гидроксид по вышеописанному способу, снова фильтруют, промывают, прокаливают и взвешивают.

Нужно иметь в виду, что из бурого осмолившегося раствора даже без примесей осадок окрашен в буроватый цвет.

Описанным методом окись магния можно определить за $3\frac{1}{2}$ часа.

Третья составная часть, замедляющая ход анализа,—это сульфат. Последний, находясь в небольших количествах и осаждаемый из кислого раствора в виде сернокислого бария, весьма медленно осаждается. Его определение заканчивается обычно на другой день.

Оставшийся нерастворимым сернокислый барий фильтруют. Таким образом, можно закончить определение сульфата в течение одного дня (вместе с магнием).

Что касается определенных полуторных окислов и кальция, то они выполняются по обычному способу. Упрощается только в некоторых случаях техника, о чем будет сказано ниже.

Уже изменение методики определения трех разобранных выше составных частей цемента дает возможность, исходя из двух навесок, закончить анализ цемента в один день, применяя ниже упоминаемые технические упрощения.

Но анализ цемента можно выполнить еще быстрее, применяя так называемые дробные определения.

Дробные определения предполагают определение любой составной части цемента без определения остальных. Дробные определения дают возможность определять всегда одну и ту же составную часть, например окись магния, игнорируя все остальное.

Благодаря тому что кремневую кислоту имеется возможность удалять весьма быстро (через 30 минут), все дробные определения также могут выполняться быстро (от 2 до $3\frac{1}{2}$ часов).

Как технически выполняется дробный анализ, указано ниже.

Раз дробный анализ возможен, возможна и любая расстановка определений составных частей цемента. На самом деле, дробный анализ дает возможность выполнять определения в любой последовательности. Мы можем сначала определить магний, потом кальций или полуторные окислы; или можем начать с кальция, перейдя к определению сульфата. Такая разнообразная, в зависимости от задания, расстановка во время отдельных определений сообщает гибкость химико-аналитическому контролю.

Необходимо сказать несколько слов об изменении техники, что несколько ускоряет ход анализа.

В случае больших осадков фильтрование целесообразнее произво-

дять на двух или даже трех фильтрах, помещенных на двух или трех воронках.

Для ускорения промывания и уменьшения объема фильтрата целесообразнее применять «капельное» промывание. Промывание ведут быстро чередующимися каплями, направленными на края фильтра. Промывная жидкость стекает по лицевой и задней части фильтра, быстро его промывая сверху вниз. Капельное промывание прекращают, когда жидкость наполнит около $\frac{1}{2}$ объема фильтра. Когда жидкость стечет, снова начинают промывание.

Скипание осадков можно производить без предварительного сушения, помещая в тигель фильтр с осадком конусом вверх. Чтобы ускорить озоление, целесообразнее смачивать фильтры с осадком (уже в тигле) несколькими каплями крепкой азотной кислоты.

На основании изложенных выше соображений ниже дается инструкция для ускоренного анализа цемента в двух частях. Первая часть излагает ход анализа цемента в двух навесках, вторая часть знакомит с дробным анализом цемента.

Ход анализа цемента

Анализ цемента можно выполнить двумя путями:

1. Анализ цемента в двух навесках.
2. Дробный анализ цемента.

Анализ цемента в двух навесках

1. В одной навеске определяется SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , CaO .

2. В другой навеске определяется MgO и SO_3 .

1. Для определения SiO_2 , Al_2O_3 (Fe_2O_3) и CaO взвешивают один грамм цемента (клинкера), всыпают в стакан емкостью 400—450 мл и смешивают с одним граммом (отвешивают на технических весах) азотнокислого аммония. Перемешивают при помощи стеклянной палочки. Затем быстро приливают 5 мл из цилиндрика или пробирки концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,4—1,5); ставят на кипящую водяную баню и весьма тщательно перемешивают. Не меньше как через 15 минут¹ быстро приливают около 50—60 мл горячей воды и хорошо перемешивают. Дают отстоя осадку несколько минут (обычно не больше 5 минут). За это время готовят воронку (о длинной трубной или петлей Дикара² с фильтром. Так как кремнекислота выпадает в виде крупных зерен, то фильтр должен быть в о с м о ж н о ш и р о к о п о р и с т ы й, быстро фильтрующий. Пропустив через фильтр горячую воду, фильтруют кремнекислоту и промывают разбавленной горячей азотной кислотой (3:100). При пользовании микропористыми фильтрами фильтрование с промыванием заканчивают через 10 минут.

Промытый фильтр с осадком³ вкладывают конусом кверху в платиновый тигель, смачивают несколькими каплями крепкой азотной кислоты, осторожно обугливают и прокалывают до постоянного веса⁴.

При указанных условиях определение SiO_2 можно выполнить при навеске за 2 часа (± 15 минут).

П р и м е ч а н и е. Прокаленная кремнекислота всегда содержит некоторое количество полуторных окислов, но это количество значительно меньше того, какое получается при общепринятом способе анализа, согласно инструкции.

Если желают знать точное количество SiO_2 ⁵, то прокаленный остаток обрабатывают плавиковой кислотой и выпаривают досуха. К сухому остатку

¹ Азотной кислоты можно брать и больше, до 10 мл на 1 г цемента.

² На водяной бане можно держать и больше, до 30 мин.

³ Для этого подходящего диаметра стеклянную трубку сгибают в кольцо ближе к верхнему концу и наочуюном соединяют с трубкой воронки.

⁴ Вкладывает в тигель фильтр с осадком обычно через 35—45 мин. после взвешивания навески.

⁵ Скипание и прокалывание обычно кончают за 45 мин.

⁶ Получаемый по описываемому способу нелетучий остаток составляет 0,18—0,30% абсолютных.

⁷ Без определения количества примесей SiO_2 можно иметь, например 20,82—20,96% после определения количества нелетучих SiO_2 , получают 20,84% SiO_2 .

несколько раз прибавляют по капле серной кислоты (1:4,1:5), каждый раз удаляя ее выпариванием. Когда покажутся белые пары, нагревают до удаления последних и сильно прокаливает. Полученный остаток взвешивают. По разности определяют SiO_2 .³

Удаление SiO_2 обработкой посредством плавиковой и серной кислот выполняется за 20—30 минут.

К фильтрату прибавляют несколько капель метилоранжа (еще лучше метилпрота) и крепкого аммиака (появляясь, пока не исчезнет красная окраска и не появится желтая). Осаждаются полутвердые окислы. Фильтруют через шпоропористый фильтр, собирая фильтрат в колбу емкостью 500 мл, для чего трубку воронки помещают в отверстие шейки колбы. Если фильтруется медленно, фильтруют через две воронки. В этом случае вторую воронку ставят под стакан, а фильтрат из него количественно переносят потом в колбу. Промывают горячим 2-процентным раствором азотнокислого аммония. После первого осаждения промывают только раз. После второго промывания ставят воронки над чистыми стаканчиками и растворяют осадки на фильтре в разбавленной азотной кислоте. Последнюю приготавливают, наливая в трубку около одного миллилитра крепкой азотной кислоты и разбавляя горячей водой до $\frac{3}{4}$ пробирки. Растворяют, сливая кислоту каплями по палочке на осадок до его растворения. Весьма малыми порциями⁴, почти каплями, вымывают из фильтра кислоту. К фильтрату прибавляют метилоранжа (метилпрота) и снова осаждают гидроокиси железа и алюминия аммиаком. Если объем фильтрата мал, разбавляют после осаждения горячей водой до 50—60 мл. При фильтровании одну воронку снова ставят на колбу. Фильтруют через те же фильтры, хорошо промывая горячим 2-процентным раствором азотнокислого аммония.

Промытые осадки снимают мокрыми, предварительно смочив фильтр несколькими каплями крепкой азотной кислоты. Если фильтровали через два фильтра, то сначала снимают и озоляют (не прокаливая) один, а затем другой, после чего прокаливают до постоянного веса, на что требуется не более 30 минут.

Определение полутвердых окислов можно закончить через 3—3 $\frac{1}{2}$ часа после взвешивания навески.

Фильтраты, после удаления полутвердых окислов, собирают в колбу. Если раствор теплый, охлаждают до обыкновенной температуры, подставляя колбу под струю водопроводной воды.

После охлаждения доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до черты, закрывают колбу пробкой и хорошо перемешивают.

Теперь берут пипеткой⁵ из колбы 100 мл раствора и наливают стакан емкостью 150—200 мл.

На водяной бане или электрической плитке (песчаной бане) раствор нагревают так, чтобы он был сильно горячий⁶.

Отвешивают на технических весах один грамм щавелевой кислоты, растворяют в горячей воде и выливают в раствор, в котором будут осаждают кальций. Раствор после прибавления щавелевой кислоты обычно краснеет. Если окраска слаба, прибавляют еще метилоранжа (метилпрота).

Появляется осадок щавелевокислого кальция. Энергично помешивают держа на водяной бане, в течение нескольких минут, пока осадок не сделается крупнокристаллическим. Теперь понемногу прибавляют крепкого аммиака, пока раствор не помутнеет. Ставят на водяную баню и несколько раз энергично помешивают. Чем дольше и энергичнее помешивать, тем лучше по качеству (в смысле фильтрования и промывания) получается осадок. Через полчаса отсевший осадок отфильтровывают. Если фильтр имеет широкие поры, то осадок может (не всегда) проходить через фильтр. Тогда первые два-три фильтрации перефильтровывают, пока не получится прозрачный фильтрат. Отфильтрованный осадок промывают горячим 2-процентным раствором щавелевокислого аммония 2—3 раза⁷. Промытый осадок озоляют и прокаливают в течение не более 45 минут, при чем получают CaO .

¹ Чем меньше объем, из которого осаждаются гидроокиси алюминия и железа, тем лучше по качеству (в смысле фильтрования и промывания) получаются осадки. Дальнейшее разбавление водой не портит качества осадка.

² Берут или пипеткой в 100 мл или (два раза) пипеткой в 50 мл. Необходимо, чтобы пипетка была согласована с колбой, т. е. чтобы 100 мл пипетка вытесняла наполненным колбу ровно 500 мл. Если черта не совпадает, то ее найдет тем или другим способом в другом месте.

³ Чем горячее раствор, тем лучше выпадает осадок.

⁴ Отмывать приходится только от магния, которого в цементе бывает всегда мало. Поэтому двухкратного промывания бывает достаточно.

Определение CaO , если анализировать одну навеску, описывают через 5—5½ часов после взятия навески.

Для определения MgO и SO_3 берут другую навеску в один грамм. Навеску обрабатывают одним гриммом азотнокислого аммония и 5 мл крепкой азотной кислоты, как и в случае первой навески. Ставят на водяную баню на 15 минут, хорошо перемешивая. Через 15 минут прибавляют несколько капель метилоранжа (метилоранж), а затем концентрированного аммиака до помутнения. После этого прибавляют 50—60 мл горячей воды, перемешивают и дают осадку отстоять в течение нескольких минут. За это время налаживают воронку с широкопористым (быстрофильтрующим) фильтром, перед фильтрованием пропустив один раз горячую воду. Фильтруют SiO_2 и промывают горячим раствором (2:400) азотнокислого аммония. Промытый осадок выбрасывают.

Фильтрат делят на две части. К одной части фильтрата прибавляют несколько капель метилоранжа (метилоранж) и горячий раствор 2½ % (растворить в небольшом стаканчике, например на 50 мл) щавелевой кислоты (отвесить на технических весах). Прибавляют теперь понемногу крепкого аммиака до появления осадка (раствор еще розовый) и энергично помешивают. Когда осадок делается ясно кристаллическим, прибавляют еще аммиака до помутнения и ставят на водяную баню, часто и энергично помешивая. Через полчаса осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают и два раза промывают горячим 2-процентным раствором щавелевокислого аммония.

Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют 10 мл формальдегида и ставят на водяную баню. Через 5 минут прибавляют несколько капель фенолфталеина и 10—20-процентного раствора едкого натра до покраснения (избегая избытка). Теперь еще прибавляют 1—2 мл формальдегида. Если жидкость обесцветилась, еще прибавляют едкого натра до покраснения. Прибавление формальдегида и едкого натра продолжают до тех пор, пока от формальдегида уже не обесцвечивается раствор. Последний не должен пахнуть аммиаком, в противном случае еще прибавляют формальдегида. Операция считается законченной, когда раствор имеет красный цвет и не имеет запаха аммиака. При этом выделяется аморфный осадок гидроксидов магния. Осадку дают еще постоять на водяной бане 10 минут и фильтруют через широкопористый фильтр. Фильтровать лучше, когда осадок отседает. Сначала декантируют прозрачную жидкость достатком, затем один раз промывают фильтр горячей водой. Горячей водой вымывают из фильтра избыток щелочи, от чего фильтрование осадка происходит быстро. Теперь на фильтр переносят весь осадок. Один раз промывают наполнив весь фильтр теплой водой. Когда вода стечет, промывают быстро чередуя щелочью каплями, направляя их по окружности на верхний край фильтра. Когда вода займет около трети объема фильтра, ожидают когда она стечет. Такое промывание продолжают до тех пор, пока стекающая с конца воронки жидкость не перестанет окрашивать лакмусовую бумагу в синий цвет. Теперь осадок с фильтра, еще мокрый, помещают в тигель и прокалывают после охлаждения 15—20 минут. После прокалывания получается окись магния, которую и вырабатывают в процентах по отношению к навеске.

Окись магния по описанному способу можно определить через 3 часа после взятия навески.

В другой части фильтрата определяют SO_3 так же, как указано при описании ускоренного анализа силикатов (см. стр. 196).

Если параллельно вести анализ двух навесок, то, имея три тигли и два баретеля, можно закончить анализ за 6—7 часов.

Дробный анализ цемента

Дробный анализ характеризуется тем, что компоненты исследуемого вещества определяются в любом количестве и любой последовательности, в зависимости от задания. Можно ограничиваться определением всегда одного и того же компонента. В виду этого дробным анализом вещество могут исследовать столько лиц, сколько имеется в веществе компонентов. Вследствие этого скорость выполнения анализа значительно увеличивается.

Впрочем, в цементе целесообразно вести определение кремнекислоты и железа одному аналитику.

1 Если метилоранж (метилоранж) обесцвечивается от сильно кислого раствора, то сначала нейтрализуют аммиаком до появления первых кристаллов, а потом прибавляют метилоранж.

2 Такой способ промывания ускоряет процесс и уменьшает объем промывной жидкости. Нужно пробовать только лакмусовой бумагой. Спиртовой раствор фенолфталеина окрашивается даже раствором гидроксидов магния.

1. **О п р е д е л е н и е SiO_2 .** Навеску в один грамм смешивают в стакане с одним граммом азотнокислого аммония и заливают 5 мл концентрированной азотной кислоты и ставят на водяную баню. Все время перемешивают.

Через 15 минут разбухшую желатиновую массу быстро заливают 50—60 мл возможно горячей воды. Хорошо перемешивают. Через пару минут фильтруют через воронку с длинной (25 см) трубкой, снабженную широкористым быстро фильтрующим фильтром. Через фильтр полезно предварительно пропустить горячую воду. Промывание осадка производят разбавленной (3:100) горячей азотной кислотой до прекращения реакции на алюминий и кальций (подпробирки фильтра обрабатывают аммиаком в избытке и щавелевокислым аммонием — не должно быть осадка). Фильтрование и промывание должно быть закончено через 8—10 минут. Еще сырой фильтр с осадком кладут в платиновый тигель конусом вверх, смачивают несколькими каплями крепкой азотной кислоты, осторожно высушивают, озоляют и прокалывают.

На эту операцию затрачивают 45—60 минут.

По охлаждении (10 минут) взвешивают.

При дробном определении SiO_2 фильтрат не последуют (параллельно), вследствие чего определение SiO_2 можно выполнить в течение $1\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{4}$ часа. Полученный таким образом кремнезем всегда загрязнен следами окиси аммония и железа. Если желают определить их количества и более точно учесть количество SiO_2 , прибегают к обработке остатка плавиковой и серной кислотой. Под конец снова прокалывают (10 минут) и взвешивают. Вся операция определения нелетучего остатка отнимает 60—70 минут.

2. **О п р е д е л е н и е MgO .** Навеска в один грамм. Сначала осаждают кремнекислоту, как выше указано. Затем, не отфильтровывая ее, в том же растворе, осаждают полутвердые окислы, фильтруют, но промывают ее только два раза. К горячему фильтрату прибавляют $2\frac{1}{2}$ г щавелевой кислоты, растворяя ее при кипячении в пробирке. Нейтрализуют крепким аммиаком до запаха (метилоранж или метилрот, прибавленный к раствору, не должен краснеть). Стакан с осадком помещают на водяную баню, часто и подолгу энергично перемешивают. Через полчаса осадок должен хорошо отсесть. Муть, висящая в жидкости над осадком, должна быть крупная, не проходящая сквозь поры фильтра.

В интересах ускорения фильтруют через два воронки². Если последние широкористые и пропускают мелкие кристаллы, первые 2—3 порции перефильтровывают несколько раз, пока фильтрат не будет прозрачным. Осадки дважды промывают горячим раствором щавелевокислого аммония. К соединенному нагретому до кипения фильтрату прибавляют 45 мл формальдегида и нагревают на водяной бане 5 минут. Теперь к раствору прибавляют несколько капель фенолфталеина и при помешивании — едкого натра (20%), пока раствор явственно не покраснеет. Теперь еще прибавляют 1—2 мл формальдегида. Если раствор обесцветился³ и аммиаком не пахнет, операцию считают законченной. В течение 10 минут нагревают на водяной бане и дают осадку отсесть. Прозрачную жидкость фильтруют. Не перенося осадка, фильтр промывают (одна раз) горячей водой, затем переносят на фильтр осадок. Последний промывают теплой водой, наливая ее по окружности на края фильтра быстро очередующими каплями. Промывают до тех пор, пока лакмусовая бумага, смоченная стекающим с кончика трубки воронки фильтратом, не перестанет синеть. Еще влажный осадок прокалывают в течение полчаса в платиновом тигле. Получают MgO ⁴. Дробное определение можно выполнить в течение $3\frac{1}{2}$ часов.

3. **О п р е д е л е н и е CaO .** Для дробного определения кальция берут навеску в 0,8—0,4 г. Удаляют кремнекислоту, как выше указано. Промывают ее 5—6 раз разбавленной (3:100) горячей азотной кислотой. К нагретому до кипения фильтрату прибавляют 2 г сегнетовой соли (растворяют в горячей воде) и один грамм щавелевой кислоты, растворяя ее в горячей воде. Теперь прибавляют крепкого аммиака до появления заметного количества кристаллов, затем несколько капель метилоранжа (метилрота). Раствор должен быть розового цвета. Стараятся получить наилучшие кристаллы⁵, пока раствор еще

¹ Если нагревают на электрической плитке или песчаной бане, то могут быть сильные толчки.

² Если осадок большой и случайно плохо фильтруется, то можно фильтровать в чаше три фильтра.

³ Если же раствор обесцветился, то снова прибавляют едкого натра до покраснения, а потом формальдегида, пока красный раствор не перестанет пахнуть аммиаком.

⁴ Осадок не должен быть коричневым (эт окиси железа). В противном случае осадок обрабатывают разбавленной (1:5) азотной кислотой, фильтруют через маленький фильтр и промывают. В фильтрате снова осаждают магний едким натром.

⁵ В кислом растворе осадок особенно хорошо выпадает в виде относительно больших кристаллов.

нистый (окрашен в розовый цвет). Крепкого аммиака прибавляют до тех пор, пока раствор не пожелтеет. Теперь отакан с осадком направляют в течение получаса на водяной бане. Часто и хорошо перемешивают¹. Фильтруют и промывают горячим однопроцентным раствором щавелевокислого аммония (5—6 раз) до удаления селитровой соли. Еще влажный осадок прокалывают на сильном огне в платиновом тигле с закрытой крышечкой в течение $\frac{3}{4}$ —1 часа. Дробное определение CaO выполняется в течение приблизительно 3 часов.

4. Определение SO_2 . Для дробного определения SO_2 берут навеску в один грамм. Удаляют SiO_2 , как выше указано. В фильтрате определяют сульфат, как описано на стр. 496.

5. Определение Al_2O_3 и Fe_2O_3 (полуторных окислов). Берут навеску в один грамм. Удаляют SiO_2 , как выше описано. К фильтрату прибавляют крепкого аммиака до запаха. Фильтруют через два фильтра и промывают один раз горячей водой. Осадки на фильтре растворяют в разбавленной азотной кислоте (один миллилитр крепкой азотной кислоты на пробирку горячей воды). Отмывают фильтры быстро чередующимися каплями горячей воды (от азотной кислоты). В фильтрате вторично осаждают полуторные окислы аммиаком в присутствии метилоранжа (метилпрота) до пожелтения раствора. Фильтруют осадок через те же два фильтра и промывают 2-процентным раствором азотнокислого аммония (до удаления кальция). Сначала сушат и озолотят один осадок (смочив предварительно фильтры несколькими каплями крепкой азотной кислоты), а потом другой. Затем оба осадка прокалывают в течение получаса, охлаждают и взвешивают.

Дробное определение полуторных окислов можно выполнить в течение $2\frac{1}{2}$ —3 часов.

УСКОРЕННЫЙ АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЯКОВ И ДОЛОМИТОВ

Предварительные замечания. Потери при прокаливании.
Определение SiO_2 , полуторных окислов CaO , MgO , SO_3 .

Предварительные замечания

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 магния².

Содержанием известняков (и доломитов) и определяется ход их анализа.

Поскольку в известняках содержится примесь глины, в них определяют те же составные части, как и в силикатах, т. е. кремнекислоту, полуторные окислы, марганец, кальций, магний, сульфат, а иногда даже и щелочи (по крайней мере в сахарном производстве). За последнее время в известняках определяют еще фосфат.

Так как силикатная часть известняка не разлагается кислотами, известняки можно было бы отнести к не разложимым кислотам и силикатам, что некоторые и делают, сплавляя неразложимый остаток с содой и поташем.

¹ Чем дольше и энергичнее помешивать, тем лучшего качества выпадает осадок, тем он скорее фильтруется и промывается.

² Об образовании известняков, их видах, минералогическом составе см. статью проф. В. Н. Чирванского. Краткий геологический очерк известняков («Н. З. Г. Э. Н. сахар. пром.»), т. IV (1927), стр. 143. Там же «Химико-аналитическое исследование известняка» Н. А. Таганцева.

С другой стороны, известняки при одном прокаливании превращаются в разложимый кислотами силикат, так как углекислый кальций играет такую же роль, как и сода и поташ. Значит, применение соды и поташа для разложения глинистой составной части известняка излишне.

Таким образом, известняки и доломиты с аналитической точки зрения занимают промежуточное положение между неразложимыми и разложимыми кислотами силикатами.

Ускоренный анализ известняков связан с тем фактом, что углекислый кальций при высокой температуре разлагает силикаты (на этом основан способ Девилля). Находящийся в известняках и доломитах углекислый кальций при высокой температуре разлагает находящуюся в известняках примесь глинистых веществ.

В результате получается разложимый кислотами силикат, т. е. в данном случае вещество, подобное цементу.

В виду этого анализ известняка или доломита во многих отношениях должен быть подобным ускоренному анализу цемента и должен быть связан с теми же исходными точками зрения.

Поэтому ниже будет только кратко описан ход анализа известняков и доломитов.

Потеря при прокаливании. Навеску вещества в один грамм в платиновом тигле прокаливают в течение получаса при возможно высокой температуре, чтобы наверняка достигнуть разложения глинистой части.

По охлаждении взвешивают, определяя по разности потерю при прокаливании.

Определение SiO_2 . Для определения кремнекислоты прокаленный остаток разлагают концентрированной кислотой — соляной или азотной. Соляная надежнее растворяет полуторные окислы, но выпадающая кремнекислота не всегда обладает требуемыми качествами — быстро фильтроваться и промываться. Кроме того, в некоторых случаях определенное количество кремнекислоты переходит в раствор (что, впрочем, при массовых анализах едва ли имеет значение).

Азотная кислота выделяет лучшего качества кремнекислоту, но бывают случаи (при большом содержании кремнекислоты и полуторных окислов), когда азотная кислота не полностью растворяет полуторные окислы. Впрочем, в этих случаях можно прибавлять (по каплям) соляной кислоты, и тогда полуторные окислы растворяются полностью.

Но в этих редких случаях необходимо исследуемое вещество переносить из тигля в стакан, так как образующаяся царская водка реагирует с платиной.

Прокаленный остаток в тигле хорошо перемешивают с одним граммом измелченного азотнокислого аммония, а затем прибавляют в тигель 5 мл азотной кислоты уд. в. 1,3 или 3 мл, уд. в. 1,4 (или 3 мл уд. в. 1,19 соляной кислоты; но тогда остаток нужно смешать с хлористым аммонием). После прибавления кислоты тигель немедленно закрывают часовым стеклом. Через минуту тигель ставят на водяную баню.

Поставив стекло на край тигля в вертикальном положении, помещивают содержимое тигля до тех пор, пока спекшаяся масса азотнокислого кальция не растворится; остается только рыхлая, крупинкообразная кремневая кислота.

Теперь смывают горячей водой часовое стекло и стенки тигля, введи в тигель воды на две трети. Оставляют стоять на 3—5 минут, приготавливая в это время воронку с широкопористым фильтром.

Фильтруют, стараясь не переносить кремнекислоту из тигля на фильтр. Промывают горячим раствором (3:100) азотной кислоты, стараясь применять капельное промывание. Осадок с влажным фильтром прокалывают и взвешивают.

Определение кремнекислоты должно закончиться приблизительно через 2 часа.

Если не желают определять потерю при прокаливании и тратить нужную для этого высокую температуру, можно произвести определение SiO_2 в известняках (доломитах) иначе¹.

Навеску известняка (доломита) в 1—5 г, в зависимости от предполагаемого содержания кремнекислоты, ссыхают в стакан или чашу и, приподымая часовое стекло, обрабатывают малыми порциями концентрированной азотной кислоты, затрачивая на один грамм известняка 3 мл, на 2 г—5 мл, на 3 г—7 мл, на 4 г—9 мл, на 5 г—11 мл азотной кислоты.

После прекращения выделения пузырьков газа снимают часовое стекло и смывают с него, а также со стенок стакана или чаши приставшие капли, доводя общий объем до 25—30 мл.

Когда осадок отседет, фильтруют через маленький фильтр и промывают горячей водой, подкисленной (3:100) азотной кислотой.

Еще влажный фильтр помещают в платиновый тигель конусом вверх и осторожно прокалывают.

К прокаленному остатку прибавляют восьмикратное количество соды-поташа и сплавляют. Сплавление происходит в течение 10—15 минут. В охлажденный тигель конемпогу прибавляют крепкой азотной кислоты (уд. в. 1,4), быстро закрывая тигель после прибавления кислоты платиновой крышкой или маленьким часовым стеклом.

Азотную кислоту прибавляют из расчета 2 мл на один грамм смеси соды-поташа.

Когда бурная реакция кончится, тигель ставят на водяную баню и ожидают 10—15 минут. После этого снимают крышку, споласкивают ее горячей водой и прибавляют 5—10 мл горячего раствора желатинны. Прибавив желатинны, хорошо перемешивают, ставят тигель или стакан на баню и ожидают 5 минут.

Теперь фильтруют через небольшой широкопористый фильтр и промывают горячей водой, подкисленной (3:100) азотной кислотой.

Промытый осадок еще влажным вместе с фильтром помещают в тигель, прокалывают и взвешивают.

Описанный способ применим для случаев, когда желают определить только двуокись кремния.

Определение полоторных окислов. К фильтрату от кремнекислоты прибавляют несколько капель метилоранжа или метилропта и нейтрализуют крепким аммиаком до пожелтения раствора. Образовавшийся осадок немедленно фильтруют в измерительную колбу емкостью 150 мл и хорошо промывают 2-процентным раствором азотно-кислого аммония.

¹ Н. А. Танакеев и М. К. Бычков, «Заводская лаборатория», 1936, стр. 646.

В интересах ускорения фильтр с осадком прокаливают в том же тигле, в каком имеется взвешенная кремнекислота.

О п р е д е л е н и е к а л ь ц и я. Фильтрат в колбе охлаждают под краном водопроводной водой (на что затрачивается около 2—3 минут), доводят до черты водой, закрывают пробкой и перемешивают.

Из колбы берут пипеткой 100 мл и переносят в стакан емкостью 150—200 мл. Нагревают до начинающегося кипения и ставят на водяную баню. Отвешивают на технических весах один грамм щавелевой кислоты, растворяют (в пробирке) в минимальном количестве горячей воды и выливают в стакан при хорошем перемешивании. Раствор должен покраснеть. Кислый раствор погружают в горячую воду водяной бани и энергично мешают в течение 5 минут. Теперь небольшими порциями, а под конец каплями прибавляют концентрированный аммиак, пока раствор не пожелтеет. Полученный желтый раствор энергично помешивают не менее 15 минут.

После этого, оставив стакан на бане, готовят воронку с фильтром, подставив под воронку стакан емкостью 250—300 мл.

За это время осадок щавелевокислого кальция должен отстечь. Прозрачный раствор сливают на фильтр, осадок промывают раз декапацией, затем на фильтре посредством горячего однопроцентного раствора щавелевокислого аммония, применяя капельное фильтрование.

Осадок с влажным фильтром прокаливают в платиновом тигле освобожденном от осадка. Полученный вес окиси кальция умножают на $2\frac{1}{2}$ и выражают в процентах.

О п р е д е л е н и е о к с и с м а г н и я. Последний фильтрат нагревают почти до кипения и ставят на водяную баню. К горячему раствору прибавляют 10 мл формалина, при чем раствор краснеет (от метилоранжа), и ожидают 5 минут. Прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина и нейтрализуют едким натром до окраснения.

Теперь прибавляют едкого натра в количестве достаточном для осаждения всего магния в виде гидроксидов.

Едкий натр прибавляют из расчета 0,25 мл однонормального раствора на каждый окисдаемый процент окиси магния. Это количество вдвое превышает теоретическое количество едкого натра, принимая во внимание, что для осаждения взято 1:2,5 от навески в один грамм.

Прибавив требуемое количество едкого натра, хорошо перемешивают и ожидают около 15 минут.

В это время готовят два или три фильтра с воронками (в зависимости от количества появившегося осадка; эта оценка достигается только после некоторого опыта).

Перед фильтрованием фильтры с воронками прогревают.

Фильтруют, помещая осадок последовательно на три фильтра. Промывают капельное промывание горячей водой, пока стекающая с воронки жидкость не перестанет окрашивать лакмус в синий цвет.

Осадок еще влажным помещают в тигель и прокаливают после озоления в течение 15—20 минут при закрытом тигле.

В фарфоровом тигле прокаливают около 30 минут.

Вес осадка умножают на 2,5 и выражают в процентах.

Прокаленный осадок должен быть белого цвета. Если же он окрашен в буроватый цвет (что бывает нередко), то это указывает на присутствие марганца (Mn_2O_3), иногда алюминия и очень редко кальция.

Если желают получить точный результат, осадок в тигле обраба-

тывают несколькими каплями азотной кислоты¹ (1:4) при нагревании. Часть марганца переходит в раствор, а двуокись остается нерастворенной.

В тигель наливают аммиака до запаха и несколько капель сернистого аммония. Нагревают, разводят горячей водой до половины тигля и фильтруют через маленький фильтр в маленький стаканчик (50—100 мл). Промывают 2-процентным раствором азотнокислого аммония, содержащего несколько капель сернистого аммония.

К фильтру прибавляют 2—3 мл формалина и вновь осаждают гидроксид магния, как описано выше.

Определение кремнекислоты, полуторных оксидов, кальция и магния можно выполнить за 4 часа.

Если желают определить марганец, то в зависимости от его количества поступают двояко. Малые количества определяют колориметрически, а весовые количества — весовым методом, как при анализе силикатов.

О п р е д е л е н и е SO_3 . Процентное содержание сульфата определяется в отдельной, непрокаленной навеске, так как при прокаливании заметное количество сульфата (в присутствии полуторных оксидов) разлагается. Собственно говоря, определение известняка целесообразно начать с определения сульфата, так как это определение требует выпаривания. На содержание сульфата в известняках и доломитах нередко чувствительно реагируют производственные (например металлурги), а потому в этих случаях анализ должен внимательно относиться к определению сульфата.

С другой стороны, петрографы высказывают справедливое нарекание по поводу того, что аналитики в погоне за сульфатом находят его там, где его трудно предполагать; точнее говоря, находят во всех образцах, присылаемых разведывательными партиями. Это объясняется тем, что следы сульфатов находятся почти во всех реактивах; вводя в раствор различные реактивы (и в немалых количествах), после продолжительного, в течение суток, отстаивания находят на дне стакана тонкую пленку осадка.

Между тем тщательная проверка этих случаев с применением чистейших препаратов показывает присутствие таких количеств сульфатов, которыми даже Институт чистых реактивов пренебрегает при изготовлении чистых реактивов.

Поэтому при определении сульфатов нужно применять методику с употреблением возможно меньшего количества реактивов, испытывая их при тех же условиях на присутствие сульфатов.

Величину навески определяют в зависимости от количества сульфатов. Если при качественной реакции один грамм вещества (в 50 мл раствора) не дает заметной мути от одного грамма хлористого бария, спустя 5—15 минут, то для анализа берут больше — до 5 г.¹

Сульфат-бария обычно медленно отсаживается и проходит через фильтр, поэтому общепринятый способ заключается в том, что дают осадку отсаживаться в течение суток, что затягивает анализ, уменьшая производственную скорость.

Но определение сульфатов можно значительно ускорить, если

¹ Институт химических реактивов для испытания углекислого кальция на примесь сульфатов рекомендует брать 5 г, при чем считает препарат «чистым для анализа», если вес сульфата бария не превышает 1,2 мг, и «чистым», если вес сульфата бария не превышает 6,0 мг.

раствор вместе с взвешенным в виде мутн осадком выпарить досуха. Высушенный осадок сернистого бария труднее растворим и лучше фильтруется.

Для этого поступают так.

Навеску вещества заливают 10 мл воды и прибавляют соляной кислоты (уд. в. 1,19) по 2 мл на каждый грамм навески. Закрывают часовым стеклом и ставят на водяную баню. Когда кончится реакция, обмывают часовое стекло и стенки стакана горячей водой. Фильтруют через маленький фильтр в маленький стакан и промывают горячим раствором соляной кислоты (1:10), стараясь накопить фильтрата не более 50 мл.

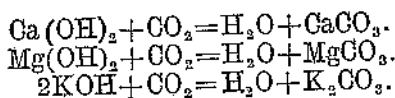
К фильтрату прибавляют один грамм хлористого бария, растворенного (в пробирке) в небольшом количестве воды. Перемешивают и ставят в отверстие водяной бани. Когда раствор выпарится досуха, остаток смачивают горячим раствором соляной кислоты (1:10), разбавляют водой до 50 мл, фильтруют через маленький фильтр и промывают (капельным путем) холодной водой.

Ход анализа целесообразно вести таким образом, что во время прокаливании известняка, для определения потери при прокаливании, растворяют навеску для определения сульфата. Когда поставлен раствор на выпаривание, продолжают вести основной анализ.

При таком ходе анализа все перечисленные выше определения можно выполнить за один рабочий день.

Что касается фосфата, то его лучше всего определить объемно-аналитическим путем в отдельной навеске, о чем см. в курсе объемного анализа.

Определение щелочных металлов. 10 г измельченного известняка прокаливают в тигле, содержимое переносят в стакан, смывают горячей водой, доводя объем последней приблизительно до 100 мл. 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 осядет осадок, фильтруют в платиновую или фарфоровую чашку, выпаривают досуха, прибавляют 10 мл воды и несколько капель насыщенного раствора павелевокислого 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, при чем $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ превращается в K_2CO_3 , а MgC_2O_4 — в MgO . Вновь получившийся сухой остаток снова обрабатывают самым небольшим количеством воды, фильтруют (и промывают) через маленький фильтр во взвешенный платиновый тигель.

¹ Прокаленная окись магния, практически не растворима в воде, углекислый магний — чувствительно растворим в воде, а потому заметное количество его переходит в фильтрат.

К фильтрату прибавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, выпаривают и прокалывают 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 (фиг. 21). Первый способ быстр, но не точен, второй при тщательном выполнении обладает большой точностью, но отнимает много времени. 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 дают надежного основания (в виду содержания в известняках органических примесей) для заключения о количестве CO_2 , служивших 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. 10 г 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.

УСКОРЕННЫЙ АНАЛИЗ РАЗЛОЖИМОГО КИСЛОТАМИ ДОМЕННОГО ШЛАКА

Ускоренный анализ разложимого кислотами доменного шлака в значительной степени сходен с анализом цемента, хотя наличие в шлаке марганца влияет на ход анализа.

Вследствие содержания марганца анализ шлака целесообразнее вести в двух навесках.

В одной навеске определяют SiO_2 и MnO . К шлаку в количестве 1 г прибавляют около 5 мл крепкой азотной кислоты. В течение приблизительно одной минуты происходит бурная реакция (окисление сульфидов). По окончании последней вещество хорошо перемешивают стеклянной палочкой и в течение нескольких минут нагревают на водяной бане. Желательно разложить шлак возможно меньшим объемом азотной кислоты, так как осаждаемая из небольшого объема кремнекислота, даже после дальнейшего разбавления, быстро осаждаясь, занимает приблизительно тот же объем, в каком она выделилась.

Для большей уверенности в полноте разложения шлака и растворения полутонких прибавляют еще 5 мл крепкой азотной кислоты, лучше предварительно нагретой до кипения. Нагревают и перемешивают в течение нескольких минут (до полного исчезновения темных точек), разбавляют до 50 мл горячей водой и дают отстоя осадку.

Осадок выпадает настолько крупнозернистым, что фильтровать можно через фильтр «белый бант» (в крайнем случае через фильтр «желтый бант»).

Фильтрация и промывание горячей водой, подкисленной азотной кислотой (1 : 100), происходит довольно быстро — в течение 15—20 минут.

Ниже приведены результаты (табл. 15) определения по описанному способу кремнекислоты в трех образцах шлака.

Таблица 15

	Ускоренный способ	По анализу заводской лаборатории	Действительное содержание
Шлак № 2054	41,23	41,70	40,96.
	41,23		
	41,23		
	41,22		
Шлак № 2057	35,40	35,50	35,21
Шлак № 2046	34,20	34,80	34,10

Действительное содержание кремнекислоты определялось путем двойного выпаривания с учетом плотного осадка.

При анализе по ускоренному способу часть кремнекислоты переходила в фильтрат, но в количестве меньшем, чем при общепринятом способе.

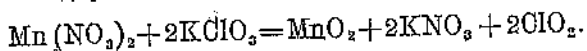
Прокаленная кремнекислота всегда содержит окислы в количестве превышающем на 0,1—0,2% количество перешедшей в раствор кремнекислоты.

В конце концов по ускоренному способу получают результаты пониженные сравнительно с результатами, которые дает общепринятый способ, но несколько повышенные сравнительно с действительным содержанием.

Все определение кремнекислоты в шлаке по ускоренному способу можно выполнять в течение 1,5—2 часов.

В фильтрате определяют марганец по Фольгарду. Если содержание MnO не превышает $1-1\frac{1}{2}\%$, то его можно определить путем колориметрического титрования персульфатным способом.

В другой навеске одновременно определяют остальные компоненты, удалив предварительно кремнекислоту и марганец. Для удаления марганца его переводят действием крепкой азотной кислоты и бертолетовой соли в двуокись марганца согласно уравнению:

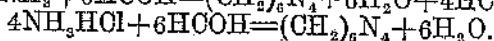
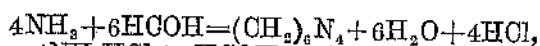


Эта реакция особенно приемлема потому, что она должна выполняться в присутствии крепкой азотной кислоты, которая применяется для разложения шлака (или известняка).

Кроме того, осаждая одновременно кремнекислоту и двуокись марганца, мы уменьшаем число фильтрований.

Как видно из уравнения, на 1 г закиси марганца требуется 3 г бертолетовой соли, следовательно, на каждый ожидаемый процент закиси марганца (при навеске в 1 г) нужно брать только 0,03 г бертолетовой соли. В действительности, для ускорения процесса окисления мы брали 0,1—0,5 г тонко измельченной бертолетовой соли.

Определение полуторных окислов, CaO и MgO . Так как магний приходится осаждать в присутствии аммиачных солей, препятствующих (частично или целиком) осаждению магния в виде гидроксидов, то перед осаждением магния прибавляют формалин, представляющий собой 35—40-процентный водный раствор формальдегида. Последний легко реагирует с аммиаком, образуя уротропин (гексаметиленetetрамин).



Как видно, после обработки формалином аммиачные соли освобождают минеральную кислоту; раствор делается сильно кислым (метилоранж краснеет).

Теперь уже можно, действуя избытком едкой щелочи, нейтрализовав свободную кислоту, осадить магний в виде гидроксидов.

Ход определения. Навеску шлама в 1 г всыпают в стаканчик емкостью 50 мл и заливают 5 мл крепкой азотной кислоты.

Когда бурная реакция, сопровождающаяся выделением бурых окислов азота, прекратится, всю массу хорошо перемешивают и еще несколько минут нагревают на водяной бане или электрической плитке. Теперь прибавляют еще 5 мл нагретой азотной кислоты, хорошо перемешивают и прибавляют понемногу бертолетовой соли, предварительно взвешенной в количестве полуграмма и измельченной в тонкий порошок.

Азотную кислоту доводят до кипения и держат в состоянии кипения около 10 минут. За это время небольшими порциями прибавляют все взятое количество бертолетовой соли. Во время нагревания над раствором появляется желтовато-зеленый газ двуокиси хлора, который, сняв часовое стекло, время от времени выдувают ртом. Прекращение образования двуокиси хлора может служить признаком прекращения реакции.

В зависимости от количества содержащегося в шлаке марганца выделявшаяся кремнекислота окрашивается от коричневого до темно-бурого, почти черного цвета.

По окончании реакции содержимое стакана обрабатывают горячей водой до объема в 50 мл, перемешивают и дают осадку отстояться.

Фильтруют через широкопористый фильтр. Если первая порция фильтрата мутится от двуокиси марганца, то ее перефильтровывают. (Если определяют только магний, то перефильтровывание излишне, так как прошедшая в фильтр двуокись марганца хорошо отсаживается вместе с полуторными окислами.)

Кремнекислоту и двуокись марганца промывают горячей водой, подкисленной азотной кислотой (1 : 100).

Фильтрат, нагретый до 60—70°, обрабатывают осторожно, в присутствии метилоранжа (метилрота), крепким аммиаком, пока розовая окраска индикатора не исчезнет. Если раствор сильно нагрет, то прибавляемый аммиак бурлит вследствие выделения газообразного аммиака.

Раствор вместе с выделившимся осадком полуторных ставят на баню или на электрическую плитку, пока осадок не свернется в хлопья.

Фильтруют через фильтр «белый» или «желтый бант» и промывают горячим двухпроцентным раствором азотнокислого аммония.

К фильтрату от полуторных прибавляют 2 г щавелевой кислоты,

растворивши их в небольшом количестве горячей воды (в пробирке). От прибавленной щавелевой кислоты раствор должен быстро покраснеть.

Чем меньше был прибавлен избыток аммиака для осаждения полуторных, тем скорее краснеет раствор от прибавленной щавелевой кислоты, тем лучше, в конечном счете, получится осадок щавелевокислого кальция.

Раствор, из которого осаждают кальций, должен быть максимально нагрет. Чем сильнее нагрет раствор, чем энергичнее помешивают в течение 3—5 минут выделившийся осадок, тем последний делается крупнозернистее. Нужно добиваться возможно полного осаждения осадка из кислого раствора, признаком чего служит быстрота отсаживания осадка, покрывающего тонким плотным слоем дно стакана.

Теперь раствор нейтрализуют крепким аммиаком, прибавляя его по каплям и энергично помешивая.

Когда розовое окрашивание метилоранжа перейдет в желтое, прекращают прибавление аммиака и продолжают энергично помешивать в течение пяти минут. При выполнении указанных приемов осадок щавелевокислого кальция отсаживается через 15—20 минут в виде хорошо выраженных кристаллических зерен, не проходящих даже через широкопористый фильтр.

Решающее значение на этом участке анализа представляет возможно полное выделение оксалата кальция из кислого и притом весьма горячего раствора. Признаком правильно проведенной операции служит внешний вид осадка, который в основной массе должен покрывать дно тонким, плотным слоем, а висящие в растворе зерна осадка должны быть достаточно крупными. Только при наличии такого признака можно переходить к нейтрализации аммиаком.

Осадок оксалата кальция фильтруют через быстро фильтрующий фильтр («белый» или «желтый бант»); промывают горячим однопроцентным раствором щавелевокислого аммония.

Фильтрование и промывание происходят весьма быстро — в течение 10—15 минут.

Фильтрат от щавелевокислого кальция нагревают до кипения и прибавляют к нему 25 мл формалина. Вследствие наступления кислой реакции метилоранж окрашивает раствор в красный цвет.

Кислый раствор нейтрализуют, прибавив 2—3 капли раствора фенолфталеина, сначала крепким раствором едкого натра (чтобы не слишком увеличивать объем раствора). При этом можно наблюдать следующую картину. Сначала исчезает красная окраска метилоранжа, но розовая окраска от фенолфталеина еще не появляется. Так продолжается, пока величина P_n раствора меняется от 4,5 до 8. При $P_n = 8,3—8,4$ появляется розовая окраска от фенолфталеина. На этом моменте нейтрализации прибавление крепкого раствора едкого натра прекращают и прибавляют теперь однонормального раствора едкого натра из расчета — 1 мл едкого натра на каждый ожидаемый процент окиси магния (при навеске в 1 г).

Перемешав раствор, дают ему стоять около 10 минут на водяной бане или электрической плитке.

Фильтрование производят через фильтр «белый» или «желтый бант». В зависимости от величины осадка налаживают две или три воронки с фильтрами, прогревая их горячей водой (перед фильтрованием).

Так как щелочный раствор затрудняет фильтрование, а желати-

нозный осадок закупоривает поры фильтра, то целесообразно поступить таким образом.

После 3—4 наполнений фильтра раствором с осадком, когда жидкость начнет медленно проходить через фильтр, прекращают фильтрование. Горячей водой смывают осадок со стенок фильтра к устью воронки и вымывают из фильтра щелочный раствор.

Теперь продолжают фильтрование, которое происходит значительно быстрее.

Так поступают несколько раз.

Промывают горячей водой до тех пор, пока стекающая с конца воронки жидкость не перестанет окрашивать лакмусовой бумаги в синий цвет.

Фильтрование и промывание нужно так регулировать, чтобы оно продолжалось не более получаса.

Промытый осадок вместе с фильтром (или с фильтрами, если фильтрование производилось через 2—3 фильтра), еще влажным, помещают в тигель (фарфоровый или, лучше, платиновый), озоляют и прокалывают на сильном огне около 20—30 минут.

Если осадок имеет темный или серый цвет, то это служит признаком загрязнения его Mn_2O_4 . Значит, отделение марганца предшествующими операциями было неполно.

Для получения более точного результата навеску в тигле растворяют в 1 мл азотной кислоты, разбавленной 4—5 объемами воды. После нагревания, в течение нескольких минут, фильтруют через маленький фильтр в небольшой стаканчик и промывают горячей водой. Фильтрат нейтрализуют в присутствии метилоранжа аммиаком, а затем прибавляют сернистого аммония, всемерно избегая избытка.

Так как в формалине содержится небольшое количество железа, которое сопряженно осаждается вместе с гидроксидом магния, то от действия сернистого аммония обычно выпадает осадок черного цвета. В присутствии сернистого железа сернистый марганец хорошо (при нагревании) отсаживается, хорошо фильтруется и промывается (горячей водой).

Осадок сернистого железа и марганца (со следами гидроксидов алюминия) фильтруют через маленький фильтр и промывают горячей водой.

К фильтрату прибавляют одну-две капли фенолфталеина, 2 мл формалина и еще раз осаждают гидроксид магния едким натром.

Промытый и прокаленный осадок теперь должен иметь белый цвет.

В нижеприведенной таблице указаны (в %) результаты определения окиси магния в нескольких образцах шлаков и известняков.

	Неочи- щенный	Очи- щенный	Примечание
Шлак № 2057	4,40	0,90	0,72 — Заводская лаборатория
Известняк	2,67	2,40	2,60 — Лаборатория строительных материалов, Киев
Шлак № 2046	6,00	6,40	5,90 — Заводская лаборатория
Известняк	12,70	12,00	12,20 — Лаборатория КХТИ.

По описанному способу определение окиси магния отнимает от $4\frac{1}{4}$ до $5\frac{1}{2}$ часов.

Дробное ориентировочное определение окиси магния формальдегидным методом. Вышеописанный способ определения окиси магния, основанный на

последовательном выделении компонентов плака, применим с выгодой в тех случаях, когда хотят попутно определять ту или другую составную часть (например кремнекислоту или окись кальция).

Если же имеют в виду определение, притом ориентировочное, только окиси магния, то хронометраж может быть значительно сокращен, если применить дробное определение, основанное на однократном осаждении одновременно всех составных частей плака (известняка) и осаждении, по формальдегидному методу, в фильтрате гидроокиси магния.

Принцип метода основан на том, что после осаждения кремнекислоты и двуокиси марганца, не фильтруя их, осаждают полуторные, а затем осаждают содой, не фильтруя осадка, кальций в виде углекислого кальция.

Интересно отметить, что смесь всех осадков отсаживается необычайно быстро, в течение нескольких минут, весьма хорошо фильтруется и промывается.

Количество аммиачных солей, образующихся в растворе, оказывается вполне достаточным, чтобы гидроокись магния не осаждалась от соды.

Так как после обработки содой раствор делается сильно аммиачным, то чувствительное количество алюминия и кремнекислоты переходит в раствор и осаждается (сопряженно) с гидроокисью магния.

Так как углекислый кальций сравнительно хорошо растворим в воде ($L_p = 8,4 \cdot 10^{-3}$), особенно в аммиачных солях, то, несмотря на большой избыток соды, который берется для осаждения, чувствительное количество кальция может перейти в раствор.

Хотя щавелевокислый кальций труднее растворим в воде и аммиачных солях, однако применение щавелевокислого аммония вместо соды для осаждения кальция в аммиачной среде менее желательно, так как осадок щавелевокислого кальция медленно отсаживается, плохо фильтруется и промывается; осаждение же щавелевой кислотой с дальнейшей нейтрализацией аммиаком в данном случае недопустимо.

Осадок окиси магния во всех случаях был белого цвета.

Результаты всегда получаются повышенные. Увеличение может дойти до процента и более, если содержание окиси магния достигает десяти процентов.

При малом содержании окиси магния повышение выражается одной, двумя десятими. Иначе говоря, повышение процентного содержания до некоторой степени пропорционально количеству окиси магния.

Если взять чистую окись кальция, прибавить к ней все компоненты плака, кроме окиси магния, то при осаждении едкой щелочью в присутствии формалина, осадка гидроокиси магния не получается.

Значит, примеси осаждаются не сами по себе, а только сопряженно.

В качестве примесей, наиболее заметных, найдены окись алюминия и двуокись кремния. Поскольку они в разбавленной азотной кислоте практически не растворимы, то очищение окиси магния лучше производить, обрабатывая прокаленный и взвешенный осадок разбавленной азотной кислотой, беря ее 1 мл и разбавляя 5 мл воды. Разбавленную азотную кислоту наливают в тигель и нагревают несколько минут. Фильтруют через маленький фильтр и промывают горячей водой.

Нерастворившиеся крупицы выбрасывают из тигля, смывая их водой.

К кислому фильтрату, предварительно нейтрализовав его, прибавляют рассчитанный избыток едкого натра (1 мл нормального раствора едкого натра на каждый ожидаемый процент окиси магния, при навеске вещества в 1 г).

Ход анализа по описанному способу будет такой.

Навеску шлама (известняка) в 1 г, в стаканчике емкостью 150 мл, заливают 5 мл концентрированной азотной кислоты. Когда бурная реакция пройдет, хорошо перемешивают, прибавляют еще около 5 мл горячей азотной кислоты и доводят до легкого кипения. К легко кипящей жидкости, мало-по-малу, прибавляют около полутрамма бертолетовой соли. Кипятят 10 минут. При очень большом количестве (больше 10% окиси марганца) кипятят 20 минут.

Прибавляют теперь, в присутствии метилоранжа, концентрированного аммиака до посветления раствора.

После этого наливают в стакан горячей воды до 100 мл. Отвешивают на технических весах около 2 г соды и растворяют в 50 мл горячей воды. Быстро чередующимися каплями горячего раствора соды осаждают углекислый кальций. Энергично и непрерывно перемешивают. Осадок весьма быстро осаживается. Фильтруют через фильтр «белый» или «желтый бант» и несколько раз промывают осадок горячей водой. Фильтрат нагревают до кипения и приливают 12—15 мл формалина. Помешивают. Раствор краснеет от метилоранжа. Прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и нейтрализуют крепким раствором едкого натра до слабо-розового окрашивания. Теперь прибавляют однонормальный раствор едкого натра, рассчитывая 1 мл на каждый ожидаемый процент окиси магния.

В зависимости от объема осадка фильтруют через один или несколько фильтров и промывают горячей водой до прекращения щелочной на лакмус реакции. Осадок (на одном или нескольких фильтрах) еще влажным кладут в тигель, осторожно высушивают и прокаливают.

Все определение окиси магния по этому способу продолжается 1½—2 часа, при чем фильтрат, из которого осаждают гидроксид магния, получают через 40—45 минут. Результаты имеют ориентировочный характер.

Для очищения прокаленного осадка в тигель наливают около 5 мл воды и 1 мл крепкой азотной кислоты. Нагревают в течение нескольких минут. Фильтруют в небольшой стаканчик через маленький фильтр и промывают горячей водой.

К фильтрату прибавляют каплю раствора фенолфталеина и нейтрализуют едким натром до покраснения раствора. Теперь прибавляют рассчитанное количество едкого натра, перемешивают и в течение нескольких минут дают отсечь. Фильтруют и промывают до прекращения на лакмус щелочной реакции. Осадок прокаливают в том же тигле, вымыв из него водой все нерастворившиеся крупинки.

Очищение осадка отнимает не больше одного часа. Следовательно, вместе с очищением осадка определение окиси магния отнимает 2½—3 часа.

Ряд образцов шлама, проанализированных по описанному способу, дал результаты (в %), сопоставленные в нижеприводимой табличке (стр. 227).

По описанному способу удавалось проделать три параллельных определения за четыре часа и четыре параллельных определения за пять часов.

	Неочи- щенный,	Очи- щенный	Примечания
Известняк	0,30	—	0,20 — Лаборатория строитель- ных материалов, Киев
Известняк	4,00	—	0,88 — Лаборатория строитель- ных материалов, Киев
Шлак № 2057	4,25	4,00	0,72 — Заводская лаборатория
Шлак № 2058	4,80	4,30	1,20 — Лаборатория КХТИ
Шлак № 2046	7,00	{ 6,06 5,95 }	5,90 — Заводская лаборатория
Шлак из домы № 6	{ 2,40 2,20 }	{ 4,86 4,74 }	1,90 — Лаборатория КХТИ
Известняк № 11	8,5	7,74	— —
Известняк № 9	12,64	—	— —

КОЛОРИМЕТРИЯ И НЕФЕЛОМЕТРИЯ

(Колориметрическое и нефелометрическое титрование)

Общие положения. Техника колориметрического и нефелометрического определения. Примеры колориметрических и нефелометрических определений.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Колориметрия ставит своей задачей определение процентного содержания исследуемого вещества (с неизвестной концентрацией) путем сравнения его окраски, вызванной прибавлением какого-нибудь реактива, с окраской, какую дает после обработки таким же реактивом то же вещество (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 раствор 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 раствор 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 раствор 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 Веера: 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 Веера можно формулировать 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:

$$C_1 \cdot h_1 = C_2 \cdot h_2.$$

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:

$$C_1 = C_2 \cdot \frac{h_2}{h_1}.$$

Но закон Веера применим к колориметрическому исследованию только в том случае, когда оба раствора приготовлены практически при одинаковых условиях, 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 открываются 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 концентрация (следовательно, и сравниваемые величины столбов) отличались между собой не больше как 1:2.

Проще и легче всего вести колориметрирование, если концентрация (значит и окраски) совершенно практически равны.

Для этой цели испытываемый раствор (в определенном объеме) в цилиндре окрашивается подходящим реактивом. Интенсивность окраски раствора будет, очевидно, пропорциональна концентрации исследуемого вещества.

¹ Если, например, исследуемый на титан раствор чуть-чуть окрашен в буроватый цвет от органических веществ, то при большой толщине наблюдаемого слоя бурная 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.

В другом сосуде, в том же объеме раствора, содержащего окрашивающий реактив, путем титрования, т. е. прибавления из бюретки раствора известной концентрации, достигают той же интенсивности окраски. Раз окраска одинакова, значит, одинакова и концентрация.

А так как нам известно количество реактива (а он представляет то самое вещество, какое находится в испытуемом растворе), прибавленного из бюретки, то тем самым мы узнаем количество вещества в испытуемом растворе. Этим решается задача.

Такой способ колориметрирования можно назвать колориметрическим титрованием¹.

Для колориметрического титрования необходимо знать верхний и нижний пределы, т. е. пределы, когда невозможно колориметрировать или вследствие большой густоты окраски (верхний предел) или вследствие необычайной слабости трудно подмечаемой окраски (нижний предел).

Приходится устанавливать optimum концентраций, при которых окраски более или менее легко сравнимы.

На интенсивность окраски влияют присутствующие в растворе электролиты. Поэтому при колориметрировании нужно вводить в стандартный раствор те же электролиты, какие имеются в испытуемом растворе.

В тех случаях, когда нельзя получить окрашенных растворов, стараются заменять их мутными растворами, чтобы по степени помутнения судить о концентрации находящегося в растворе электролита.

Муть представляет не что иное, как осадок, характеризующийся настолько малой величиной зерна, что осадок долгое время не осаждается, т. е. долгое время находится в тех точках раствора, в которых он оказался после перемешивания. Благодаря этому получается равномерно распределенная по всему раствору муть, а это дает возможность и в стандартном растворе получить муть такой же интенсивности. Зная, какое количество осадителя нам пришлось затратить, чтобы получить муть данной интенсивности, мы можем тем самым определить концентрацию испытуемого раствора.

Такое определение концентрации электролита в испытуемом растворе посредством муты называют нефелометрией (νεφέλη—нефели—облако, туман). Ее можно производить как в особых приборах так и путем титрования. Ниже будут описаны приемы нефелометрического титрования.

Если в весовом анализе стремятся получить осадок, обладающий возможно большей величиной зерна и быстро сажающийся, то в нефелометрии, наоборот, наилучшим считается осадок с минимальной величиной зерна, возможно дольше висающий в растворе.

Поскольку мы определяем концентрацию по интенсивности светорассеяния от отдельных частиц осадка, то необходимым условием для точной нефелометрии является постоянство объема частиц осадка при различных концентрациях.

Но постоянство степени дисперсности в коллоидных системах наблюдается, как исключение. Поэтому выгоднее нефелометрировать по способу, основанному на получении одинаковых концентраций,

¹ Н. А. Тананаев, «Заводская лаборатория (1933), № 8.

что как раз имеет место в нефелометрическом титровании (не говоря о простоте, доступности и дешевизне аппаратуры при этом способе).

Нефелометрическое титрование требует выполнения ряда условий. Прежде всего здесь, как и в колориметрическом титровании, приходится говорить о верхнем и нижнем пределах, т. е. о пределах, когда нефелометрирование невозможно или вследствие большой густоты муты (верхний предел), или вследствие необычайной слабости, разбавленности муты (нижний предел). Приходится устанавливать optimum концентраций, при которых муты легко сравнивать.

Почти во всех случаях характер муты зависит от порядка прибавления, от концентрации осадителя.

Присутствующие в растворе электролиты и температура раствора сильно влияют на характер частиц осадка. Поэтому при нефелометрировании (как и при колориметрировании) нужно всемерно заботиться о том, чтобы осаждение в испытуемом и стандартном растворах производилось при совершенно одинаковых условиях.

Поэтому в стандартные растворы вводят те электролиты, какие имеются в испытуемом растворе.

Иногда в растворы вводятся электролиты, способствующие получению наилучшего для нефелометрирования осадка. Так, при нефелометрировании кальция в раствор вводят соль магния.

Весьма часто, несмотря на все предосторожности, частицы муты получаются настолько крупными, что быстро опускаются на дно, и работающий не успевает сравнить интенсивности помутнения испытуемого и стандартного растворов. В таких случаях в раствор вводят стабилизатор, который в такой степени затрудняет коагуляцию и в такой степени замедляет скорость осаждения, что муть висит целыми часами и даже днями. Прекрасными стабилизаторами оказались крахмал, желатин, гуммиарабик.

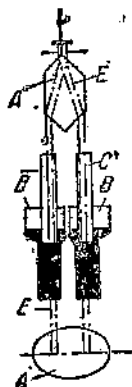
Колориметрическое и нефелометрическое титрование отличаются необычайной простотой и легкой освоением; но точность, достигаемая ими, при определении больших (близких к 100%) количеств веществ невелика, а именно 5—10% относительных. Поэтому они могут служить для экспрессных, ориентировочных определений. Но при определении малых количеств (около 1% и меньше) описанные способы, как показал опыт, дают результаты точнее, чем весовой анализ, ибо последний весьма проблематичен, когда приходится осаждать и взвешивать миллиграммы или десятые миллиграмма вещества.

ТЕХНИКА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО И НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

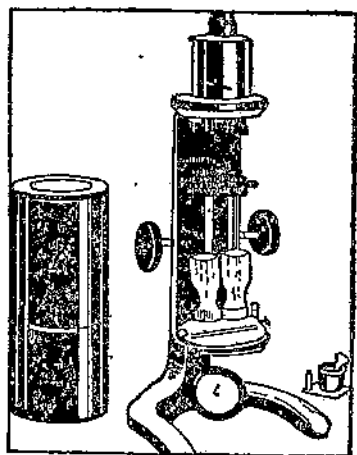
Техника колориметрического определения выполняется двумя способами. По первому способу одинаковой окраски достигают изменением соотношения между высотой столбов наблюдаемых растворов, следовательно, при разной высоте столбов, оставляя концентрацию стандартного раствора неизменной. Для работы по этому способу наилучшим прибором служит колориметр Дюбоско. Схематически устройство колориметра и ход лучей в нем изображены на прилагаемом рисунке (фиг. 25).

Здесь А — зеркало, В — два одинаковых сосуда, в которых

находится окрашенная жидкость (заштрихована), *C* — два одинаковых цилиндра, ограниченных пластинками, которые находятся в строго параллельных плоскостях, *D* — стеклянная призма, *E* — лучи света, которые, отражаясь от зеркала, проходят через жидкость в сосудах *B*, потом через цилиндры *C*, затем сближаются призмой *D* таким образом, что лучи из правого сосуда попадают в левую



Фиг. 25.



Фиг. 26. Колориметр Дюбоско.

половину окуляра (в виде полукруга), а из левого сосуда — в правую половину окуляра (в виде другого полукруга).

В собранном виде колориметр Дюбоско представлен на фиг. 26. 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 ориенти-

руют колориметр по отношению к источнику света так, чтобы получилось совершенно равномерно окрашенное поле зрения. Для этого пользуются рассеянным дневным светом или, что лучше, электрической лампой (со специальной установкой), которая имеется при колориметре.

Пользуясь зубчаткой, поднимают доотказа 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, налив в него другую сравниваемую жидкость. Надевают кожух. В сосуд попадает только свет, отражаемый зеркалом. Теперь при помощи зубчаток опускают цилиндры в жидкости и фиксируют их на таком расстоянии от дна сосудов, чтобы два различно окрашенных полукруга слились в один совершенно одинаково окрашенный круг. Это означает, что величины столбов обеих окрашенных жидкостей подобраны так, 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, чтобы 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

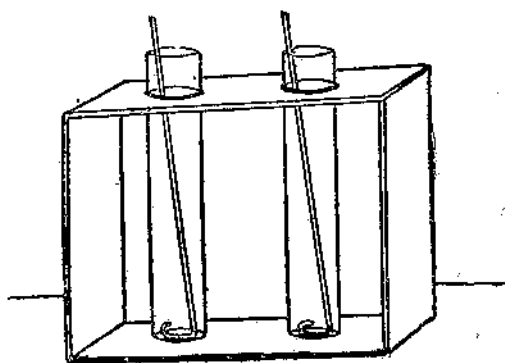
оказалась равной h_1 , а в другом сосуде для стандартного раствора с известной концентрацией C_2 высота столба оказалась равной h_2 , то неизвестная концентрация C_1 находится по формуле Беера: $C_1 = C_2 \frac{h_2}{h_1}$.

Найдя концентрацию, узнаем содержание искомого вещества во всем объеме, следовательно, и в навеске; это дает возможность определить процентное содержание.

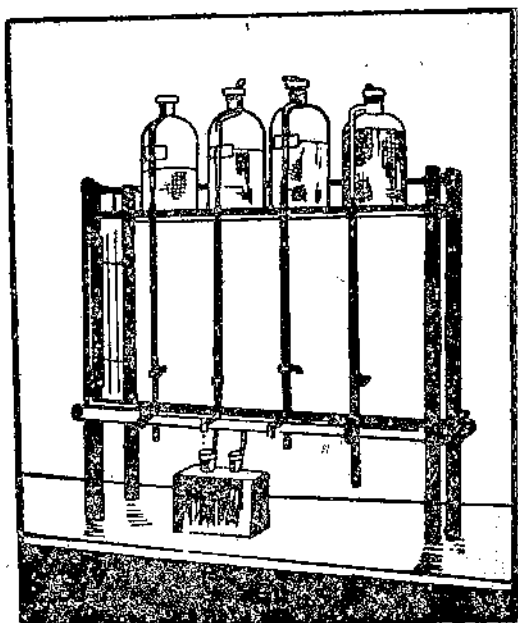
Аналогичные приборы существуют и для нефелометрирования.

По другому способу, представляющему собой колориметрическое и нефелометрическое титрование, одинаковой окраски достигают при равной величине столбов растворов. Изменяют только концентрацию стандартного раствора таким образом, чтобы сравнять его окраску (или муть) с окраской (мутью) 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 (фиг. 27 и 28).

Длиной пробирки должны быть 25—30 см, а диаметром — 2,5—3 см. В одну из пробирок наливают почти доверху определенный объем испытуемого раствора, окрашенного (замутненного) 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



Фиг. 27. Цилиндры для колориметрического и нефелометрического титрования.



Фиг. 28. Этажерка для стандартных растворов, применяемых при колориметрическом и нефелометрическом титровании.

пробирке. Теперь в другую пробирку прибавляют по каплям из микропробирки стандартного раствора до тех пор, пока при помешивании не получится окраска, совершенно одинаковая с окраской раствора первой пробирки.

Перемешивание производят стеклянной палочкой (подымая и опускаемая ее), конец которой согнут в спираль.

Окраски (муты) в пробирках наблюдают сбоку, против белого фона.

Зная объем стандартного раствора, затраченного для получения нужной окраски (муты) 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 (муты) пропорциональна концентрации.

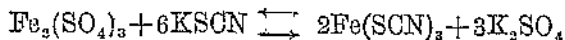
Примеры колориметрических определений

Определение железа, титана, марганца (персульфатный и бромометрический способы); определение окиси алюминия в алюминии

Определение железа

Для колориметрического определения железа сначала готовят стандартный раствор. Для этого отвешивают такое количество железных квасцов, чтобы получились (после растворения в литре) раствор, содержащий 0,0001 г в одном миллилитре. Точное содержание Fe_2O_3 в одном миллилитре устанавливают весовым путем. Навеску квасцов растворяют в литре 10-процентной серной кислоты, к которой предварительно прибавлено KNaCO_3 . Для этого в литровую колбу насыпают 50 г KNaCO_3 и приливают 10-процентной 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 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Если к последнему прибавить достаточное количество серноокислой щелочи, то его окраска побледнеет. Это объясняется тем, что реакция



обратима, т. е. избыток серноокислой щелочи сдвигает равновесие справа налево, что связано с понижением цветности раствора.

Приготовив стандартный раствор, приступают к определению железа в исследуемом веществе. Для этого отвешивают один грамм каолина (вообще силиката) и сплавляют с пятикратным количеством KNaCO_3 . Сплавленную массу обрабатывают 50 мл горячей воды, пока не растворится избыток KNaCO_3 , а основная масса не сделается рыхлой. Теперь понемногу прибавляют 10 мл крепкой серной кислоты. После перемешивания получается совершенно прозрачный раствор.

Последний сливают (или смывают) в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят водой до черты и перемешивают.

Для определения железа по первому способу в пробирку наливают 50 мл испытуемого раствора; в другую пробирку наливают 10-процентной серной кислоты, к которой предварительно прибавлено KNaCO_3 (с расчетом 50 г на литр). Затем в обе пробирки наливают по 5 мл 10-процентного раствора роданистого калия (или аммония) и тщательно перемешивают. Жидкость в обеих пробирках должна быть на одинаковом уровне. Во вторую пробирку из микроюретки приливают каплями стандартного раствора квасцов до тех пор, пока после перемешивания окраска в обеих пробирках не сделается одинаковой. Умножая концентрацию стандартного раствора на затраченный объем, получают количество окиси железа в 50 мл, а умножая еще на два, узнают количество окиси железа в 100 мл, т. е. во всей навеске. Исходя отсюда вычисляют процентное содержание окиси железа в масле.

Для определения железа по второму способу наливают в левый сосуд колориметра 25 мл исследуемого раствора и 5 мл 10-процентного раствора роданистого калия (или аммония). В правый сосуд наливают 25 мл стандартного раствора, к также 5 мл раствора роданида. Перемешав, передвигают при помощи зубчатки цилиндры, пока не получат равномерно окрашенное поле зрения. Определив таким образом n_1 и n_2 , по формуле Беера находят содержание окиси железа в одном миллилитре, а отсюда и во всей навеске.

Можно для определения железа и титана взять солянокислый раствор (из колбы в 250 мл), 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 миллилитре. Для этого удобнее 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. Промыв и прокалив ее, можно узнать точное содержание TiO_2 в одном миллилитре и, таким образом, стандартизовать раствор. Конечно, навеска для стандартного раствора должна быть растворена в 10-процентной 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 10-процентной серной кислотой, к которой предварительно прибавлено KNaCO_3 (из расчета 50 г на литр).

Можно исходить из TiO_2 , предварительно сплавив его с пятикратным количеством KNaCO_3 , а затем растворив в 10-процентной серной кислоте.

Приготовив стандартный раствор, приступают к колориметрическому определению титана.

Для определения по второму способу берут 50 мл раствора из той колбы, из которой брали раствор для определения железа, наливают

в одну из пробирок и прибавляют 0,5 мл перекиси водорода. Раствор окрашивается в желтый цвет (вследствие окисления четырехвалентного титана в шестивалентный, раствор которого окрашен в желтый цвет). В другую пробирку наливают 50 мл 10-процентной серной кислоты, в которой предварительно прибавлено KNaCO_3 (из расчета 50 г на литр) и 0,5 мл 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 сравняется с окраской другой пробирки.

Умножив концентрацию стандартного раствора на число затраченных миллилитров, получим количество TiO_2 в 50 мл исследуемого раствора: умножив еще на два, узнаем, сколько TiO_2 в 100 мл, следовательно, во всей взятой навеске.

Для определения по второму способу наливают в левый сосуд колориметра 25 мл исследуемого раствора и 0,5 мл перекиси водорода, а в правый сосуд 25 мл стандартного раствора и также 0,5 мл перекиси водорода. Теперь определяют h_1 и h_2 и вычисляют по формуле Беера концентрацию TiO_2 в исследуемом растворе, а отсюда — ж во всей навеске.

Исследования показали, что титан довольно точно можно определить и в сернокислой среде¹.

После отделения кремниевой кислоты и определения окиси железа из мерной колбы отбирают 50 мл фильтрата, вливают в один цилиндр, а во второй дают 50 мл стандартного² раствора и такое же количество хлорного железа, которое содержится в испытуемом растворе (прибавляют столько миллилитров FeCl_3 , сколько пошло на определение Fe_2O_3 в 50 мл этого же силиката), прибавляют 5—10 капель 30-процентного раствора пергидроля (в зависимости от получаемой окраски). Чем сильнее окраска, тем больше надо давать окислителя. После этого разбавляют дистиллированной водой и титруют раствором хлористого титана³ цилиндр со стандартным раствором до получения окраски, одинаковой с окраской первого цилиндра. На основании затраченного количества хлористого титана можно определять количество окиси титана в исследуемом растворе.

Если необходимо определить только TiO_2 , то навеску силиката (0,2 г) сплавляют с 2—3 г соды-поташа, обрабатывают горячей водой в стакане емкостью 250 мл и, дав постоять на электрической плитке 5—10 минут, прибавляют к раствору 10 мл концентрированной соляной кислоты, при чем нерастворившиеся комочки сплава переходят в раствор. Дальнейшие операции проводят, как описано выше для полного химического анализа.

¹ Р. Б. Ангеницкая и М. И. Зайцева, К методологии контроля фарфоро-фаянсового производства, Киев, 1935, стр. 19.

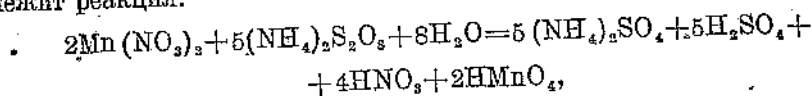
² Т. е. раствора, содержащего те же вещества в тех же количествах, как и испытуемый раствор.

³ Хлористый титан готовят так. Берут навеску титан-лимоннокислого натра с таким расчетом, чтобы в одном миллилитре содержалось 0,001 г TiO_2 . Растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 40 мл концентрированной соляной кислоты.

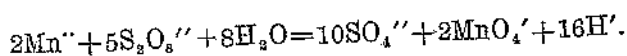
Можно исходить из любого соединения титана, сплавив его с содой-поташем, а потом растворив в соляной кислоте. Титр устанавливают весовым путем, осаждавая титан едким натром.

Колориметрическое определение марганца

1. Персульфатный способ. В основе определения лежит реакция:



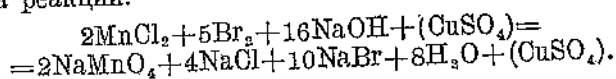
или



Реакция идет в присутствии азотнокислого серебра, как катализатора. Для реакции необходимо приготовить раствор азотнокислого серебра, содержащего 2 г в литре воды, и 0,01N раствор перманганата.

Для производства определения требуется, чтобы испытуемым раствором был азотнокислый, которого берут от 10 до 50 мл, прибавляют к нему 10—20 мл концентрированной азотной кислоты и 20—30 мл раствора азотнокислого серебра. Ставят на водяную баню. Через несколько минут раствор окрашивается в цвет перманганата. Когда будет получено максимальное окрашивание, раствор выливают в цилиндр и после охлаждения разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. В другой цилиндр наливают около 100 мл воды и прибавляют из бюретки перманганата до тех пор, пока окраски не сравняются.

2. Бромометрический способ¹. Данный способ основан на реакции:



Медный купорос играет роль катализатора.

Необходимые растворы:

- 1) Двунормальный раствор медного купороса.
- 2) 0,1N раствор перманганата, титр которого устанавливают по щавелевой кислоте.
- 3) Щелочной раствор брома: 10 г брома растворяют в 115 мл воды и прибавляют к воде, содержащей бром, 25 г 20-процентного едкого натра.

Верхний предел — 11 мг, а нижний — 0,044 мг в 100 мл раствора.

Описанный ниже способ колориметрического определения марганца применим в присутствии любых катионов и анионов.

Ход определения. Из микробюретки наливают в пробирку емкостью 15—20 мл один миллилитр исследуемого раствора, добавляют к нему 4—5 мл воды, 1—2 капли раствора медного купороса, по каплям раствора едкого натра до появления бурых хлопьев осадка и 10—15 капель бромного раствора и все нагревают до кипения. Когда осядет окись меди (для лучшего ее осаждения пробирку ставят в стакан с горячей водой), раствор декантируют в один из цилиндров. Осадок растворяют в 2—3 каплях крепкой соляной кислоты, добавляют 4—5 мл воды, раствор кипятят до удаления хлора и снова окисляют бромным раствором, только без добавления медного купороса. Если раствор снова окрасится, то его сливают в тот же цилиндр, а осадок снова так же обрабатывают, пока не получится после окисле-

¹ А. М. Шаповаленко. Не опубликовано.

ния бесцветный раствор. Теперь в цилиндр наливают воды 100 мл и перемешивают. Во второй цилиндр наливают почти 100 мл воды и из микробюретки прибавляют титрованный раствор перманганата до тех пор, пока окраски не сравняются в обоих цилиндрах.

Зная объем раствора перманганата, затраченного на получение нужной окраски, и концентрацию перманганата, вычисляют содержание марганца в исследуемом растворе.

Колориметрическое определение марганца можно произвести в присутствии кремневой кислоты (в отдельной навеске).

Для этого измельченную навеску силиката 0,2—0,3 г сплавляют с шестикратным количеством соды-поташа. Полученный сплав обрабатывают горячей водой, содержимое тигля переносят в стакан, ставят на кипящую водяную баню, размягчают палочкой плава. После обработки плава горячей водой объем жидкости должен быть около 150—200 мл.

Стакан с размельченным плавом снимают с бани, охлаждают холодной водой, покрывают стакан часовым стеклом и через носик вливают тонкой струей, медленно, не перемешивая раствора, 10 мл концентрированной серной кислоты. Получив прозрачный раствор, перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой и переносят в мерную колбу на 200 мл, доводят до метки дестиллированной водой. Затем пипеткой отбирают 50 мл раствора, переносят в стакан емкостью 200 мл, прибавляют один миллилитр 5-процентного раствора азотнокислого серебра, доводят до кипения, малыми порциями прибавляют один грамм персульфата аммония и кипятят до устойчивой розово-фиолетовой окраски (приблизительно 2—3 минуты). Затем раствор снимают с сетки, охлаждают в струе холодной воды и переносят в один цилиндр колориметра. В другой цилиндр колориметра наливают такой же объем стандартного раствора; в котором должно содержаться приблизительно столько солей азотнокислого серебра, персульфата аммония и серной кислоты, сколько содержится в испытуемом растворе.

В цилиндр со стандартным раствором прибавляют из микробюретки по каплям 0,01N раствора перманганата до тех пор, пока сравниваемые окраски станут одинаковыми. Количество MnO вычисляют по формуле

$$C = \frac{V \cdot T \cdot 100 a}{p} \%,$$

где C — процентное содержание марганца;

V — объем затраченного на титрование перманганата;

T — количество MnO в 1 мл перманганата;

a — часть объема, взятая для колориметрирования;

p — навеска силиката.

Один миллилитр 0,01N раствора перманганата отвечает 0,1418 миллиграмма MnO .

Содержание большого количества железа влияет на оттопок окраски перманганата, которая мешает колориметрированию и порой дает несколько различные оттенки, что колориметрирование становится невозможным. Оттенок, получаемый от содержания железа в испытуемом растворе, перед окислением марганца обесцвечивают фосфорной кислотой (15—25 капель), при чем присутствие фосфорной

кислоты в растворе не отражается на количественном определении марганца.

Колориметрическое определение марганца можно производить и при общем ходе анализа силиката. Для этого берут 50 мл испытуемого солянокислого раствора, выпаривают досуха на водяной бане в фарфоровой чашке. К сухому остатку прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты, нагревают на сетке до появления белых паров серной кислоты. Охлаждают, растворяют в теплой воде. Если осадок сразу не растворится, то раствор подогревают на водяной бане, затем фильтруют и приступают к колориметрированию, как указано в технике определения марганца из отдельной навески.

Хронометраж. Навеска силиката — 10 минут; сплавление — 20—25 минут; обработка плава горячей водой и размельчение плава — 30 минут; разложение серной кислотой и охлаждение 15—20 минут; окисление персульфатом аммония — 15—20 минут; охлаждение и колориметрирование — 20 минут. Всего 2 часа.

Определение окиси алюминия в алюминии¹

Необходимые реактивы:

- 1) пятнадцатипроцентный раствор винной кислоты;
- 2) пятипроцентный раствор азотнокислой ртути; (3 г окиси ртути нагревают с 5 мл крепкой азотной кислоты до растворения и доводят объем водой до 100 мл);
- 3) безводная сода или углекислый калий-натрий;
- 4) соляная кислота 1 : 4;
- 5) водный 0,05 проц. раствор сульфонатриевой соли ализарина;
- 6) стандартный раствор алюминия, один миллилитр которого отвечает 0,01 мл окиси алюминия (0,186 г химически чистых алюминиевых квасцов растворяют в колбе на 2 л в воде, прибавляют один миллилитр крепкой соляной кислоты и доводят водой до черты);
- 7) разбавленный четырехпроцентный раствор аммиака;
- 8) насыщенный раствор хлористого натрия;
- 9) фтористоводородная кислота;
- 10) концентрированная соляная кислота.

Ход определения. К одному грамму алюминиевых стружек в стакане емкостью около 300 мл прибавляют 70 мл 15-процентного раствора виннокислой кислоты, 2 мл 5-процентного раствора азотнокислой ртути, закрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения алюминия. Раствор фильтруют и промывают горячей водой до отрицательной реакции на алюминий с ализарином. (Выделяющуюся калию ртути выбрасывают во избежание ошибки в случае, если она частично состоит из амальгамы алюминия.)

Фильтр с остатком сжигают в платиновом тигле, прибавляют 0,5 г безводной соды, сплавляют 10—15 минут, сплав выщелачивают горячей водой и фильтруют в колбу на 100 мл, промывая горячей водой. К фильтру прибавляют соляной кислоты (1 : 4) до слабокислой реакции (проба на лакмус), раствор охлаждают под краем, доводят дистиллированной водой до черты, взбалтывают и наполняют им бюретку.

В колориметрические цилиндры наливают по 5 мл раствора суль-

¹ Н. А. Тананаев, А. М. Шаповаленко и М. Х. Починок. Сборник научно-исследовательских работ Киевского промышленного института, 1937, стр. 125.

фосфатной соли алizarина, потом по 3—5 мл насыщенного раствора хлористого натрия и по 5 капель аммиака. Растворы окрашиваются в сине-фиолетовый цвет.

Оба раствора немного разбавляют водой и в один из цилиндров прибавляют 5 мл стандартного раствора алюминия. При этом цвет раствора переходит в красный. В другой цилиндр приливают из бюретки, при помешивании, испытуемый раствор до одинаковой окраски.

Процент Al_2O_3 вычисляют по формуле:

$$C_{Al_2O_3} = \frac{0,5}{A} \%,$$

где A — количество миллилитров исследуемого раствора, взятого из бюретки до одинаковой окраски.

Хронометраж — около 2 часов.

Если желают определить окись алюминия весовым путем (для проверки), тогда к фильтрату после выпечивания сплава прибавляют 2—3 мл крепкой соляной кислоты, подогревают до 65° и осаждают алюминий аммиаком, прибавляя его небольшой избыток, кипятят 2—3 минуты, фильтруют и промывают горячей водой.

Фильтрат с осадком мокрым сжигают в платиновом тигле и прокаливают. К остатку в тигле прибавляют 1—2 капли крепкой серной кислоты, один миллилитр воды, один миллилитр чистой фтористоводородной кислоты, выпаривают на водяной бане почти досуха, потом на песчаной бане прокаливают до постоянного веса и взвешивают. Полученный вес, умноженный на 100, дает процент Al_2O_3 в алюминии.

Обработка плавиковой кислотой имеет целью удаление осажденной вместе с гидроксидом алюминия кремневой кислоты. При такой обработке вся кремнекислота количественно удаляется в виде SiF_4 , и после сильного прокаливания остается только Al_2O_3 .

В. П. Охотин и Н. Н. Зубарева многочисленными анализами подтвердили целесообразность и удобство применения колориметрического определения окиси алюминия в металлическом алюминии¹.

Примеры нефелометрических определений

Определение кальция, хлора, магния, магния в известняке (доломите) определение кальция, магния и сульфата в силикатах.

Нефелометрическое титрование кальций-иона

В качестве реактива на кальций при нефелометрическом титровании наилучшим оказался щавелевокислый аммоний.

Для достижения меньшей погрешности при сравнении, очевидно, целесообразнее получать осадки возможно мелкие, что позволяет глазу легче различать степень интенсивности муты и делать осадок способным дольше держаться во взвешенном состоянии. Последнее

¹ «Заводская лаборатория» (1933) № 6, стр. 18—19. Почти без изменения приведем нашу инструкцию, взятую в лаборатории кабельного завода В. П. Охотин и Н. Н. Зубарева, очевидно, по рассеянности позабыли сослаться на авторов этой инструкции.

может быть достигнуто при помощи стабилизаторов, например желатин, крахмала, гуммиарабика и некоторых других.

Растворы для нефелометрирования применяют следующие: 1) осадитель — насыщенный раствор щавелевокислого аммония (10—15 мл); 2) стандартный раствор — азотнокислый кальций; 3) аммиак 10% 2—5 мл; 4) желатина — 0,1% 1—2 мл; 5) крахмал 1% 2—3 мл.

Порядок приливания растворов следующий. К щавелевокислому аммонiu в цилиндры приливают стабилизатор, растворы разбавляют водой до 50 мл, перемешивают и потом в один цилиндр приливают испытуемый раствор, а в другой цилиндр — стандартный до тех пор, пока муть в обоих цилиндрах не становилась почти одинаковой по интенсивности. После этого растворы доливались водой до одинаковых объемов и, наконец, испытуемый раствор дотитровывают окончательно.

Оказалось, что в наименьшей степени способствует дисперсности щавелевокислого кальция аммиак; при его применении осадок держится взвешенным в растворе около часа. Желатина и крахмал удерживают в растворе осадок кальция в течение суток. Гуммиарабик, хотя также удерживает осадок в растворе в течение нескольких часов, но зато дает муть со щавелевокислым аммонием. Наилучшим стабилизатором является желатина в присутствии аммиака. Большое число опытов показало, что желатина + аммиак удерживают кальций во взвешенном состоянии в течение нескольких суток, и что при небольших концентрациях получается осадок, который в течение одних суток совсем не оседает на дно и стенки сосуда. При выяснении условий осаждения оказалось, что достаточно мелкую муть щавелевокислого кальция, не оседающую в течение нескольких часов (что вполне приемлемо для нефелометрирования), можно получить и в отсутствие стабилизатора, если осаждение вести из весьма разбавленных растворов, при медленном их прилипании (по каплям) и при помешивании¹.

На полное выделение осадка в отсутствие стабилизатора требуется 2 минуты и 10—15 минут — в присутствии желатин. Поэтому целесообразнее работать без стабилизаторов.

Одинаковые количества соли кальция при одинаковых концентрациях, но осажденные с различной скоростью приливания раствора, дают качественно различные осадки; 1) при быстром прилипании — осадок более крупнокристаллический, который, в зависимости от концентрации, уже при выпадении может начать оседать; 2) при медленном прилипании раствора по каплям и при помешивании выпадает мелкий осадок, который начинает оседать только через 3 часа.

Перемешивание для образования равномерно-мелких кристаллов имеет очень большое значение. Щавелевокислый кальций, осажденный без перемешивания, начинает садиться на дно значительно раньше, чем осадок, полученный при перемешивании, хотя на полное оседание и требуются почти одинаковые промежутки времени. Из этого можно заключать, что без перемешивания получаются кристаллики неодинаковых размеров.

При установлении нижнего и верхнего пределов концентрации получаемого щавелевокислого кальция найдено, что заметить разницу

¹ Концы пипетки и бюретки должны быть оттянуты, чтобы капли как стандартного, так и испытуемого растворов были возможно меньше.

в изменении интенсивности муты при изменении концентрации до 5% в цилиндре диаметром 3—3 1/2 см можно, если кальция не более 0,00041 г и не менее 0,00002 г в одном миллилитре.

Определение одного и того же количества кальция, произведенное со стандартными растворами различной концентрации, дает следующие результаты (табл. 16 и 17)¹.

Таблица 16

Нормальность стандартных растворов	0,1N	0,01N	0,005N	0,002N	0,001N
Взято кальция (в г)	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016
Средняя сериальная ошибка (в %)	— 2,3	— 0,7	+ 0,46	+ 0,5	+ 0,6
Процент ошибки в крайних колебаниях серии	{ — 15,2 + 12,7	{ — 8,8 + 5,0	{ — 4,1 + 4,3	{ — 2,5 + 4,6	{ — 5,9 + 6,2

Таблица 17

№ по пор.	Нормальность стандартных растворов	Окончательное разведение до объема (в мл)	Взято кальция (в г)	Средн. сериальные данные из 10 определений			Процент ошибки в крайних колебаниях серии
				Получено кальция (в г)	Получено кальция (в %)	Ошибка (в %)	
1	0,002	100	0,0008	0,00081	101,2	+ 1,2	{ — 5,6 + 7,3
2	0,002	100	0,0006	0,000603	100,6	+ 0,6	{ — 4,1 + 6,8
3	0,002	100	0,0080	0,00790	99,2	— 0,8	{ — 5,7 + 4,0
4	0,002	100	0,0016	0,001608	100,5	+ 0,5	{ — 2,5 + 4,5
5	0,002	100	0,0032	0,00317	99,4	— 0,6	{ — 6,1 + 8,2
6	0,002	100	0,0160	0,01628	101,8	+ 1,8	{ + 7,2 — 8,0

Оптимальной концентрацией стандартного раствора является 0,002N. При употреблении 0,01N растворов нужно пользоваться микробюреткой, при 0,001 растворах — обыкновенной бюреткой.

¹) Процент ошибок в таблицах — относительный.

При установлении оптимального количества кальция в испытуемом растворе, а также определении точности нефелометрического титрования получены результаты, помещенные в табл. 16 и 17.

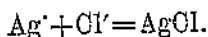
Оптимальной концентрацией мутн щавелевокислого кальция при рассматривании слоя раствора толщиной $3-3\frac{1}{2}$ см является 0,000016 г кальция в одном миллилитре, дающая при 0,002N стандартном растворе наиболее точные результаты.

Хронометраж нефелометрического титрования определил продолжительность одного определения равным 15—20 минутам при наличии готовых растворов.

Количество осадителя влияет на выпадение осадка; большой избыток щавелевокислого аммония растворяет осадок, но не понижает точности определения вследствие одинаковых условий в обоих сравниваемых цилиндрах.

Нефелометрическое титрование хлор-иона¹

Определение хлор-иона нефелометрическим титрованием при помощи раствора азотнокислого серебра основывается на следующей реакции:



Оно производится в азотнокислой или серпнокислой среде.

Получаемый при этом аморфный, мелко раздробленный (в виде мутн) осадок AgCl сравнивают с мутью, действуя на него азотнокислым серебром.

На основании этого делались попытки определять хлор-ион как примесь² в некоторых солях.

Для этого берут ряд пробирок с различным содержанием стандартного раствора хлорида (шкала стандартов), получают в них муть хлористого серебра в испытуемом растворе (в одинаковом со стандартном объеме) и сравнивают интенсивность мутн со стандартной шкалой.

При каждом определении нужно иметь шкалу стандартов, что создает большие затруднения; поэтому проще вести определение по методу нефелометрического титрования.

Метод заключается в следующем: берут определенную навеску хлорида (NaCl, KCl и др.), растворяют в определенном объеме и производят определение хлора в аликвотной части. Получаемая при нефелометрическом титровании муть хлористого серебра очень быстро коагулирует, что мешает получению точных результатов.

Для того чтобы затормозить процесс коагуляции, перед титрованием прибавляют в цилиндры со стандартным и испытуемым растворами коллоидный раствор желатины в качестве стабилизатора (защитный коллоид).

Для этой цели можно также применять раствор крахмала и гуммиарабика. Преимущество прибавления защитного коллоида заключается еще в том, что получаемая муть хлористого серебра на свету не так быстро разлагается.

¹ Г. Т. Михальчишин, «Заводская лаборатория», 1933, № 8, стр. 41.

² А. Фрост, Сборник работ института Ч. Х. Р., № 206, 35, Merck Prüfung der chem. Reagenzien auf Reinheit; П. Н. Булыгин, Полевой количественный химический гидролиз: анализ пробирочно-капельным методом. Ленхимсектор ГНТИ; Ленинград, 1934, стр. 131.

Защитное действие коллоида настолько сильно, что при кипячении муть хлористого серебра не коагулирует и лишь спустя несколько часов наступает частичная коагуляция.

Раствор желатины прибавляют в оба цилиндра в строго одинаковом количестве для того, чтобы получить одну и ту же степень муты, при одинаковом количестве хлора (мут слабее там, где больше желатины, — при одинаковом количестве хлора).

Кислая среда, в которой производится определение хлора, не тормозит защитного действия желатины. Относительные количества кислоты при нефелометрии могут колебаться в довольно широких пределах.

Для большей уверенности в титровании нужно найти верхний¹ и нижний² пределы чувствительности нефелометрического титрования, между которыми и лежит концентрация стандартного раствора. Были определены следующие пределы чувствительности в азотнокислой среде и в присутствии стабилизатора (желатины): а) верхний предел чувствительности $5,3 \cdot 10^{-3}$ г хлора и б) нижний предел чувствительности $10 \cdot 10^{-5}$ г хлора при конечном разбавлении раствора до 50 мл.

Оптимальная чувствительность при этом будет:

$$\frac{5,3 \cdot 10^{-3} + 10 \cdot 10^{-5}}{2} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ г хлора,}$$

а в одном миллилитре (когда общий объем 50 мл) $5,4 \cdot 10^{-6}$ г хлора в растворе, подвергающемся нефелометрическому титрованию.

Стандартный раствор должен быть хотя бы в 5 раз крепче указанного раствора, так как мы им производим титрование уже имеющейся жидкости.

Умножив среднее число, например для NaCl — $2,7 \cdot 10^{-3}$ г, на 5, получим приблизительно 0,01N раствор, которого должно пойти при титровании 3—8 мл на конечный объем в 50 мл.

Можно и не придерживаться этого принципа, а готовить стандартные растворы других концентраций.

1) Стандартный раствор хлористого натрия (точно 0,1N) готовится из химически чистого препарата. Можно готовить стандарт и других концентраций. Для приготовления одного литра стандартного раствора берут хлористый натрий в количестве 5,8457 г. Для получения 0,01N раствора приготовленный раствор разбавляют в 10 раз.

2) 0,1N раствор (приблизительно) азотнокислого серебра. Берут на один литр 16,988 г азотнокислого серебра.

3) 0,1-проц. раствор желатины готовится в количестве 100 мл (с запасом не больше чем на 2—3 дня).

4) Азотная кислота уд. в. 1,23, разбавленная (1:2).

5) Ящикек (деревянный или из картона) для нефелометрического титрования с двумя широкими отверстиями в верхней части. Внутри оклеен черной бумагой.

6) Два одинаковых цилиндра, около 30 см вышины и 2,5—3 см в диаметре.

7) Две стеклянные мешалки со спирально изогнутыми концами.

8) Микробюретка (если производить титрование 0,1N раствором) или обыкновенные бюретки (если производить титрование 0,01N раствором стандарта).

¹ Если концентрация хлор-иона в данном объеме больше, — определять нельзя.

² Если концентрация хлор-иона в данном объеме меньше, — определять нельзя.

9) Испытуемый раствор на хлор-ион. Готовят приблизительно 0,01 N (0,3 — 0,4 мг хлора в одном миллилитре), которого берут для титрования в нем хлора от 3 до 8 мл.

Ход определения. Берут 3—8 мл приготовленного испытуемого раствора, наливают в цилиндр для нефелометрического титрования, прибавляют 20—30 мл воды, 4—5 мл азотной кислоты (1:2) и 2 мл раствора желатины, затем доливают воды до 50 мл (если это нужно). Потом при помешивании прибавляют по каплям (из бюретки) 0,1N раствора азотнокислого серебра в количестве 1—1½ мл (избыток). Параллельно в другом таком же цилиндре проделывают то же самое, но вместо испытуемого раствора берут стандартный раствор хлорида, которым производят медленно, по каплям, титрование до получения такой же мутн, как в испытуемом растворе (после титрования нужно выравнять объемы растворов в обоих цилиндрах).

Определение можно производить также следующим путем. Берут в каждый цилиндр 4—5 мл HNO_3 , 2 мл раствора желатины и 1—1½ мл раствора азотнокислого серебра, доливают водой до 50 мл (или немного меньше). После этого в один цилиндр медленно при помешивании прибавляют из бюретки определенный объем (3—8 мл) испытуемого раствора. Во втором цилиндре производят титрование стандартным раствором хлорида до получения такой же мутн, как и в испытуемом растворе (объемы в цилиндрах тоже нужно выравнять¹).

Прodelав 2—3 определения и взяв среднее, находят количество хлора в испытуемом растворе.

Вычисление производят согласно следующей формуле:

$$\text{Cl} = \frac{V \cdot T \cdot V_2 \cdot 100}{V_1 \cdot P} \%,$$

где V —объем стандартного раствора, ушедшего на титрование; T —титр стандартного раствора; V_1 —объем испытуемого раствора, взятого для нефелометрического титрования; V_2 —объем, в котором растворена навеска; P —навеска испытуемой соли².

Результаты нефелометрического определения хлора в NaCl приведены в табл. 18

Таблица 18

№ опытов	Взято хлора (в г)	Найдено хлора (в г)	Найдено хлора (в %)	Ошибка (в %)
1	0,003546	0,003540	98,98	—1,02
2	0,003546	0,003723	104,70	+4,07
3	0,003546	0,003546	100,00	—
4	0,004773	0,004773	100,00	—
5	0,004063	0,004028	96,60	—3,40
6	0,004063	0,000992	93,30	—6,70

¹ Если работать на чистых солях хлоридов, то получаются одинаковые результаты в обоих случаях.

² Все применяемые реактивы должны быть проверены на отсутствие хлора; в случае же его присутствия — необходимо ввести соответствующую поправку.

№ опытов	Взято хлора (в г)	Найдено хлора (в г)	Найдено хлора (в %)	Ошибка (в %)
1	0,00308	0,00305	99,20	—0,80
2	0,00308	0,00290	94,10	—5,90
3	0,00308	0,00313	101,30	+1,40
4	0,00308	0,00298	96,40	—3,60
5	0,00308	0,00289	93,80	—6,20

Как показывают практические данные, нефелометрическим титрованием можно производить определение хлора в чистых солях (хлоридах) с точностью от + 4% до — 6%.

Хронометраж определений в сухих солях и растворах от 10 до 30 минут.

Нефелометрическое титрование магний-иона¹

Нефелометрический способ определения магния заключается в следующем.

Магний осаждают кислым фосфатом натрия в виде двойной фосфорно-аммониевомагниево-соли. Сравнивая количество взвешенного в воде осадка $Mg(NH_4)PO_4$, выделенного из испытуемого раствора, можно определить количество магния в испытуемом растворе.

Нефелометрические определения производились в рассеянном свете без особой оптической установки.

Магний осаждают в двух одинаковых стеклянных цилиндрах диаметром 2,5 см, длиной 25 см, с метками, нанесенными на высоте, соответствующей 50 мл и 80 мл. Перемешивание осадков производят двумя стеклянными палочками длиной 28 см с закрученными в спираль концами.

Было изучено влияние на характер осадка различных стабилизаторов, как, например, желатин, гуминарабика, крахмального клейстера, способствующих выпадению мелкокристаллического осадка и поддерживающих осадок во взвешенном состоянии. Оказалось, что если осаждение фосфорно-аммониевомагниево-соли вести в присутствии хлористого аммония, то лучше всего влияет на характер осадка прибавление 0,5-проц. раствора крахмала. Если же осаждение вести без хлористого аммония, то прибавления указанных веществ вовсе не требуется, так как осадок и без того выпадает мелкокристаллический и долго держится во взвешенном состоянии.

Рядом опытов установлено, что для осаждения магния достаточно брать 10 мл 0,2N раствора Na_2HPO_4 и 10 мл аммиака (1 : 9). Избыток реактивов на характер осадка не влияет. Осаждение нужно произ-

¹ Е. В. Васильева, «Заводская лаборатория», 1933, № 8, стр. 10.

вводить, приливая раствор магния к реактивам по каплям при энергичном и равномерном перемешивании стеклянной мешалкой. Реактивы должны быть предварительно разбавлены водой. При таком способе осаждения осадок выпадает быстро, кристаллы получаются мелкие, равномерно распределенные по цилиндру и вскоре оседающие. Осадок держится во взвешенном состоянии около двух часов.

В качестве стандарта применяют раствор соли магния определенной концентрации. Для того чтобы выяснить вопрос о концентрации стандартного раствора определяют верхний и нижний пределы концентрации, внутри которых можно установить шкалу легко различимых мутей. Между этими пределами и будет лежать концентрация стандартного раствора.

За нижний предел нужно считать 10 мл 0,001N раствора магния (разбавление до 80 мл), т. е. $1,52 \cdot 10^{-6}$ г металлического Mg в одном миллилитре.

Верхний предел, т. е. наибольшая концентрация магния, поддающаяся нефелометрированию, равен 10 мл 0,02N раствора (разбавление до 80 мл), т. е. $3,057 \cdot 10^{-4}$ г Mg в одном миллилитре.

Итак, концентрация стандартного раствора должна находиться в пределах концентраций между 0,2N раствором и 0,001N раствором магния. Попытка работать со стандартным раствором 0,1N окончилась неудачей, так как образующиеся осадки быстро оседают.

Наименьший процент ошибки получается при работе с 0,005N стандартным раствором магния. Муть при этом получается трудноотличимая от аморфной и удобная для наблюдения.

Для приготовления стандартного 0,005N раствора магния берут навеску $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ около 0,6162 г (что соответствует 0,06979 г металлического Mg) на один литр воды.

Если препарат MgSO_4 не химически чистый, то количество магния в нем определяется предварительно весовым путем. Для приготовления стандартного раствора можно также брать азотнокислый магний, но для этого готовится приблизительно 0,1N раствор (т. е. около 12,82 г Mg (NO_3)₂ на один литр). После определения в нем количества магния, берут 50 мл этого раствора в колбу на один литр и разбавляют водой до метки. Таким образом получается 0,005N раствор. Количество магния в 0,1N растворе определяют путем выпаривания 25 мл раствора во взвешенном тигле досуха, прокаливания сухого остатка и взвешивания. Вес сухого остатка перечисляется на металлический магний.

Ход нефелометрического определения магния в чистых солях следующий. Навеску испытуемого вещества берут с таким расчетом, чтобы в одном литре раствора содержалось около 0,06 г металлического магния (т. е. приблизительно 0,005N раствор). В оба цилиндра для нефелометрирования приливается по 10 мл 0,2N раствора фосфата натрия и по 10 мл аммиака (1:9). Объем в обоих цилиндрах доводится водой до метки 50 мл. В один из цилиндров приливают из пипетки по каплям, при постоянном перемешивании, 10 мл испытуемого раствора и объем доводят водой до 80 мл. В другой цилиндр приливают из бюретки по каплям, при помешивании, стандартный раствор до тех пор, пока интенсивность муты не сравняется с мутью в цилиндре с испытуемым раствором. Приливание стандартного раствора (титрование) вначале производят в цилиндрах, стоящих в штативе; когда же титрование приближается к концу, цилиндры вынимают

время от времени из штатива и рассматривают против света. Наблюдаемые осадки должны находиться между источником света и глазом наблюдателя так, чтобы наблюдатель смотрел на свет сквозь мутную среду. Ощущение одинаковой силы света указывает на одинаковое содержание магния в сравниваемых растворах. Перед концом титрования объем доводят до 80 мл.

Если испытуемый раствор окажется намного крепче, чем было рассчитано, то его разбавляют водой или же берут меньшее количество его.

Нефелометрическое определение магния занимает 15—20 минут. Погрешность при нефелометрических определениях лежит в пределах 0—12%. Нефелометрическое титрование можно производить спустя несколько часов после осаждения магния. Осадки при этом получаются совершенно одинаковые, и погрешность при определении магния не увеличивается, поэтому, если делать массовые определения магния, то удобнее производить титрование испытуемым раствором. Тогда осадок, полученный от стандартного раствора, может служить для ряда определений.

Чтобы сравнить нефелометрический способ определения магния с весовым способом, были приготовлены 0,1N, 0,01N и 0,005N растворы сульфата магния и в них определено количество магния весовым способом и нефелометрическим. Для определения брался один и тот же 100-проц. препарат сульфата магния Кальбаума.

Результаты определения приведены в табл. 20.

Таблица 20

Сравнение нефелометрического способа с весовым

№	Нормального раствора Mg	Весовой способ				Нефелометрический способ		
		Взято Mg (в г)	Найдено Mg (в г)	Найдено Mg (в %)	Разница по сравнению с истинным содержанием Mg (в %)	Найдено Mg (в %)	Разница по сравнению с весовым (в %)	Разница по сравнению с истинным содержанием Mg
1	0,1	0,12458	0,12455	99,97	— 0,03	—	—	—
2	0,01	0,01245	0,01139	93,74	— 6,26	98,33	+4,59	—4,67
3	0,005	0,00607	0,00547	90,11	— 9,89	2,66	+2,55	—7,34

Как видно из таблицы, весовой способ определения магния в 0,01N и 0,05N растворах дает пониженные результаты. Объясняется это главным образом способностью фосфорио-аммониево-магниево-й соли давать пересыщенные растворы. Для полного выделения этого соединения из раствора необходим значительный промежуток времени. Несмотря на то, что осадки отфильтровывались спустя 20 часов по-

сле осаждения, выделение их из растворов все же было неполное. При этом, чем меньшие количества магния брались для определения, тем более пониженные получались результаты. После отфильтровывания осадка $Mg(NH_4)PO_4$ (0,01N и 0,005N растворы), в фильтрах продолжали выпадать кристаллики $Mg(NH_4)PO_4$ на вторые и даже на третьи сутки.

Если сравнивать нефелометрический способ определения магния с весовым, то можно сказать, что для определения малых количеств магния нефелометрический способ не уступает весовому.

Присутствие электролитов при нефелометрических определениях допустимо лишь до определенных пределов. Так, например, нефелометрическое определение магния можно производить в присутствии хлористого натрия, если его концентрация не превышает 10 мл 0,1N раствора, присутствие же других электролитов допустимо при больших концентрациях, а именно до 40 мл 0,1N растворов. Пределы немного расширяются, если при осаждениях вместо 10 мл разбавленного аммиака брать в оба цилиндра 10 мл концентрированного аммиака и, кроме того, прибавлять по 10 мл крепкого раствора хлористого аммония. Осадки при этом выпадают хотя и крупнокристаллические, но они равномерно распределяются по цилиндру и сравнительно долго держатся во взвешенном состоянии. При таком способе осаждения можно вести определение в присутствии больших количеств посторонних солей.

Так, присутствие 40 мл 0,1N раствора хлористого натрия при вышеописанных условиях не влияет на характер осадка и лишь 50 мл этой соли мешают определению. Погрешность при таком способе осаждения не увеличивается.

Возможно и дробное нефелометрическое определение магния, находящегося в растворе в присутствии других (любых) катионов.

Для этого магний отделяют предварительно от всех остальных катионов посредством особого реактива, который готовят, прибавляя к насыщенному раствору красной кровяной соли кристаллического (хорошо измельченного) щавелевокислого аммония до насыщения и концентрированного аммиака около 6% по объему.

Осадок всех мешающих определению магния катионов отфильтровывают, а в фильтрате определяют магний.

Дробное нефелометрическое определение магния на примере известняка (доломита)¹

Рекомендуемая нами дробная реакция на магний заключается в следующем: все мешающие реакции поны выделяют содой в присутствии значительного количества хлористого аммония, а магний отыскивают в фильтрате в виде фосфорнокислого магния-аммония. При достаточном количестве хлористого аммония магний не осаждается ни на холоду, ни при нагревании.

Ва-, Са-, Al-, Cr-, Fe-, Pb-, Hg-, Cd-, Bi-, Sb- и Sn-ионы осаждаются вполне в виде карбонатов, гидратов оксидов и основных солей. Полному осаждению гидратов оксидов хрома и алюминия способствует при нагревании хлористый аммоний. Двухвалентное железо и марганец осаждаются при окислении, которое, в случае не-

¹ Н. А. Танаев и П. С. Савченко, «Ж. Пр. Х.», 1930, 270.

больших количеств этих металлов, происходит за счет кислорода воздуха при взбалтывании растворов. Никель и кобальт также осаждаются более полно при окислении. Окисление можно производить перекисью натрия или перекисью водорода.

Вследствие большой склонности давать комплексные аммиачные соединения Ni, Co, Cu, Ag и Zn вполне не осаждаются, однако это реакции не вредит, так как их фосфорнокислые соли в аммиаке растворимы.

Открытие магния ведут следующим образом: к 2—3 мл испытываемого раствора приливают 1—1½ мл крепкого (2N) хлористого аммония, небольшой избыток соды (1N), немного перекиси водорода или перекиси натрия и подогревают до кипения. Дают осадку отстояться и горячим фильтруют. К фильтрату прибавляют несколько капель крепкого аммиака, фосфорнокислого натрия и сильно взбалтывают. В присутствии магния образуется мелкокристаллический осадок, в случае малых концентраций, и хлопьевидный, потом перекристаллизовывающийся, при больших концентрациях магния. Описанную реакцию можно использовать для нефелометрического титрования. Определение производят в простых цилиндрах с плоским дном, высотой около 25 см, в диаметре около 2,5 см. В оба цилиндра прибавляют необходимые реактивы, потом в один приливают испытываемый раствор, а в другой из бюретки — стандартный. По числу упавших миллилитров стандартного раствора вычисляют количество анализируемого вещества.

В данном случае, в отличие от весового определения, магний приходится осаждать в щелочной среде. Это удобно как в смысле технического проведения реакции, так и в отношении характера осадка — образуется слабо кристаллическая муть, удобная для нефелометрирования. Прибавление небольшого количества желатинны способствует удержанию мути во взвешенном состоянии.

Наиболее подходящим при этом является раствор с содержанием 0,1 мг MgO в одном миллилитре. Возможны, конечно, отклонения в сторону увеличения или уменьшения этой концентрации в 2—3 раза. Однако при больших концентрациях получаются густые, трудно сравнимые осадки, при малых — появления осадка приходится долго ждать. Лучше всего готовить стандартный раствор с содержанием 0,1 мг MgO в одном миллилитре, чтобы один миллилитр его соответствовал ровно 1% Mg, при навеске доломита 0,2500 г, растворяя ее в колбе на 250 мл и беря на определение 10 мл.

Для стандартного раствора берут 3,0567 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ на 500 мл. Беря отсюда 25 мл и разводя до 250 мл, получают каждый раз нужный рабочий стандартный раствор, т. е. раствор, один миллилитр которого соответствовал 1% MgO.

Ход определения. Навеску доломита в 0,25 г переносят через воронку в мерную колбу на 250 мл, вносят туда же около 3 г хлористого аммония, омывают воронку небольшим количеством воды, вливают в колбу около одного миллилитра (20 капель) концентрированной соляной кислоты и подогревают до растворения вещества. Бросив в колбу кусочек лакмусовой бумажки, нейтрализуют раствор крепким аммиаком до посинения индикатора, а потом прибавляют еще несколько капель аммиака. Теперь раствор разбавляют водой до 150—200 мл, подогревают почти до кипения и, сняв с огня, прибавляют по каплям и при помешивании 20 мл (около пробирки)

1N раствора соды. Раствор с осадком некоторое время взбалтывают, по охлаждении доводят до черты, дают осадку отстояться и производят нефелометрическое определение. В случае больших количеств марганца или закисного железа, после прибавления соды прибавляют еще немного перекиси водорода или перекиси натрия.

В каждый цилиндр нефелометра приливают 5 мл 2N NH_4Cl , 5 мл 0,5N Na_2HPO_4 , 2—3 мл крепкого аммиака, 2—3 мл раствора желатин (0,25 г желатин на 100 мл воды). Отбирают пипеткой 10 мл испытуемого прозрачного раствора (не фильтруя) и вливают при помешивании в один цилиндр, а в другой цилиндр вливают из бюретки стандартный раствор до появления мутн, одинаковой с испытуемым раствором. Число последних миллилитров стандартного раствора прямо укажет процентное содержание MgO . Цилиндры рассматривают против света, вынув их из коробки.

В случае малого процентного содержания магния берут 20—30 и больше миллилитров испытуемого раствора; тогда процентное содержание находят, разделив полученное число миллилитров стандартного раствора на два, три и т. д.

Условия образования осадка в обоих цилиндрах должны быть, по возможности, одинаковые, поэтому нежелательно, чтобы концентрация испытуемого и стандартного раствора отличалась больше чем вдвое.

С этой целью первое колориметрическое титрование производят ориентировочно и, в случае надобности, стандартный раствор соответственно разводят.

Определение в известняках ведут в общем так же, как и в доломитах, с той только разницей, что осаждение MgNH_4PO_4 производится в концентрированных растворах. В оба цилиндра приливают около 20 мл насыщенного раствора Na_2HPO_4 , 2—3 мл 2N хлористого аммония и в один цилиндр приливают 10 мл испытуемого раствора, а в другой — стандартный раствор. В дальнейшем, после образования мутн, оба раствора разбавляют до 50—60 мл.

Стандартный раствор для известняков мы брали концентрации в десять раз меньшей, чем для доломитов, а навеску вещества вдвое большую (0,5 г), поэтому процентное содержание MgO в нашем случае определяется так.

Процент $\text{MgO} = \frac{V}{2 \cdot 10}$, где V — число миллилитров стандартного раствора.

Будет ли данная порода типа известняка или доломита, определяют на основании качественной дробной реакции.

При всех нефелометрических определениях нужно иметь в виду, что на основании интенсивности мутн можно судить о концентрации растворов только в том случае, если степень дисперсности систем совершенно одинакова, т. е. объемы частиц в обоих растворах равны.

С этой целью нужно идентифицировать условия образования твердой фазы в обоих растворах, что мы имели в виду при всех опытах. Однако иногда в нефелометре получаются неправильные показания, и в этом случае, очевидно, сказывается малейшее различие в условиях образования осадка. Чтобы избежать крупных ошибок, нефелометрическое титрование производят 2—3 раза и берут среднее из двух более или менее сходящихся показаний.

Нефелометрическое определение магния в известняках (доломитах) можно выполнить в течение одного часа.

Нефелометрическое определение ионов кальция, сульфата и магния в силикатах¹

1. Определение кальция. Фильтрат, после отделения кремневой кислоты, собирают в мерную колбу на 250 мл. В 50 мл фильтрата осаждают аммиаком гидраты окисей железа и алюминия. Фильтруют, промывают, а в фильтрате кальций нефелометрируют следующим образом.

Фильтрат концентрируют до объема 80—100 мл, выливают в один из цилиндров нефелометра. Затем прибавляют 10 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония, 2—3 капли концентрированного аммиака и 0,2 мл стандартного раствора хлористого кальция (из бюретки). После интенсивного перемешивания в цилиндре появляется тонкая муть щавелевокислого кальция. Во второй цилиндр нефелометра прибавляют такое же количество щавелевокислого аммония, 5—6 мл 5-процентного раствора хлористого магния и 10 мл раствора (смеси NaCl и NH₄Cl). Затем из бюретки по каплям приливают стандартного раствора хлористого кальция (титруют) до одинаковой интенсивности помутнения в обоих цилиндрах. При титровании необходимо содержимое в обоих цилиндрах хорошо перемешивать.

Пример расчета:

1. Навеска силиката — 1,005 г.
2. Для нефелометрирования взято 50 мл ($\frac{1}{5}$ часть раствора).
3. Для титрования ушло 3 мл стандартного раствора.
4. Титр раствора на CaO — 0,0015 г.
5. К задаче при осаждении прибавлено 0,2 мл стандартного раствора.

$$C_{\text{CaO}} = \frac{(3,0 - 0,2) \cdot 0,0015 \cdot 5 \cdot 100}{1,005} = 2,08\%.$$

При определении кальция по данному методу верхним пределом, т. е. максимальной концентрацией, является 0,0052 г CaO в 100 мл раствора.

Выше этой концентрации муть в цилиндрах получается очень густой, сравнивать которую очень трудно.

Нижним пределом является 0,0001 г в 100 мл раствора.

При работе с большей или меньшей концентрацией нужно прибегать к соответствующему разбавлению или концентрированию этих растворов.

2. Определение сульфата. После отделения железа и алюминия (при малом количестве последних к отделению можно не прибегать) сульфат-ион определяют следующим образом.

Фильтрат концентрируют до объема 80—100 мл, охлаждают и выливают в один из цилиндров нефелометра. Затем подкисляют 2—3 каплями концентрированной соляной кислоты и приливают 10 мл однопроцентного раствора крахмала. После этого приливают 10 мл

¹ Инж. Ф. И. Перчик и А. С. Лотоцкая, Нефелометрическое определение малых количеств кальция, магния и сульфата в силикатах Харьков, 1934.

раствора хлористого бария и интенсивно перемешивают. Через минуту в цилиндре появляется тонкая муть сульфата бария. Во второй цилиндр нефелометра прибавляют такое же количество хлористого бария, раствора крахмала, соляной кислоты и 10 мл смеси солей (NaCl и NH_4Cl). В случае цемента, известняка или доломита прибавляют определенное количество CaCl_2 и MgCl_2 . Затем из бюретки титруют стандартным раствором сульфата до одинаковой интенсивности помутнения в обоих цилиндрах. При титровании необходимо содержимое в цилиндрах хорошо перемешивать.

Верхний предел для сульфата будет 0,0030 г SO_3 в 100 мл раствора. Нижний предел—0,00003 г SO_3 в 100 мл раствора.

3. **О п р е д е л е н и е м а г н и я.** 50 мл фильтрата нагревают до кипения и небольшим количеством аммиака осаждают гидраты железа и алюминия. Затем прибавляют 10 мл насыщенного раствора щавелево-кислого аммония и при частом помешивании оставляют стоять при температуре около 80—90° около 40 минут, после чего фильтруют и в фильтрате определяют магний следующим образом.

Фильтрат концентрируют до объема 80—100 мл, выливают в один из цилиндров нефелометра, прибавляют 15—20 мл аммиака и 10 мл осадителя (фосфата натрия). При интенсивном перемешивании через 3—5 минут появляется тонкая муть. В другой цилиндр нефелометра вливают такое же количество аммиака, осадителя и 10 мл раствора (NaCl и NH_4Cl). Затем разбавляют водой до объема первого цилиндра и из бюретки титруют стандартным раствором соли магния. При титровании необходимо содержимое цилиндра хорошо перемешивать и некоторое время (3—5 минут) выждать, так как осадок появляется не сразу.

Н е о б х о д и м ы е р а с т в о р ы

1. Стандартный раствор хлористого кальция: растворяют 6 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в литре воды. Титр CaCl_2 устанавливают обычным весовым путем.

2. Раствор NaCl и NH_4Cl : растворяют 60 г NaCl и 50 г NH_4Cl в литре воды.

3. Раствор хлористого магния: растворяют 50 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в литре воды.

4. Насыщенный раствор щавелевокислого аммония: 80 г на 1000 мл воды.

5. Стандартный раствор сульфата: растворяют 1,472 г чистого сульфата калия в литре воды.

6. 10-процентный раствор хлористого бария.

7. Однопроцентный раствор крахмала.

8. Стандартный раствор соли магния: 6,113 г чистого кристаллического сернокислого магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в литре воды.

9. 10-процентный раствор фосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

ПРИЛОЖЕНИЯ

АНАЛИЗ УГЛЯ

Вводные замечания. Определение серы по способам Эшка, Фрезениуса, Брунна, Тау и Бромлеля; определение при помощи калориметрической бомбы. Определение влажности, золы, кокса и летучих веществ

Вводные замечания

Сера, входящая в состав сернистых соединений ископаемых углей, бывает первичного и вторичного происхождения¹.

Первичная сера образовалась из сернистых соединений, которые входили с самого начала в состав растений-углеобразователей.

Вторичная сера получилась из сульфатов путем жизнедеятельности бактерий. Сульфаты восстанавливались, с одной стороны, до сероводорода, который давал с солями железа сернистое железо.

С другой стороны, восстановление происходило до элементарной серы, которая, подвергаясь в пластах угля значительным давлениям, вступала в соединение с сернистым железом, образуя пирит.

Значит, сера, входящая в состав органической части угля («органическая сера»), является первичной по происхождению, а входящая в состав минеральной части угля («минеральная сера») — вторичной.

Обычно различают в углях серу пиритную и сульфатную; и та и другая в сумме составляют так называемую минеральную серу.

Когда определяют серу в углях, то определяют как серу органическую, так и минеральную. Серу пиритную и органическую стараются предварительно окислить в сульфат, который потом уже легко определяется в виде сернокислого бария. На основании веса последнего вычисляют процентное содержание серы в пирите.

1. Определение серы

Существует ряд методов, которыми осуществляется определение серы: наибольшей известностью пользуется метод Эшка (Eschka).

1. Определение серы по Эшка²

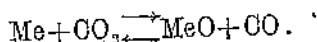
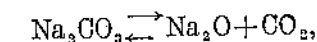
В основном метод Эшка сводится к окислению серы (главным образом до четырехвалентной) при помощи кислорода воздуха в присутствии окиси магния и соды. По Эшка, окись магния играет роль передатчика кислорода, роль посредника, благодаря которому полнее

¹ См. Г. Л. Стадников, Химия угля, 1932, стр. 55.

² Sbl., — V (1864), 301; «Zeit. f. anal. Ch.» XIII (1874) 344; «Österr-Zeitschr.» 22, 211.

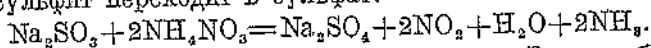
и количественнее происходит окисление серы. Сода же играет роль основания, связывающего образующуюся сернистую кислоту, образуя Na_2SO_3 .

Позднее появилась работа Е. Дейса¹, 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 сказано выше, 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:



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). Скомкованную массу вновь растирают в тонкий порошок и ссыпают в банку с притертой пробкой.

Готовую смесь Эшка необходимо исследовать на содержание в ней сульфата. Для этого 2 г 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 серы. Для сжигания угля со смесью лучше всего употребить небольшие (на 10 г) чашечки из платиновой жести; можно применять и платиновый тигель. Одни граммы тонко измельченного и взвешенного в чашечке или тигле угля перемешивают с 2 граммами 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, а под конец 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, накопившийся в чаше (вслед-

¹ Eugen Deiss, «Chem. Zeit.» XXXIV (1910), 781. Е. Деис смешивал с без одной содовой порошки кремния, вольфрама, молибдена и некоторые сплавы, помещал в закрытую с одного конца тугоплавкую трубку и сильно нагревал. Во время нагревания выделялись через открытый конец трубки окись углерода CO , а металлы в конце концов окислялись в высшие степени окисления (например W окислялся в WO_3 и т. д.).

стве ссыпания с проволоки или палочки), сыпают обратно в платиновую чашечку или тигель.

Несвоевременно сильное нагревание служит причиной того, что смесь пучится, мельчайшие частички (что видно при внимательном наблюдении) разлетаются во все стороны, обуславливая потерю. Поэтому нагревание нужно вести не выше температуры, при которой наблюдается начало взбухлости верхнего слоя смеси. Нагревание с периодическим помешиванием продолжают до тех пор, пока не исчезнут отдельные крупинки угля, и вся масса сделается равномерно светлосерой (что происходит в течение $3/4$ —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 перемешав, сильно нагревают в продолжение 5—10 минут. Этим заканчивается вторая фаза окисления серы (до сульфата).

Теперь выпаривают образовавшийся сульфат горячей водой. Для этого всю прокаленную массу сыпают в небольшой стакан (например емкостью 50 мл), смывают остатки водой, кипятят и дают осесть. В раствор переходит сернокислый натрий, сода и следы углекислого магния; нерастворившаяся масса представляет окись магния. Почти прозрачную жидкость сливают с осадка через небольшой фильтр, осадок опять кипятят с небольшим количеством воды, снова дают осесть, фильтруют и поступают так раз пять-шесть.

Нужно заботиться о том, чтобы фильтрат не превышал 100 мл. А этого легко достигнуть, если промывать большое число раз небольшими порциями воды. Фильтрат подкисляют крепкой соляной кислотой до слабокислой реакции (руководствуясь лакмусовой бумагой или прибавив к раствору метилоранжа) и прибавляют затем 0,5 мл концентрированной соляной кислоты. После нейтрализации соды соляной кислотой в растворе образуется большое количество хлористого натрия, который чувствительно повышает растворимость сернокислого бария¹.

Поэтому для осаждения полученного сульфата нужно брать не менее принятого нами (полуторного против рассчитанного) количества хлористого бария. Расчет показывает,² что даже при содержании серы в угле около 10% достаточно брать один грамм хлористого бария.

Что касается техники осаждения, то она подробно описана 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 быть следы хремнекислоты, которая также повышает результат.

¹ Sacher, «Chem. Zeit.» 33 (1909), 944.

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 за нормальное (244:200) приблизительно в 1,6 раза, следовательно, и количество хлористого бария должно быть в 1,6 раза меньше против соответствующего количества $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($233 \cdot 1,5/200 = 1,7$), т. е. $1,7:1,6 \approx$ одному грамму.

Поэтому для получения более точных результатов было бы правильнее подкисленный фильтрат выпарить в фарфоровой чаше досуха, вследствие чего окислы азота удаляются, а кремниевая кислота переходит в нерастворимое состояние. Сухой остаток обрабатывают горячей водой, фильтрат подкисляют и производят осаждение сернокислого бария.

2. Вариант Фрезениуса¹

Фрезениус изменил метод Эшка во второй фазе, предложив вместо азотнокислого аммония бромную воду.

С этой целью масса, полученная после прокаливании угля со смесью Эшка, смывается водой в стакан, заливается бромной водой до ясножелто-бурого цвета и доводится до кипения. Этим достигается окончательное окисление серы. После отстаивания осадка жидкость фильтруют, отсевиший осадок несколько раз промывают горячей водой, 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 прокаливании со смесью Эшка, обрабатывают бромной водой и кипятят, затем подкисляют соляной кислотой, хорошо перемешивают и кипятят до удаления брома. Затем 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.

Есть указания на то, что способ Эшка дает пониженные результаты в тех случаях, когда уголь отличается высоким содержанием органической серы. Такие угли при сжигании по способу Эшка образуют некоторое количество тиофена и его гомологов, которые вследствие своей устойчивости отчасти проходят без изменения через смесь Эшка (во время прокаливании).

Такие угли целесообразнее сжигать в калориметрической бомбе, где условия более благоприятны для полного окисления серы в сульфат.

Антони и Луккези² сжигают уголь при помощи смеси, состоящей из двукиси марганца, перманганата и соды в такой пропорции: один грамм угля, четыре грамма MnO_2 , один грамм $KMnO_4$ и один грамм Na_2CO_3 .

Смесь сжигают в платиновом тигле, постепенно доводя его до красного каления. Охлажденную смесь переносят в стакан, обрабатывают 40—50 мл воды и соляной кислоты при кипячении. Раствор выпаривают досуха для удаления кремневой кислоты, остаток обрабатывают водой, фильтруют и промывают. В фильтрате осаждают сульфат-ион в виде сернокислого бария.

А. Рейтлингер³, проверив способ Антони и Луккези, нашел в нем ряд недостатков: разбрызгивание смеси во время прокаливании; затрата времени на выпаривание раствора для удаления кремниевой кислоты, спекание (затвердевание) прокаленной массы, что затрудняет перенос ее из тигля в стакан (или чашу).

¹ Quantitative chemische Analyse, II (1887), 85.

² «Chem. Zeitg», 20 (1899), 175.

³ А. Рейтлингер, «Ж. Р. Х. О.» XXXIV (1902), 457.

В виду этого А. Рейтлингер предложил свой способ, согласно которому на 0,5 г угля берут один грамм MnO_2 , 0,5 г K_2CO_3 и 0,5 MgO . Сгорание происходит спокойно и быстро, в пределах 15—30 мин. даже без помешивания.

Смесь переносят в стакан, смывая остатки горячей водой. Затем всю массу заливают 10 мл концентрированной соляной кислоты. К полученному раствору, не отфильтровывая его, прибавляют аммиака до запаха. Находящийся в растворе ион окисного железа осаждается в виде гидроксидов и коагулирует кремнекислоту. Нужно избегать большого избытка аммиака, чтобы не допустить перезарядки гидроксидов железа (из положительно в отрицательно заряженную). Отрицательно заряженная не будет так легко коагулировать отрицательно заряженный золь кремнекислоты.

Лучше всего придерживаться указаний, сделанных при описании осаждения полуторных в процессе анализа силикатов.

Если в растворе не окажется железа, прибавляют одну-две капли нормального раствора хлорного железа.

Осадочную гидроксидную железу вместе с коагулированной кремневой кислотой отфильтровывают и промывают. Фильтрат подкисляют и осаждают сульфат-ион в виде сернокислого бария, придерживаясь тех правил, которые описаны при определении сульфат-иона в медном купоросе.

А. Рейтлингер дает второй рецепт: на 0,5 г угля берут 1,5 г MgO и 1,5 г MnO_2 . Сжигание происходит не более чем в течение получаса.

Немногие поставленные мною поверочные опыты показали, что способ А. Рейтлингера, особенно во втором варианте, заслуживает внимания.

3. Определение серы по Брунку (Brunck)¹.

По Брунку, окисление серы происходит в одной фазе — действии окиси кобальта в струе кислорода в присутствии соды. Последняя нужна для связывания получающегося кислотного продукта окисления. Окись кобальта является передатчиком кислорода. Раскисляясь до закиси, за 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

¹ «Chem. Zeit. Report», 1905, 399.

² Фирма Шерлиг-Кальбаума изготовляет окись кобальта, не содержащую серы, специально для определения серы по Брунку.

нельзя допускать. Когда тление ослабнет, нагревают лодочку по всей длине пламенем и усиливают ток кислорода.

Полное прекращение тления служит признаком окончания операции, отнимающей в целом около $\frac{1}{4}$ часа.

По охлаждении лодочку вынимают, а содержимое ее количественно выщелачивают горячей водой. Щелочный фильтрат нагревают до начинающегося кипения, прибавляют несколько миллилитров перекиси водорода для окончательного окисления, подкисляют соляной кислотой и осаждают сульфат-ион хлористым барием.

Способ Брунна 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 отстаивание осадка) обезценивают этот метод.

4. Определение серы по Тау и Бромлю

Наиболее быстрый способ определения. В никелевом (или стальном) тигле емкостью 40—50 мл 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 наполовину погружен в стакан. Тигель закрывают крышкой с отверстием в середине. Накапливают конец проволоки и вводят его через отверстие крышки в смесь. Последняя загорается, и через 3 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 определить не только методами весового анализа, но и объемноаналитически, например методом насыщения или иодометрически. Подробности см. в учебниках объемного анализа¹.

5. Определение серы в углях при помощи калориметрической бомбы².

Взвешивают навеску угля (один грамм) в брикете или, еще проще, в папиросной бумаге, определив ее калорийность.

Завернув навеску угля в папиросную бумагу и обмотав ее железной проволокой, сжигают в калориметрической бомбе под давлением кислорода в 27—30 атмосфер.

Перед сжиганием в бомбу наливают 12—15 мл 10-процентного раствора едкой щелочи, не содержащей никаких соединений серы (применяемая для анализа щелочь, очевидно, должна быть исследована). Через 10—15 минут бомбу раскручивают и медленно выпускают из нее через выходной вентиль газы.

Все содержимое бомбы переносят в стакан, смывая внутренние части бомбы горячей водой, тщательно протирая их резиновым наконечником палочки. Добавляют в стакан 7—8 мл 3-процентного раствора перекиси водорода и кипятят содержимое стакана в течение 10 мин.

¹ Например «Объемный анализ», Н. А. Тананасев, изд. 1937 г.

² E. S., Gawrilenko, «Zeit. f. anal. Ch.». (1933).

Подкисляют раствор крепкой соляной кислотой в присутствии лакмусовой бумажки до кислой реакции. После этого кипятят еще 5 минут, помещивая раствор стеклянной палочкой для более быстрого и полного разложения перекиси водорода.

Снимают с огня стакан и осаждают полуторные окислы и фосфат прибавлением аммиака до слабого запаха.

Осадок полуторных и фосфата фильтруют и промывают до удаления из осадка сульфата, а в фильтрате, после подкисления, определяют сульфат в виде сернокислого бария по общепринятому способу.

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, обусловливаемая 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 крышечкой). Открыв крышку, ставят в сушильный шкаф около ртутного шарика термометра и сушат при 105—110° в течение 1½ часов. Затем закрывают крышку, положив между шлифами полоску фильтровальной бумаги, и охлаждают в эксикаторе в течение 20—30 минут. Вынув полоску бумаги, закрывают плотнее 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. Разницу в весе выражают в процентах по отношению к навеске.

При описанном способе, с одной стороны, должны компенсироваться ошибки, происходящие от разложения органических веществ, а с другой стороны, процессы окисления увеличивают вес угля.

В большинстве случаев эти ошибки в достаточной степени компенсируют друг друга, а потому описанный способ можно считать приемлемым для технических целей.

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 ставят в эксикатор, из которого выкачивают воздух. В зависимости от угля постоянство веса наблюдается по истечении суток или двух.

Но наиболее совершенным способом, по Стадникову¹, является высушивание при 50—60° в течение 3—4 часов в вакуум-эксикаторе с электрическим обогревом. После внесения навески угля в такой эксикатор из последнего максимально выкачивают воздух, затем происходит обогревание эксикатора до 50—60° в течение 3—4 часов. По охлаждении эксикатор наполняют воздухом, лишенным влаги. Таким образом удастся высушить угли без малейшего разложения органической массы. В результате получается абсолютно сухой уголь.

¹ Г. Л. Стадников, Химия угля, 1932, стр. 55.

Сносные результаты, за немногими исключениями, получаются при определении влаги в углях путем отгонки воды с ксилолом (установку см. в параграфе об определении влаги в каолинах (стр. 177)).

3. Определение золы

Под золой разумеется остаток, который получается при прокаливании углей на воздухе, когда все органические вещества сгорают, а остаются только минеральные вещества.

Последние бывают двоякого происхождения. С одной стороны, они представляют те минеральные вещества, которые входили в состав растений, образовавших уголь (углеобразователей). После прокаливания они дают первичную золу¹.

С другой стороны, минеральные вещества были принесены в районы залежей углеобразователей. Они после прокаливания дают вторичную золу.

Минеральные вещества, которые заносились в места скопления растений ветром и водой, представляли или нерастворимые в воде вещества (песок, глина, карбонаты), или растворимые: бикарбонаты щелочных земель и закисного железа, сульфата кальция, магния и щелочных металлов.

Перечисленные минеральные вещества после прокаливания, претерпев различные изменения (отщепление CO_2 , SO_2 и т. д.), оставляют золу. Угли, содержащие первичную золу, очевидно, будут малозольными. Многозольными придется признать те, которые содержат вторичную золу. Эта примесь золы вторичного происхождения чаще всего обуславливает разницу в процентном содержании и составе золы углей даже одного и того же пласта и пачки.

Определение золы лучше всего производить в платиновой чашке емкостью 10 мл. 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 отверстие асбестового картона или, что хуже, на фарфоровый треугольник. Сначала фиксируют чашечку таким образом, чтобы ее дно находилось на некотором расстоянии от пламени. Уголь высушивают (чтобы он не комкался), 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 новые порции все время соприкасались с кислородом воздуха.

Операцию считают законченной, если остаток примет равномерный серый (от гипса) или красно-бурый (от окиси железа) цвет.

По охлаждении в эксикаторе чашечку взвешивают. Несгоревший остаток представляет золу, которую и выражают в процентах по отношению к навеске.

¹ Loco citato, стр. 56.

После взвешивания золу не выбрасывают, а испытывают на полноту сжигания угля. Для этого к золе прибавляют несколько миллилитров спирта и перемешивают. Если уголь сторел не весь, то он всплывает в виде отдельных крупинок на поверхность спирта. В таком случае последний выпаривают, а сухой остаток еще раз прокаливают до красного каления в течение нескольких минут и по охлаждении окончательно взвешивают.

4. 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 крышечкой 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 18—20 см высотой. Зажигенную горелку вдвигают под тигель так, чтобы он сразу был охвачен со всех сторон полным пламенем. Газообразные продукты, выходя из-под крышки, зажигаются пламенем и валиком горят вокруг тигля. Через несколько минут валик 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.

Несгоревший остаток минус зола представляет выход кокса, который выражают в процентах по отношению к беззольному углю.

Если по окончании нагревания на крышке останется черная копоть, то крышку накалывают донрасна до тех пор, пока не сторит 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 следующих размеров: $h=35$ мм, верхний $d=32$ мм, нижний $d=22$ мм, что соответствует форме № 7 Государственного платинового завода в Москве.

Величина навески угля — один грамм. Для нагревания применяют спиртовую горелку Вартеля № 2 с высотой пламени не менее 18 см. Для горения применяют ректифицированный ванный спирт специальной денатурации (2% метилового спирта). Тигель помещают на платиновом треугольнике на расстоянии 8 см от дна тигля до отверстия горелки и сразу обогревают полным пламенем горелки. Момент окончания нагревания определяют исчезновением язычков пламени из-под крышки.

При правильном соблюдении указанных условий налет сажи снаружи крышки к моменту окончания нагревания должен исчезнуть...

¹ Издание постоянного бюро Всесоюзных теплотехнических съездов, Москва, 1925.

АНАЛИЗ ВОДЫ

Определение суспендированных веществ. Определение плотного остатка. Потери при прокаливании, местности, окисляемости по Кубелю, хлора, сульфата, аммиака, азотной кислоты по Ульшу, азотистой кислоты по Тромсдорфу; определение SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , Sc

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.

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 фильтрат исследуют на составные части воды, суспендированные вещества целиком переносят на фильтр (если нужно, смывают дистиллированной водой) и промывают дистиллированной водой. Фильтр с суспендированными веществами кладут опять в ту же ампулку и сушат 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 сжигают и прокалывают в платиновом тигле. Так как при прокаливании карбонаты превращаются в окиси, то сухой остаток смачивают парой капель насыщенного раствора углекислого аммония, выпаривают и прокалывают 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 мл воды. Профильтрованную воду наливают не выше половины в платиновую (или фарфоровую) чашу емкостью около 100 мл, 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 кладут сначала все найденные при предшествующем взвешивании разновески, а потом на чашку весов кладут 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 через более или менее продолжительное время. Иногда чувствуется даже запах жженных перьев.

При очень большом содержании органических веществ получить белый цвет 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 по потере при прокаливании нельзя 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, насыщенную 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 (например 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 разумеать 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, при чем под градусом разумеют содержание одной части CaO в 100000 частях воды (немецкие градусы или содержание одной части CaCO_3 в 100000 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 французских;

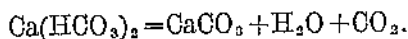
1 французский » = 0,56 г немецких = 0,79 г английских;

1 английский » = 0,8 г немецких = 1,43 г французских.

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.

1. Определение общей жесткости лучше всего производить весовым путем (см. ниже). Существующие объемноаналитические способы не надежны.

2. Определение временной жесткости. Берут 100 мл совершенно прозрачной воды, прибавляют несколько капель метилоранжа 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 мл дистиллированной воды. Показание глухого опыта необходимо вычесть из затраченного количества соляной кислоты.

Допустим, что на 100 мл воды затрачено 3,20 мл соляной кислоты ($K=0,10037$).

Расчет. 3,20 мл раствора равны $3,20 \cdot 0,10037 = 0,321$ мл N раствора. 1 мл N раствора HCl соответствует 0,05 г CaCO_3 .

$$0,05 \cdot 0,321 = 0,01605 \text{ г } \text{CaCO}_3.$$

В 100 литрах — 16,05 г. Таким образом, жесткость воды равняется 16,05 французских градусов. Перечисляя на немецкие, получаем:

$$\frac{16,05 \cdot 56}{100} = 8,99 \text{ немецких градусов.}$$

3. Определение постоянной жесткости. Готовят раствор, состоящий из равных объемов децинормальных растворов NaOH и Na_2CO_3 , опре-

деляют их общую щелочность, т. е. определяют коэффициент нормальности общего раствора.

Едкий натрий 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 $CaCO_3$.

К 100 мл воды прибавляют 25 мл приготовленного щелочного раствора и выпаривают в фарфоровой чаше на водяной бане досуха. Избыток соды и щелочи выщелачивают из сухого остатка прокипяченной (для удаления CO_2), но охлажденной дистиллированной водой и фильтруют в другую фарфоровую чашу. В фильтрате — весь избыток соды и щелочи, которые и титруют соляной кислотой.

Р а с ч е т. К 100 мл воды прибавлено 25 мл щелочного раствора ($K=0,0983$); на титрование остатка затрачено 21,30 мл раствора HCl . $25 \text{ мл } Na_2CO_3 + NaOH = 25 \text{ мл } 0,0983 = 2,458 \text{ мл } N \text{ раствора}$; $21,30 \text{ мл } HCl = 21,30 \text{ мл } 0,10037 = 2,138 \text{ мл } N \text{ раствора}$; $2,458 \text{ мл} - 2,138 \text{ мл} \cong 0,32 \text{ мл } 0,1N \text{ раствора}$. $0,05 \cdot 0,32 = 0,016 \text{ г } CaCO_3 \text{ в } 100 \text{ мл}$. В 100 литрах — 16 г, т. е. 16 французских градусов, или 8,96 немецких градусов.

Иногда на титрование остатка щелочного раствора (т. е. смеси растворов $NaOH$ и Na_2CO_3) 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 граммов 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 0,01N раствор щавелевой кислоты, по ней устанавливают 0,01N раствор перманганата. Весьма важно, чтобы коэффициенты нормальности обоих растворов были по возможности одинаковы.

Затем в коническую колбу емкостью 300 мл наливают 100 мл исследуемой воды, 5 мл серной кислоты (1:3) и 10 мл 0,01N раствора перманганата. Окрашенную жидкость нагревают до кипения и поддерживают кипение в продолжение 10 минут. После этого прибавляют 10 мл щавелевой кислоты и титруют обесцветившуюся 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 коэффициента нормальности щавелевой кислоты, то после прибавления 10 мл щавелевой кислоты обесцвечивания не произойдет.

Избыток перманганата, необходимого для окрашивания 100 мл дистиллированной воды, необходимо учесть постановкой глухого опыта.

Р а с ч е т. Первоначально установлено, что на 10 мл раствора щавелевой кислоты ($K=0,01$) затрачено 9,9 мл раствора $KMnO_4$.

Отсюда:

$$K_{KMnO_4} = \frac{10 \cdot 0,01}{9,9} = 0,010101.$$

К 100 мл исследуемой воды прибавлено 15 мл раствора перманганата и 5 мл разбавленной (1:3) серной кислоты. После 10-минутного кипячения прибавлено 10 мл раствора щавелевой кислоты, а на титрование избытка щавелевой кислоты затрачено 9,4 мл перманганата. Следовательно, всего перманганата затрачено 19,4 мл.

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: $T = 0,00096 \cdot 0,008 = 0,00000768$. Отсюда на окисление органических веществ, растворенных в 100000 мл, т. е. в 100 л воды, затрачивается 0,768 г кислорода.

6. 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 мл (в зависимости от указаний качественного анализа) выпаривают до небольшого объема (не больше 10 мл), отфильтровывают от выпавшего осадка через маленький фильтр (промывая последний горячей водой) и осаждают избытком горячего раствора азотнокислого серебра, подкисленного азотной кислотой. Фильтрование 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 мл исследуемой прокипяченной воды прибавляют 1—2 капли насыщенного раствора K_2CrO_4 и титруют 0,1N раствором азотнокислого серебра до изменения цвета индикатора.

Р а с ч е т. На 100 мл исследуемой воды затрачено 5,80 мл азотнокислого серебра ($K=0,1N$).

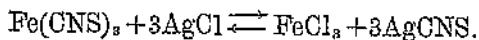
$$K_{Cl} = \frac{5,8 \cdot 0,1}{100} = 0,0058; \quad T_{Cl} = 0,03545 \cdot 0,0058 = 0,0002056 \text{ г.}$$

В одном литре — $0,0002056 \text{ г.} \cdot 100000 = 20,56 \text{ мг.}$

О п р е д е л е н и е х л о р а п о Ф о л ь г а р д у. К 100 мл исследуемой воды прибавляют 2 мл насыщенного раствора квасцов (обработанных концентрированной азотной кислотой до максимума обесцвечивания) и 10 мл 0,1N раствора азотнокислого серебра.

Нагревают и хорошо перемешивают, чтобы большая часть хлористого серебра собралась в крупинки. После этого остаток азотнокислого серебра оттитровывают, 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 мл исследуемой воды прибавлено 10 мл раствора азотнокислого серебра ($K=0,1N$); на обратное титрование затрачено 6,70 мл раствора роданистого аммония ($K=0,1N$).

$$K_{\text{Cl}} = \frac{10,00 \cdot 0,1 - 6,70 \cdot 0,1}{100} = 0,0033.$$

$$T_{\text{Cl}} = 0,03545 \cdot 0,0033 = 0,000117; \text{ в ста литрах } 11,7 \text{ мг}$$

1. Если титровать воду по Мору без предварительного кипячения, вследствие взаимодействия азотнокислого серебра с растворенными бикарбонатами, осаждаются 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 NH_4CNS . Вот почему, определяя по Фольгарду, титруют до первой стойкой окраски, не принимая во внимание дальнейшего постепенного обесцвечивания.

2. Если в воде много органических веществ, могущих осаждать ион серебра, то для определения хлора воду нужно выпаривать, прибавив соды (чтобы предупредить улетучивание хлора), остаток проаналит, 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 мл (или больше), в зависимости от показаний качественного анализа, исследуемой воды выпаривают до 100 мл и отфильтровывают от осевшего углекислого кальция. При осаждении сульфат-иона в виде BaSO_4 такое удаление из раствора кальциевых солей можно считать желательным, так как они, по Vant Kruys'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 мл исследуемой воды в измерительную колбу емкостью 200 мл и прибавляют 5 мл взмученного в воде хромовокислого бария. Затем приливают 1 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь взбалтывают до тех пор, пока жидкость не окрасится (вследствие растворения хромовокислого бария) в явственно желтый цвет. После этого ждут полчаса, а затем нейтрализуют аммиаком.

Для этого вычисляют нужное для нейтрализации 1 мл соляной кислоты количество аммиака с избытком в 0,1—0,2 мл и приливают

¹ «Zeit. f. anal. Ch.» XLV (1906), 579, 852.

к раствору. Наконец, доливают дистиллированной воды до черты, взбалтывают и ждут, пока не проявится раствор. Прозрачный раствор больше 100 мл фильтруют через сухой фильтр и берут из прозрачного фильтрата 100 мл для титрования.

К отфильтрованным 100 мл прибавляют подкисленного раствора подкислого калия, ожидают полчаса и титруют выделившийся иод 0,05N 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 отнять 0,15 мл 0,05N раствора гипосульфита на каждые 100 мл фильтрата (поправка на растворимость BaCrO_4).

Р а с с е т. Допустим, что на 100 мл фильтрата затрачено 6,46 мл приблизительно 0,05N раствора гипосульфита ($K=0,04817$). Вычитая 0,15 мл, получим 6,31 мл. Так как коэффициент перехода здесь равен $\frac{2}{3}$, то имеем

$$K'_{\text{so}_3} = \frac{6,31 \cdot 0,04817}{100} \cdot \frac{2}{3} = 0,00203.$$

Найденный коэффициент нормальности относится к разбавленной в 200/150 = $\frac{4}{3}$ раза воды. Очевидно, что для неразбавленной воды

$$K''_{\text{so}_3} = 0,00203 \cdot \frac{4}{3} = 0,00271.$$

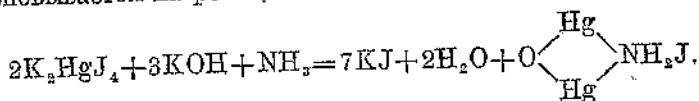
Отсюда:

$$T_{\text{so}_3} = 0,00271 \cdot 0,04003 = 0,00010848.$$

В литре будем иметь 0,10848 г, или 108,48 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 производятся при помощи реактива Несслера, который представляет щелочный раствор комплексной соли K_2HgJ_4 . Реактив Несслера с аммиаком дает

соединение $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2\text{J}$. При следах аммиака получающееся

соединение окрашивает воду от желтого до красно-бурого цвета; при сравнительно большом количестве аммиака получается красно-бурый осадок.

Для определения аммиака требуются следующие реактивы:

1. Реактив Несслера. Его готовят¹ так: 13 г сулемы растворяют при

¹ Fresenius, Quantitative Chemische Analyse, II, 1887.

кипячении в 800 мл воды и прибавляют насыщенный раствор 35 г подкис-
того калия. Если раствор получается прозрачный, то к нему прибав-
ляют по каплям насыщенный на холоду раствор сулемы, пока не поя-
вится небольшой исчезающий осадок. Теперь в полученной жид-
кости растворяют 160 г едкого калия или 120 г едкого натра, а за-
тем весь раствор доводят дистиллированной водой до одного литра.
Еще прибавляют сулемы до образования исчезающего осадка и дают
осадку отстояться.

Когда осадок совершенно отсядет, сливают дотказа совершенно
прозрачную жидкость, которая имеет слабый желтоватый оттенок.

Приготовленный раствор, являющийся запасным, сохраняется хо-
рошо закупоренным. По мере надобности из него отливают в неболь-
шие реактивные склянки.

2. Раствор хлористого аммония известного содержания. Его по-
лучают, растворяя в литре воды 3,16 г чистого перекристаллизован-
ного хлористого аммония. Один миллилитр такого раствора отвечает
одному миллиграмму аммиака. Этот раствор разбавляют в 10 раз для
исследования воды, содержащей следы аммиака.

3. Раствор едкого натра готовят растворением 20 г едкого
натра в 100 мл дистиллированной воды.

4. Раствор соды готовят растворением 34 г чистого прокаленного
углекислого натра в 100 мл.

5. Раствор сегнетовой соли готовят растворением при нагревании
50 г кристаллической соли в 100 мл воды. Для предохранения по-
лученного раствора от плесени к нему прибавляют 5 мл реактива Нес-
слера и оставляют в покое в течение нескольких дней, пока совершен-
но не отсядет осадок.

Само собою разумеется, что дистиллированная вода, применяемая
для приготовления растворов хлористого аммония, соды, едкого натра,
должна быть совершенно свободна от аммиака.

Ход определения. Берут два цилиндра с притертыми пробками вме-
стимостью около 120 мл раствора сегнетовой соли, 2 мл реактива
Несслера и взбалтывают, при чем получается той или другой интен-
сивности окрашивание.

В другой цилиндр наливают 100 мл дистиллированной воды, 1 мл
сегнетовой соли, 2 мл реактива Несслера и взбалтывают, при чем ни-
какого окрашивания быть не должно. Теперь к нему прибавляют из
бюретки (лучше всего из микробюретки), по каплям и при постоян-
ном взбалтывании, раствор хлористого аммония, пока окраска рас-
твора не сделается совершенно такой же, как и в первом цилиндре.

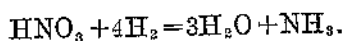
Р а с ч е т. Допустим, что для получения одинаковой окраски мы
прибавили 0,4 мл раствора хлористого аммония, разбавленного в 10
раз. Тогда будем иметь в 100 мл исследуемой воды $0,4 \cdot 0,1 = 0,04$ мг
аммиака, а в литре 0,4 мг.

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 гидроксида магния,
прибавив к 300 мл исследуемой воды по 2 мл 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 водородом (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 мл исследуемой воды и выпаривают в фарфоровой (или платиновой) чаше до небольшого (20—25 мл) объема. Теперь выливают из чаши воду в коническую колбу емкостью 300 мл. Чашу споласкивают дистиллированной водой. Колбу закрывают небольшим воронкой, у которой кончик срезают и заплавлен. В воронку наливают воду, которую по мере нагревания меняют. Приподняв воронку, вливают в колбу 10 мл серной кислоты, уд. в. 1,35 (около 45%), и всыпают 5 г металлического железа (в виде порошка).

Теперь нагревают колбу с содержимым в течение 10 минут, сначала слабо, а потом в течение 5 минут нагревают до кипения, после чего восстановление можно считать законченным. Смывают воронку водой, наливают в колбу около 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 25 мл раствора NaOH, уд. в. 1,35 (около 31%), соединяют с холодильником Либиха и перегоняют в коническую колбу, содержащую 25 мл 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 мл воды. Взято 25 мл 0,1N раствора серной кислоты: на обратное титрование затрачено 5,50 мл 0,1N едкого натра. Значит, на нейтрализацию аммиака пошло 25,00 — 5,50 = 19,50 мл серной кислоты. Так как 1 мл 0,1N раствора серной кислоты отвечает 1,7 мг аммиака или 5,4 мг N_2O_5 , то в 1000 мл должно содержаться 5,4 · 19,5 = 105,3 мг азотной кислоты.

10. Определение азотистой кислоты по Тромсдорфу

Если подокрахмальная 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: 4 г крахмала растирают в ступке с 5—10 мл воды. Всю растертую массу сливают в пробирку, прибавляют 20—25 мл воды и сильно взбалтывают. Взмученный крахмал вливают малыми порциями к 250 мл 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 подистого цинка, хорошо перемешивают и разбавляют водой до одного 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, приготавливают раствор азотистокислого натрия, растворяя его 1,815 г на литр дистиллированной воды. 1 мл такого раствора отвечает 1 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 такой реакции:



Выделившийся иод окрашивает крахмал, и по интенсивности окрашивания судят о количестве азотистой кислоты.

Ход определения. Берут пять одинаковых цилиндров емкостью 120 мл. В один из них наливают 100 мл исследуемой воды, в остальные четыре последовательно наливают 1, 2, 3 и 4 мл раствора азотистокислого натрия (1 мл = 0,01 мг N_2O_3). Во все четыре колориметра наливают дистиллированной воды до 100 мл.

После этого во все пять цилиндров наливают по 2 мл крахмального клейстера, а затем по 1 мл 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 мл азотистокислого натрия, отвечающих 0,03 мг N_2O_3 . Следовательно, в 100 мл 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 проводят заново, изменяя соответствующим образом концентрации азотистокислого натрия в стандартных растворах.

11. 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 кремниевой кислоты).

Ход определения сводится к следующему.

Выпаривают досуха 1 литр (или более) воды, подкисленной предварительно до сильно кислой реакции соляной кислотой. Сухой остаток смачивают крепкой соляной кислотой и через $\frac{1}{4}$ часа обрабатывают 10 мл 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. Перемешав, обрабатывают осадок таким количеством горячей воды, чтобы можно было легко фильтровать. Осадок промывают горячим 2-процентным раствором азотнокислого 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 миллилитрами 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, при чем в фильтрат переходят Na_2CO_3 и K_2CO_3 , а нерастворенными остаются BaCO_3 и MgO . Нерастворенный остаток обрабатывают небольшим избытком разбавленной серной кислоты, при чем образовавшийся сернокислый барий после промывания выбрасывают, а прошедший в фильтрат сернокислый магний обрабатывают фосфорнонатровой солью, хлористым аммонием и аммиаком. Осевший осадок после прокаливания дает $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, который перечисляют на MgO и выражают в миллилитрах на литр.

Фильтрат, содержащий Na_2CO_3 и K_2CO_3 , фильтруют соляной кислотой и выражают в виде Na_2O в миллиграммах на литр. Если нужно, отдельно определяют калий хлороплатиновым методом и 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 CaO , которую и выражают в миллилитрах на литр.

Осадок гидроокиси алюминия и железа после прокаливания дает Al_2O_3 и Fe_2O_3 , которые и выражают в миллилитрах на литр.

Если нужно отдельно определить алюминий и железо, их гидроокиси растворяют в соляной кислоте и разделяют едким натром.

Для этого щелочный 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.

ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ

Общие положения. Аппаратура. Техника. Методика. Примеры определений

Общие положения

Электроанализ есть метод весового определения вещества, которое осаждается действием электрического тока на взвешенном электроде. Таким образом, электроанализ — это отдел весового анализа — с одной стороны, и часть электрохимических методов анализа — с другой.

Электроанализ имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным весовым анализом. В большинстве осадков весового анализа растворимость их требует большого внимания и часто приводит к ошибкам. В электроанализе исследуемый ион осаждается обычно в форме металла, растворимость которого ничтожна.

В обычных осадках весового анализа почти нельзя избежать явления сопряженного осаждения. В электроанализе, если придерживаться определенного состава раствора и физических условий осаждения (напряжение, плотность тока и т. д.), легко можно избежать явлений сопряженного осаждения.

При обычных осадках немалую трудность представляют фильтрование, промывание и перевод в весовую форму. Осадки в электроанализе плотно пристаю к взвешенному электроду; после окончания осаждения электрод с осадком споласкивают и быстро высушивают при низкой температуре.

Таким образом, в смысле быстроты и точности электроанализ во многих случаях дает лучшие результаты, чем обычный весовой анализ. Из недостатков электроанализа следует назвать прежде всего довольно дорогую аппаратуру, требующую бережного обращения и ухода (платиновые электроды, измерительные приборы, аккумуляторы и т. д.). Кроме того, электроаналитическое определение некоторых ионов практически неудобно и поэтому часто нельзя сделать полный анализ некоторых технических объектов путем электроанализа. Практически электроанализ применяют главным образом при анализе цветных металлов и их сплавов; здесь он имеет ряд преимуществ перед обычным методом весового анализа, давая часто очень точные результаты при меньшей затрате времени.

Аппаратура

Источники постоянного тока. Реостаты. Провода. Штативы и держалки для электролиза. Измерительные приборы. Электроды.

1. Источники постоянного тока.

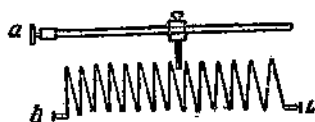
Наиболее удобным источником постоянного тока являются аккумуляторы. Удобство их по сравнению с гальваническими элементами заключается в том, что от аккумулятора можно брать ток довольно значительной силы непрерывно, при чем напряжение мало изменяется. По сравнению с постоянным током от динамомашин или умформера — аккумуляторы также удобнее, так как, включая различное количество аккумуляторов, получаем ток разного напряжения без введения добавочных сопротивлений. Аккумуляторы требуют бережного обращения. Нельзя брать ток от аккумулятора, если его напряжение становится ниже 1,8 в. Нельзя брать от аккумулятора ток боль-

шей силы, чем максимальный разрядный ток, обозначенный на данном аккумуляторе. За аккумулятором необходим уход также и в нерабочее время (периодическая разрядка и зарядка каждые 2—3 месяца и др.).

Для зарядки аккумулятора необходим источник постоянного тока — проводка от динамомашины, умформера или выпрямитель переменного тока. Для электроанализа можно пользоваться, кроме аккумуляторов, также и другими источниками постоянного тока.

2. Реостаты

Для электроанализа применяются ползунковые или ламповые реостаты. Ползунковыми реостатами пользуются обычно при работе с аккумуляторами; для этой цели удобны реостаты на 10—15 см. Схема реостата показана на фиг. 29. Включая ток на клеммы *b* и *c*,



Фиг. 29.



Фиг. 30.

получают постоянное (перегулируемое) сопротивление. Так как при работе обычно нужно изменять сопротивление, то включают ток на клеммы *a* и *b* или на *a* и *c*. Тогда соответственным движением ползунка можно изменять сопротивление. Чтобы избежать путаницы — лучше включать ток на клеммы *a* и *b*, стоящие рядом с одной стороны реостата. Тогда удаление ползунка от этих клемм увеличивает сопротивление.

Ламповые реостаты применяют обычно при пользовании постоянным током высокого напряжения. Схема включения лампового реостата показана на фиг. 30. Точки *a* и *b* — включение постоянного тока, точки *c* и *d* — включение сосуда для электролиза. При включении большого количества ламп соответственно увеличивается сила тока, проходящая через цепь, а следовательно, и через сосуд для электроанализа.

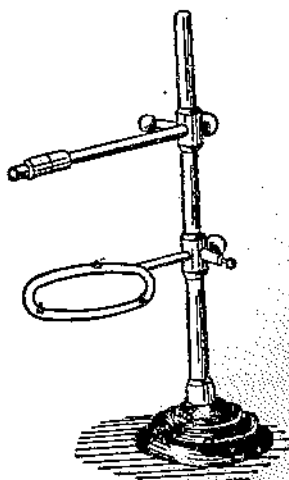
3. Провода

Для установки схемы от аккумуляторов нужно несколько метров звонковой проволоки. Удобнее свернуть провод на стеклянной палочке или карандаше в цилиндрическую спираль.

Тогда получается более «гибкая» связь между отдельными частями аппаратуры, иначе при перемещении одной из частей схемы легко опрокидывается другая часть.

4. Штативы и держалки для электролиза

Очень удобны штативы со стеклянной палочкой и держалки для электродов, показанные на фиг. 31. Для электролиза с перемешиванием от электромотора применяют штативы, показанные на фиг. 32.



Фиг. 31.

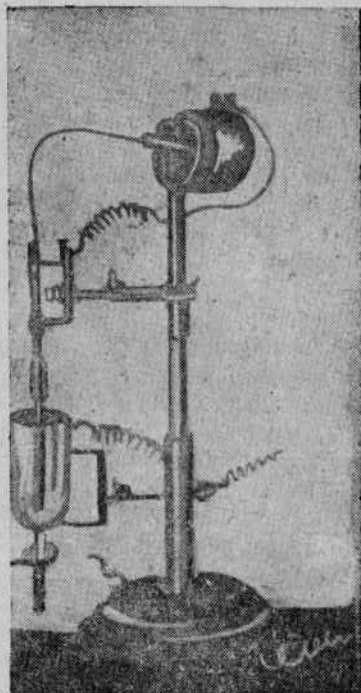
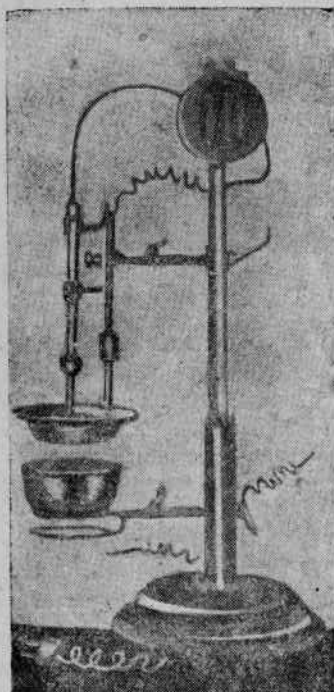
5. Измерительные приборы.

Для большей части работ достаточно иметь вольтметр лабораторного типа на 3—5 в и амперметр на 5 а.

6. Электроды.

Для электроанализа применяют электроды самой разнообразной формы и материала.

Наилучший материал для электродов, применимый во всех случаях, — платина. Раньше очень часто применяли платиновую чашку, которая одновременно являлась сосудом для электролиза и электродом. Как второй электрод к чашке удобно применять диск или плоскую спираль.



Фиг. 32.

Очень удобны сетчатые электроды (фиг. 33), которые при небольшом весе имеют значительную поверхность, экономя таким образом платину.

При недостатке платины и при массовой работе часто применяют другие электроды с целью замены платины. Осаждение обычно ведут на катоде, а на аноде выделяется кислород. Таким образом, анод должен быть химически устойчив, а его форма и размер поверхности не играют заметной роли. Поэтому анод должен быть платиновый, а форма может быть любая; применяют, например, платиновую проволоку, спираль, шпатель и т. д.

К катоду предъявляют значительно меньшие требования в отношении химической устойчивости. Главную роль играет размер и форма поверхности. При некоторых определениях даже платиновый катод приходится покрывать предохранительным слоем другого металла (например, перед определением цинка покрывают катод медью). В большей части случаев для катода можно брать любой материал, если предварительно покрыть его гальванически, в подходящих условиях, слоем того металла, который предполагают определять. В

ряде случаев можно применять катод из медной сетки (например при определении Cu , Zn , Ni); часто рекомендуются катоды из стали V2A и др.

Во многих случаях применяют ртутный катод. Недостатком его является большой вес и некоторые другие технические неудобства. Однако в ряде случаев ртуть незаменима, так как некоторые металлы (например Cr) не осаждаются на твердом электроде, а на ртути осаждаются, образуя амальгаму. Кроме того, при электролизе водород выделяется на ртути с трудом — при значительном перенапряжении; в обычных условиях электролиза вместо металла выделялся бы на катоде водород, на ртути же он не выделяется, а осаждается лишь металл.

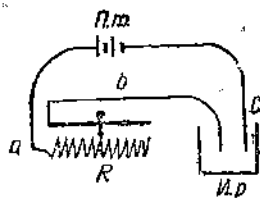
Техника

Схема включения при работе с аккумуляторами. Схема с ламповым реостатом. Подготовка электродов

1. Схема включения при работе с аккумуляторами

На фиг. 34 показана схема включения без измерительных приборов. *П.т.* — источник постоянного тока (аккумуляторы), *R* — ползунковый реостат. *И.р.* — сосуд с испытуемым раствором.

П.т. дает на точки *a* и *c* цепи определенное напряжение. Это напряжение распределяется между точками *a*, *b* и *c* пропорционально сопротивлениям *ab* и *bc*.



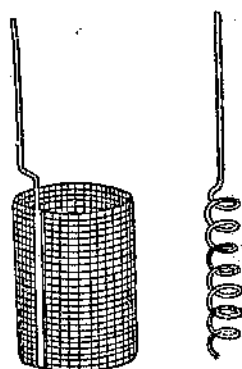
Фиг. 34.

Например, если *П.т.* дает 3 в, реостат, при данном положении ползунка имеет сопротивление 5 ом, а испытуемый раствор — 10 ом, тогда падение напряжения между точками *a* и *b* будет 1, а между точками *b* и *c* (т. е. в *И. р.*) — 2 в. При работе имеет значение не общее напряжение, а лишь напряжение на электродах *И. р.* Поэтому, собирая схему, в точках *b* и *c*, делают 2 отвода, к которым присоединяют вольтметр *V* (фиг. 35). Часто имеется лишь один вольтметр на несколько установок. В таком случае собирают установку, не включая тока, наливают анализируемый раствор и устанавливают ползунок *R* на максимальное сопротивление. Приготовив прибор, включают к отводам *b* и *c* вольтметр и, включив ток, регулируют ползунком реостата напряжение на электродах. После этого вольтметр можно снять для работы на других установках и лишь позже время от времени проверять напряжение.

Сила тока (амперы), проходящего через электролит, влияет на качество осадка и на время анализа. При увеличении силы тока осаждение ускоряется, но часто может получиться губчатый осадок, не пристающий к электродам.

По закону Ома сила тока пропорциональна напряжению и обратно пропорциональна сопротивлению цепи:

$$I = \frac{E}{R}.$$

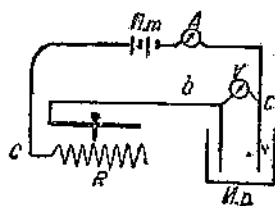


Фиг. 33. Сетчатый электрод

В данном случае (схема фиг. 34) имеем:

$$\text{Сила тока} = \frac{\text{напряжение } \Pi. \text{ т.}}{\text{сумма сопротивлений } (R + \text{И. р.})}$$

При данном напряжении $\Pi. \text{ т.}$ для увеличения силы тока нужно уменьшать сопротивление цепи abc . Этого можно достичь двумя способами. Можно уменьшить сопротивление R движением ползунка. Однако нужно иметь в виду (см. выше), что при этом увеличивается доля сопротивления И. р. в общем сопротивлении цепи abc и, таким образом, увеличивается та доля напряжения $\Pi. \text{ т.}$, которая приходится на И. р. Поэтому, увеличивая силу тока с помощью реостата, мы увеличиваем напряжение на электродах И. р. В тех случаях, когда напряжение на электродах играет существенную роль для увеличения силы тока, уменьшают сопротивление И. р. Для этого можно увеличить поверхность электродов, уменьшить расстояние между ними или прибавить к И. р. подходящий электролит, увеличивающий проводимость И. р.



Фиг. 35.

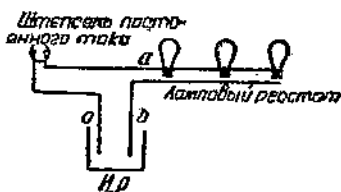
Для измерения силы тока включают амперметр (А) в любую часть цепи — последовательно (см. например фиг. 35).

Устанавливая аппаратуру, нужно вначале собрать часть схемы abc , подготовить провода для включения $\Pi. \text{ т.}$ и лишь тогда налить И. р. и включать ток.

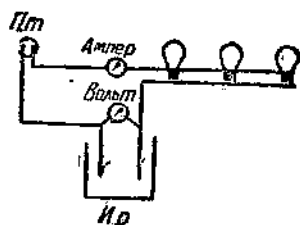
2. Схема с ламповым реостатом

Если в лаборатории имеется проводка постоянного тока высокого напряжения, то для регулирования тока применяют ламповый реостат. Схема включения показана на фиг. 36 и 37. Ток идет от штепселя через лампы, затем через электроды И. р. и возвращается в штепсель постоянного тока.

При отсутствии лампового реостата вместо него можно включать электрическую плитку или сушильный шкаф с секциями и т. д.



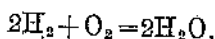
Фиг. 36.



Фиг. 37.

Относительно регулирования тока ламповым реостатом нужно сделать следующие замечания (они относятся также и к предыдущему).

Закон Ома нельзя непосредственно применять к электролитам. При прохождении тока, например через раствор серной кислоты, на катоде будет выделяться водород, а на аноде — кислород. Таким образом, на электродах образуется газовый элемент, который может давать ток за счет реакции:



Напряжение этого элемента равно 1,23 в и направление тока противоположно току, вызвавшему образование этого элемента. Образование на электродах такого элемента, противодействующего прохождению первичного тока, называют поляризацией. Если включить на электроды ток слабого напряжения, то он быстро прекратится вследствие поляризации. Ток будет проходить лишь тогда, если приложить напряжение больше, чем напряжение поляризационного элемента (возьмем примере : 1,23 в). Это напряжение называют напряжением разложения e , так как это есть то минимальное напряжение, которое надо приложить, чтобы ток разлагал электролит. Если приложенное напряжение E превышает напряжение разложения e , то этот избыток ($E - e$) подчиняется закону Ома:

$$I = \frac{E - e}{R}.$$

При включении электролита через ламповый реостат имеем следующие условия. Сопротивление лампы около 200—400 ом, сопротивление $H. p.$ порядка нескольких омов. Сопротивление $H. p.$, таким образом, незначительно по сравнению с сопротивлением лампового реостата, поэтому, казалось бы, что на $H. p.$ будет приходиться лишь незначительная часть общего напряжения тока, взятого от штепселя.

Это относится однако лишь к избытку напряжения, превышающему напряжение разложения e , потому что если напряжение на электродах меньше e , то ток вообще не проходит. Поэтому при включении через ламповый реостат вольтметр (фиг. 37) показывает, что на клеммах электролита само по себе устанавливается напряжение, лишь немного превышающее то, которое необходимо для выделения соответствующих ионов.

При включении второй лампы вдвое уменьшается общее сопротивление включенной к штепселю цепи, поэтому вдвое увеличивается сила тока и, следовательно, ускоряется осаждение. Но сопротивление электролита продолжает оставаться незначительным, поэтому напряжение на клеммах $H. p.$ увеличивается очень незначительно.

Схему собирают по фиг. 36 или 37, не включая штепселя и электродов. Затем, выключив все лампы, ставят вилку в гнездо штепселя и цветным карандашом отмечают на вилке и на штепселе положение вилки в гнезде. Теперь определяют полюсы, для этого концы проводов b и c опускают в раствор KCl с фенолфталеином и включают ток через одну лампу. На катоде образуется KOH и поэтому фенолфталеин краснеет около катода. Определив полюсы, выключают ток, присоединяют провода b и c к соответствующим электродам и наливают анализируемый раствор. Включая ток, нужно вилку ставить в гнездо штепселя в том же положении, как и при определении полюсов.

Кроме приведенных двух схем включения, существуют еще другие, однако в виду ряда неудобств их применяют редко.

3. Подготовка электродов

Перед работой необходимо хорошо очистить электроды. Платиновые электроды обрабатывают азотной или серной кислотами, споласкивают дистиллированной водой и прокалывают. После охлаждения в эксикаторе взвешивают на аналитических весах, не трогая руками — в особенности в той части, которая будет погружена в электролит. Медные и другие электроды очищают соляной кислотой; можно также опустить на короткое время в азотную кислоту (1 : 1). Хорошо сполас-

скивают водой, затем опускают в стакан со спиртом и высушивают в сушильном шкафу при 90—100°. После спирта рекомендуют споласкивать эфиром, но эфир часто содержит серную кислоту и перекись водорода, поэтому при последующем сушении электроды часто загрязняются.

Установку электродов в сосуде для электролиза нужно производить, не включая ток и не наливая анализируемого раствора. Нужно следить, чтобы электроды всюду были на возможно равном расстоянии друг от друга. Если какая-либо часть катода будет значительно ближе к аноду, чем другие части, тогда ток, выбирая наиболее краткий путь, будет осаждать металл лишь на одном этом месте и осадок будет плохо держаться.

Когда аппаратура собрана и ток включен — электролиз обычно требует мало внимания и работы. Электролиз без перемешивания жидкости продолжается обычно от 1 до 6 часов; при перемешивании мешалкой от электромотора осаждение можно закончить за 15—20 минут.

Если во время электролиза раствор нагревают, то пары жидкости и брызги от выделяющихся на электродах газов могут осесть на латунных держалках для электродов и затем стечь обратно в раствор, загрязняя его. Поэтому закрывают сосуд для электролиза разрезанным часовым стеклом и если капли (от испарения) на держалках все же собираются, снимают их полоской фильтровальной бумаги.

Проба на полноту осаждения имеет большое значение, так как недостаточное пропускание тока приведет к ошибке, а излишнее пропускание тока — бесполезно. Признаком близости конца осаждения может часто служить усиление выделения водорода на катоде. Для пробы на полноту осаждения часто ограничиваются следующим приемом. В начале электролиза опускают катод так, чтобы он не весь был покрыт жидкостью. Для пробы на полноту осаждения доливают воды и в течение 3—5 минут наблюдают, осаждается ли металл на свежескрытой части катода.

Кроме этого способа, применяют пробы, основанные на качественных реакциях на осаждаемый катод.

Когда установлена полнота осаждения, нельзя сразу прерывать ток, так как иногда осажденный металл может растворяться в электролите. Тогда промывают электрод, не прерывая тока. Для этого поднимают катод так, чтобы он был лишь слегка погружен в жидкость, и смывают его из промывалки водой. При поднятии катода нужно быть осторожным, чтобы не сделать короткого замыкания с анодом; так как тогда очень быстро растворяется значительное количество осадка.

Электрод вынимают из штатива, опускают в стакан с водой, затем в стакан со спиртом и высушивают в сушильном шкафу при 90°. После охлаждения в эксикаторе взвешивают.

После работы электрод очищают, растворяя осадок в подходящей кислоте.

Методика

Навеска. Требования, предъявляемые к осадку. Условия осаждения. Химические условия осаждения

1. Навеска

Величина навески в электроанализе определяет время, которое надо затратить на осаждение. Чем меньше навеска, тем быстрее можно закончить осаждение при тех же условиях ведения электролиза;

однако слишком малая навеска влечет за собой увеличение ошибки взвешивания.

По закону Фарадея количество выделенного на электроде вещества пропорционально количеству прошедшего тока, а количество различных веществ, выделенных одним и тем же количеством тока, пропорционально электрохимическим эквивалентам этих веществ. Для осаждения одного грамм-эквивалента всякого металла необходимо подвести к катоду $6,06 \cdot 10^{23}$ электронов ($6,06 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро — количество атомов в одном грамм-атоме). Это количество электричества в обычных единицах соответствует 96500 ж (а-с), или 26,82 а-ч. В весовом анализе обычно для определения берут навеску, равную 0,01 грамм-эквивалента. Для осаждения такого количества путем электролиза надо пропустить 0,27 а-ч, т. е. при силе тока 0,5—1 а осаждение будет продолжаться 40—20 минут. Однако анализ продолжается обычно дольше, так как не весь ток идет на выделение металла, в особенности когда в растворе его остается мало.

Перемешивание электролита быстро подводит ионы к электроду и поэтому позволяет пользоваться током большой силы, ускоряя таким образом электролиз.

2. Требования, предъявляемые к осадку

Требования, предъявляемые к осадку в электроанализе, в общем те же, что и вообще в весовом анализе. Осадок должен быть практически чист, т. е. иметь состав, отвечающий формуле. Вследствие особого строения кристаллической решетки металлов они не захватывают ионов, находящихся в растворе; следовательно, возможность сопряженного осаждения значительно меньше, чем при обычных осадках, имеющих ионную структуру. При электроанализе смесей можно ожидать совместного осаждения двух металлов. Однако, если потенциалы выделения таких металлов достаточно далеки (или, если их искусственно «раздвинуть» созданием соответственных химических условий), то, удерживая напряжение в определенных границах, можно избежать разряда одного из ионов; неразряженные же ионы, как сказано, не осаждаются в решетке металла. Таким образом, создав определенные химические и физические условия, можно полностью избежать явления сопряженного осаждения.

Осадок должен быть практически нерастворим. Это требование к осадкам в электроанализе удовлетворяется полностью, так как металлы не растворимы в воде. Полнота осаждения в электроанализе зависит не от растворимости, а от других причин.

«Осадителями» при электролизе являются электроны, которые нельзя прибавить к раствору «в избытке». Поэтому главной причиной неполноты осаждения при электролизе может быть недостаточное пропускание тока. Для полного осаждения необходимо доставить к катоду не только электроны, но и катионы осаждаемого металла. Поэтому перемешивание раствора способствует полноте осаждения и ускоряет анализ. Для перемешивания иногда можно ограничиться нагреванием, при чем, кроме конвекционных токов, перемешивание ускоряется также большей скоростью диффузии ионов.

3. Условия осаждения

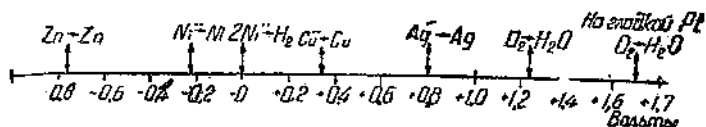
Условия получения осадка, как вообще в весовом анализе, имеют исключительное значение. Для правильного осаждения необходим ряд физических и химических условий.

К физическим условиям относятся главным образом напряжение и сила применяемого для электролиза тока.

При осаждении металла на катоде идет процесс: $Me^+ + e = Me_{металл}$. Однако присоединение электрона к иону металла идет не при всяких условиях. Для этой реакции необходимо подвести к катоду некоторый избыток электронов так, чтобы создалось определенное напряжение тока, разность потенциалов между катодом, отдающим электроны, и раствором, отдающим ионы металла. Величина этой разности потенциалов зависит от характера металла и от концентрации ионов металла в растворе.

Благородные, инертные металлы, как известно, неохотно переходят в раствор в состоянии ионов, и следовательно, обратный процесс перехода ионов в молекулы идет легко. Поэтому для электролитического осаждения инертного металла достаточно небольшого напряжения. Неблагородные, активные металлы, наоборот, легко переходят из молекулярного в ионное состояние, поэтому для обратного процесса осаждения ионов в виде металла потребуется большее напряжение.

Это можно наглядно видеть из так называемого ряда напряжений, который представлен графически на фиг. 38.



Фиг. 38.

Указанные здесь величины относятся к одинаковым условиям концентрации—обычно к 1N концентрации соответствующего иона. Для определения разности потенциалов на границе между электродом из какого-либо металла и раствором его ионов, надо опустить в раствор какой-либо другой проводник, чтобы включить раствор в измерительную цепь. Но тогда возникает вторая граница: металл 2-й/раствор; поэтому измеряется лишь разность двух скачков потенциала на границах $Me_1/\text{раствор}$ и $Me_2/\text{раствор}$.

Поэтому для численного выражения разности потенциалов выбирают какой-либо потенциал $Me/\text{раствор}$ за нуль. Обычно принято за нуль принимать потенциал на границе:

губчатая Pt, насыщенная $H_2/1N H^+$.

Числа таблицы показывают, какое напряжение дает элемент, составленный из водородного электрода и данной пары $Me/1N = Me^+ \oplus$. Но из диаграммы легко рассчитать напряжение всякого другого элемента, найдя разницу между электродами, составляющими этот элемент. При электроанализе на аноде обычно выделяется кислород; если на катоде выделяется водород, то, как видно из диаграммы, напряжение поляризационного элемента равно 1,23 в. Следовательно, электролиз раствора начнется лишь тогда, когда мы приложим напряжение больше чем 1,23 в. Если же в растворе будет Cu^{++} , то медь как более благородный элемент, чем водород, будет выделяться током легче, чем H_2 .

Из диаграммы видно, что разность между потенциалами Cu и кислорода меньше, чем при выделении H_2 , а именно: $1,23 - 0,34 = 0,89$ в.

Серебро как более инертный металл, чем медь, должно выделяться еще легче — в диаграмме оно стоит еще ближе к O_2 , чем медь. Таким образом, для определения напряжения, необходимого для электролиза данного раствора, надо найти разницу между потенциалом иона, выделяющегося на катоде, и потенциалом иона, выделяющегося на аноде.

К сказанному нужно сделать еще существенное добавление. Из диаграммы видно, что для выделения на катоде, например, цинка (на аллоде — попрежнему O_2) необходимо напряжение $1,23 - (-0,76) = 1,99$ в. Таким образом, если в кислый раствор соли цинка пропускать электрический ток, то на катоде должен был бы выделяться не цинк, а водород, для которого достаточно значительно меньшего напряжения ($1,23$ в). В действительности однако легко выделяется цинк; это объясняется явлением так называемого перенапряжения. Принятая в таблице за нуль разность потенциалов $H_2/1N H^+$, относится к тому случаю, когда водород выделяется на губчатой платине, легко растворяющей водород. Если же вместо губчатой платины взять другой электрод, то выделение водорода затрудняется, и для того, чтобы начался электролиз, необходимо приложить несколько большее напряжение.

Такое увеличенное напряжение называют перенапряжением для водорода на данном электроде. Это явление наблюдается не только для водорода; так, например, кислород выделяется на гладком платиновом электроде лишь при перенапряжении $1,76$ (фиг. 38). Перенапряжение для водорода зависит от концентрации H^+ -ионов в растворе, от состава и свойств поверхности электрода и от физических условий — температуры и плотности тока. Зависимость от электрода можно показать на таких примерах. Если за нуль принимается потенциал H_2 на губчатой платине, то на гладкой платине потенциал будет более отрицательный: $-0,09$ в; на свинцовом электроде: $-0,64$ в; на цинке: $-0,70$ в; наибольшее перенапряжение — на ртути: $-0,78$ в. Таким образом, если вместо платинового катода взять ртутный, то для электролиза серной кислоты (при гладком Pt-аноде) надо приложить напряжение: $1,67 - (-0,78) = 2,45$ в. Явление перенапряжения дает возможность осаждать ряд металлов, стоящих в ряду напряжений ниже водорода (т. е. менее инертных). Без явления перенапряжения нельзя было бы осаждать на катоде таких металлов, как, например, Pb (в свинцовых аккумуляторах), хром, цинк, никель и др.

Потенциал электрода зависит не только от индивидуальности металла, но и от концентрации его ионов в растворе. Очевидно, чем больше концентрации ионов металла в растворе, тем легче выделить их на электроде; при уменьшении концентрации ионов выделение их затрудняется, необходимо увеличивать напряжение для выделения их на катоде.

Зависимость потенциала от концентрации ионов выражается формулой Нернста:

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{ионов}} = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C_{\text{ионов}}$$

где n — валентность ионов, а C — их концентрация, E_0 — потенциал при $1N$ концентрации, когда $\lg C = \lg 1 = 0$. Число $0,058$ относится к обычной температуре.

Для примера рассмотрим осаждение серебра из сернокислого раствора. Из диаграммы (фиг. 38) находим для серебра $E_0 = 0,80$ в, а для кислорода на гладком платиновом аноде $E_0 = 1,7$ в.

Следовательно, электролиз 1N раствора Ag_2SO_4 начнется при напряжении: $1,7 - 0,8 = 0,9$ в. Осаждение серебра можно закончить, если в 100 мл раствора останется 0,00001г, т. е. практически невесомое количество. 10^{-6} г на 100 мл дает 10^{-4} г на литр или, деля на атомный вес Ag, получаем около 10^{-6} грамм эквивалентов в литре. Тогда потенциал $E = E_0 + 0,058 \lg [Ag^+] = 0,80 + 0,058 \lg 10^{-6} = 0,80 - 0,35 = 0,45$ в по отношению к водородному электроду. Если на аноде попрежнему выделяется кислород, то напряжение разложения будет: $1,7 - 0,45 = 1,25$ в. Таким образом, при электролизе напряжения нужно увеличивать от 0,9 до 1,25 в.

Если на ряду с серебром имеется медь, то из фиг. 38 находим $E_0 = -0,35$ в и напряжение разложения для $CuSO_4$ (на катоде Cu, на аноде O_2) будет: $1,7 - 0,35 = 1,35$ в. Тогда, электролизуя раствор, содержащий $CuSO_4$ и Ag_2SO_4 , будем иметь следующее. При напряжении от 0,9 до 1,25 в будет выделяться лишь серебро, осаждение которого закончится практически при 1,25 — 1,30 в. Осаждение меди может начаться лишь при напряжении 1,35 в или большем (так как концентрация Cu^{++} обычно слабее 1N). Из этого примера видим условия разделения двух металлов, пользуясь током различного напряжения.

Сила тока влияет на скорость электролиза и на характер осадка. Для характеристики процесса осаждения интересна не сила тока, а скорость подхода тока к единице поверхности электрода.

Поэтому указывают обычно плотность тока, т. е. количество ампер на 100 см² поверхности электрода. Зависимость качества осадка от силы тока можно показать на примере осаждения серебра.

В электроанализе различают три формы осадков.

1. Кристаллические друзы — когда осадок неплотно пристает к электроду, образуя кристаллические ветви, висящие на катоде. Такой осадок легко обрывается с электрода, что приводит к потерям.

2. Нормальный осадок, плотно и равным слоем покрывающий электрод.

3. Губка — наихудший вид осадка, когда образуется черная губчатая масса, легко отваливающаяся от электрода и сильно окисляющаяся. Причины образования губки недостаточно выяснены. Обычно она образуется при слишком большой плотности тока; тогда вследствие быстрого выделения металла в слое, близком к электроду, начинается выделение водорода и образование губки.

При осаждении серебра из раствора $AgNO_3$ можно наблюдать все три вида осадков в зависимости от плотности тока. При слишком слабой плотности тока замечают на какой-либо части катода, более близкой к аноду, образование кристаллической ветки, растущей по направлению к аноду. Таким образом, путь тока еще более укорачивается, и образующаяся кристаллическая ветка еще более разрастается.

При средних значениях плотности тока образуется хороший осадок. При большой плотности тока легко образуются черный губчатый осадок, особенно легко он получается в присутствии меди.

В других случаях имеем в общем такую же зависимость качества осадка от плотности тока. Однако величины и интервал благоприятной плотности тока (средний интервал) зависят очень сильно от состава

раствора. Так, в азотнокислом растворе серебра средний интервал, т. е. плотность тока, при которой получается хороший осадок, очень невелик, поэтому трудно получить хорошие результаты. Средний интервал значительно шире в сернокислых растворах и очень широк в комплексных цианистых растворах, когда образования губки не наблюдают даже при очень большой плотности тока. Сильное перемешивание также расширяет средний интервал, так как, быстро подводя ионы к электроду, затрудняет образование губки.

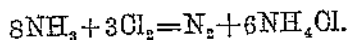
4. Химические условия осаждения

Частично о химических условиях сказано выше; подбирая подходящий состав электролита, можно пользоваться большей плотностью тока и таким образом ускорять осаждение.

Вообще осаждение из раствора простых ионов дает часто худшие результаты, чем осаждение из раствора комплексных ионов. Если металл хорошо осаждается из простых растворов, не нужно переводить его в комплексные соединения. Последние полезно применять в тех случаях, когда нужно покрыть электрод предохранительным слоем какого-либо металла. Вообще химические условия сильно зависят от индивидуальности осаждаемого металла. Ниже дается лишь краткая общая характеристика.

1. *Азотнокислые растворы.* В присутствии нитратов электролиз часто сильно затягивается, так как на катоде идет лишняя реакция — восстановление нитрат-иона в NO_2 или в NH_3 . Определению инертных металлов нитраты не вредят, но сильно задерживают выделение неинертных металлов. Поэтому азотная кислота полезна часто при разделении некоторых металлов. Так, например, в присутствии HNO_3 можно отделять медь от цинка, не наблюдая за напряжением, так как из азотнокислого раствора цинк не осаждается. Но в присутствии нитратов невыгодно определять цинк, потому что даже из щелочного раствора его осаждение начнется лишь после восстановления NO_3^- в аммиак.

2. *Солянокислые растворы* почти не применимы. Выделяющийся на аноде хлор частично растворяет анод, а частью остается в растворе, попадает на катод и растворяет осажденный на катоде металл. В присутствии хлоридов электролиз можно вести лишь при прибавлении сильного восстановителя, например гидросилимина. Можно также осаждать из аммиачных растворов, так как выделяющийся хлор окисляет аммиак:



3. *Сернокислые растворы.* Присутствие сульфатов не мешает электролизу, поэтому такие растворы обычно наиболее удобны.

4. *Аммиачные растворы* применяются для определения ионов, дающих комплексы с аммиаком. Так как аммиак слабо проводит ток, то к раствору всегда добавляют в качестве электролита аммонийную соль — обычно $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Осаждение из аммиачных растворов не всегда дает хорошие осадки.

5. *Раствор в едкой щелочи* применяют главным образом для определения цинка, получая при этом хорошие результаты.

Кроме указанных растворов применяют ряд других, как, например, цианистые, оксалатные, растворы сульфосолей и т. д.

Примеры определений

(Типы задач)

Определение серебра меди. Анализ серебряного припоя. Разделение меди и серебра. Определение свинца; меди и свинца в латуни; определение цинка, цинка в латуни; определение никеля. Анализ сплава никеля и меди

Определение серебра

Наилучший осадок серебра получается из раствора цианистого комплекса; однако работа с таким раствором имеет ряд неудобств; KCN очень ядовит, затрудняется проба на полноту осаждения, частично может раствориться платиновый анод. Осаждение из азотно-кислого раствора неудобно, так как легко образуется плохой осадок. Обычно осаждают серебро из сернокислого раствора. На 100 мл раствора Ag_2SO_4 , содержащего 0,5—0,7 г серебра, берут 3—4 мл серной кислоты, нагревают до 70—80° и электролизуют. Для получения хорошего осадка напряжение не должно превышать 1,37 в. Плотность тока около 0,5—1,5 а на 10 см². При перемешивании мешалкой можно осадить 0,5 г серебра за 10—15 минут. К концу определения сила тока сильно уменьшается, так как напряжение 1,3—1,4 в недостаточно для разложения серной кислоты и поэтому по мере осаждения ионов серебра раствор перестает проводить ток.

Для пробы на полноту осаждения берут несколько капель раствора на часовое стекло и, прибавив каплю KCl, наблюдают на темном фоне, образуется ли муть от AgCl. После осаждения, как обычно, электрод споласкивают водой, спиртом, высушивают и взвешивают.

Для очистки электрода растворяют осадок серебра в азотной кислоте при нагревании.

Определение меди

Медь осаждается хорошо из азотнокислого или из сернокислого растворов. Осаждение из азотнокислого раствора удобно при отделении от металлов, не осаждающихся при избытке HNO_3 . Однако в азотнокислом растворе выделение меди затягивается: нагревание, которое обычно ускоряет осаждение, в азотнокислом растворе может привести к растворению меди. При электролизе образуется немного азотистой кислоты, которая способствует растворению меди; для разрушения HNO_2 полезно прибавить немного мочевины. Промывать катод надо не выключая тока.

Значительно удобнее определение в сернокислом растворе. На 10 мл раствора CuSO_4 , содержащего 0,4—0,5 г меди, берут около 1 мл серной кислоты, нагревают до 80—90° и электролизуют. Напряжение должно быть около 2 в или выше; можно накоротко (т. е. без реостата) включить свинцовый аккумулятор, при чем ток по мере выделения меди ослабевает. При перемешивании применяют большее напряжение и силу тока, осаждая 0,3—0,5 г меди за 5—15 минут. На полноту осаждения пробуют, когда в растворе исчезает окраска от меди. Доливают немного воды и наблюдают, покрывается ли медью свежая часть катода. Можно также сделать капельную пробу посредством $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Если электролиз заканчивают в горячем растворе, то промывать водой нужно не размыкая тока. Опускают в стакан с водой, потом в спирт, высушивают при 80—90° и взвешивают.

Для очистки электрода растворяют осадок меди в азотной кислоте при нагревании.

Разделение меди и серебра. Анализ серебряного припоя

Навеску сплава около 0,5—0,7 г переносят в стакан, закрывают часовым стеклом, заливают водой и, прибавив азотной кислоты, растворяют при слабом нагревании. После растворения переносят в чашку, осторожно приливают 2—3 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают на водяной, потом на песчаной бане до появления паров серной кислоты. Во время выпаривания собирают аппаратуру для электролиза, например по схеме (см. выше «Техника»), готовят электроды и взвешивают катод. Раствор после удаления азотной кислоты и охлаждения разбавляют водой, переливают в стакан с электродами — при разомкнутом токе. Нагревают до 70—90°, устанавливают реостат на наибольшее сопротивление и включают ток (достаточно одного аккумулятора); далее движением ползунка реостата уменьшают его сопротивление так, чтобы напряжение на электродах было не больше 1,37 в. Плотность тока — около 0,8—1 а на 100 см² катода. Во время осаждения серебра раствор подогревают и по временам проверяют напряжение. По мере осаждения серебра сила тока уменьшается.

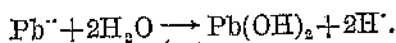
Завершив проверку на полноту осаждения серебра, выключают ток, споласкивают электрод над жидкостью, погружают в воду, затем в спирт, высушивают и взвешивают.

После взвешивания тот же катод снова опускают в анализируемый раствор, подогревают и включают накоротко (без реостата) ток от аккумулятора для осаждения меди. Заключивают определение Cu, как указано выше — об осаждении меди.

После определения очищают электрод от Cu и Ag азотной кислотой.

Определение свинца

Свинец можно при некоторых условиях осадить на катоде в форме металла. Однако значительно легче и удобнее он осаждается на аноде в виде двуокиси. Для объяснения этого процесса существует два предположения. Первое предположение исходит из гидролиза соли



Гидрат $\text{Pb}(\text{OH})_2$ имеет амфотерные свойства и может диссоциировать по типу кислоты: $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{PbO}_2^{--}$.

Образовавшийся анион PbO_2^{--} идет к аноду, отдавая электроны, осаждается в виде PbO_2 . Против этого предположения говорит то, что осаждение лучше идет в сильно азотнокислом растворе, где гидролиз Pb^{++} и диссоциация $\text{Pb}(\text{OH})_2$ по типу кислоты мало вероятны. Более общепринято следующее объяснение. Двухвалентный свинец окисляется на аноде до четырехвалентного, который, как очень слабое основание, легко гидролизует: $\text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$. Образования PbO_2 однако не наблюдают в растворе, а только на аноде; это объясняют тем, что PbO_2 электрофорезом переносится на анод.

Электролиз можно вести при обычной температуре в присутствии 10-объемных процентов HNO_3 (уд. в. 1,4) при плотности тока 0,05 а на 100 см², но тогда осаждение продолжается долго. Нагревая до 50—70°, прибавляют 20% (объемных) HNO_3 и увеличивают плотность тока до 1,5 а на 100 см²; тогда можно осадить 0,5—0,7 г PbO_2 в течение одного часа. При небольших количествах свинца присутствие серной

кислоты не влияет; если даже часть свинца осаждается в виде $PbSO_4$, то последний во время электролиза растворяется и осаждается на аноде в форме двуокиси.

Для осаждения двуокиси свинца надо брать платиновый анод со значительной поверхностью; короткая проволока непригодна, так как осадок может отстать от электрода. Для проверки полноты осаждения доливают воды и наблюдают, выделяется ли коричнево-черный осадок PbO_2 на свежей поверхности анода. Осадок промывают водой, не выключая тока, затем опускают на несколько минут в стакан с водой; спиртом промывать не нужно. Высушивают при температуре 220° ; при меньшей температуре остается заметное количество связанной воды, а при накаливании осадок переходит в желтую окись свинца. После взвешивания электрод очищают, растворяя двуокись свинца в азотной кислоте в присутствии щавелевой кислоты.

Присутствие других катионов и анионов часто приводит к увеличенным результатам. Присутствие меди, наоборот, полезно, так как без этого часть свинца при небольшой кислотности раствора может осесть на катоде в форме металла. Если же присутствует более инертный металл — медь, то на катоде будет осаждаться медь, а не свинец.

Анализ латуни. Определение меди и свинца

Навеску сплава 0,5—0,7 г заливают водой, растворяют в 5—7 мл азотной кислоты и нагревают до удаления окислов азота. Во время растворения собирают прибор для электролиза. Анод нужно брать большой поверхности; хорошо, например, взять в качестве катода — чашку, а анодом — платиновый диск (при большом количестве свинца берут, наоборот, чашку — анодом, а диск — катодом). Катод и анод хорошо очищают азотной кислотой, высушивают и взвешивают. Собирают прибор, переливают анализируемый раствор в сосуд для электролиза и разбавляют водой до 25—30 мл. Тогда в растворе получится около 20% HNO_3 , что ускоряет осаждение двуокиси свинца, хотя и задерживает осаждение меди. Нагревают до $60—80^\circ$ и включают ток в 3—4 с и 1,5—3 а на 100 см². Через полчаса наливают немного воды; если свежеспокрытая часть анода лишь слабо покрывается осадком PbO_2 , то прекращают нагревание и разбавляют холодной водой до 100—150 мл. При этом на катоде довольно быстро осаждается медь, а на аноде — остаток двуокиси свинца. Если выделение меди затягивается вследствие присутствия большого количества азотной кислоты, тогда можно немного нейтрализовать раствор аммиаком. При большой силе тока азотная кислота, наоборот, может восстановиться в большей части до аммиака, и тогда в нейтральном растворе получается черный осадок губчатой меди. В таких случаях подкисляют раствор серной кислотой.

После окончания осаждения меди споласкивают электроды, не прерывая тока, или быстро сливают раствор и споласкивают электроды. Эту операцию надо делать очень осторожно, чтобы избежать соприкосновения катода с анодом, так как даже при непродолжительном коротком замыкании растворяется часто вся двуокись свинца и значительная часть меди.

Электроды высушивают и взвешивают, как указано выше, при Cu и Pb. Раствор после электролиза сохраняют, если предполагается определение цинка,

Определение цинка

Определение цинка можно вести из различных растворов, однако при всех условиях необходим значительный навык в работе, чтобы хорошо произвести определение. Лучшее всего осаждение идет из раствора в едком натре, т. е. из раствора цинката. Так как цинкат получают из обычной соли цинка, то в растворе остается анион соли, который часто влияет на ход определения. Присутствие хлоридов нежелательно, потому что при электролизе на аноде образуется гипохлорит, окисляющий цинк. Присутствие нитратов затягивает осаждение, так как на катоде ток затрачивается на восстановление нитратов до аммиака, и цинк иногда долго не выделяется. Присутствие сульфатов не мешает определению, поэтому, по возможности, нужно работать с растворами сульфатов. Во всех случаях в растворе должен быть избыток едкой щелочи; обычно берут 3—8 г NaOH сверх количества, необходимого на нейтрализацию кислого раствора соли цинка. Лучше пользоваться прозрачным, хорошо отстоявшимся концентрированным раствором едкого натрия.

Цинк не осаждают непосредственно на платиновом катоде, так как образуется сплав, и электроды портятся. Поэтому платиновые электроды необходимо хорошо покрыть слоем меди. Еще проще пользоваться катодом из другого материала, например никелевой, медной или латунной сеткой. Латунную сетку хорошо амальгамировать; для этого ее очищают азотной кислотой, опускают в раствор 1 г $HgCl_2$ и 5 мл HNO_3 в 200 мл воды и пропускают 1 час ток силой 0,1 а, включая в качестве анода платиновую проволоку. Амальгамированный электрод промывают соляной кислотой, водой, спиртом и высушивают при 70—80°.

Приготовив электроды и раствор, включают ток напряжением 4—6 в; плотность тока 1—4 а на 100 мл.

Вначале электролиз быстрее идет при нагревании, но последние следы цинка плохо осаждаются из горячего раствора. Поэтому раствор нагревают лишь в начале электролиза, а затем нагревание прекращают. Однако если пользуются сильным током, то раствор может нагреваться от прохождения тока. В таком случае полезно под конец осаждения опустить стакан с электролитом в холодную воду.

На полноту осаждения можно пробовать обычным способом, доливая воды и наблюдая свежую часть катода, так как сероватый осадок цинка легко заметен на медной или латунной сетке. Но при таком способе медная сетка на границе между раствором и воздухом легко окисляется, так что лучше электрод полностью погружать в раствор, а на полноту осаждения делать капельную пробу. Пробу берут лишь тогда, когда на катоде заметно усилится выделение водорода; несколько капель раствора подкисляют уксусной кислотой и, прибавив $K_4Fe(CN)_6$, наблюдают — образуется ли белый (желтоватый) осадок ферроцианида цинка. Когда осаждение окончено — споласкивают электрод не прерывая тока. После споласкивания спиртом высушивают при 70—90° и взвешивают.

Очищают электрод, опуская его в серную кислоту (1:4).

Определение цинка в латуни

Навеску латуни растворяют и осаждают медь и свинец, как сказано выше, при разделении Си и Pb. Растворяя латунь, надо стараться не брать больше азотной кислоты, чем указано (5—7 мл), по-

тому что азотная кислота задерживает осаждение цинка. После осаждения меди и свинца к раствору прибавляют концентрированного раствора NaOH до выпадения осадка гидроокиси цинка и, кроме того избыток, из расчета 4—6 г NaOH на 100 мл раствора.

Гидрат окиси цинка растворяется (можно ускорить нагреванием); так как в сплаве обычно бывает железо, то после растворения цинка остается осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Электролиз можно вести не отфильтровывая гидроокиси железа, потому что осадок лишь незначительно восстанавливается на катоде.

Приготовив и взвесив медный или латунный катод, нагревают раствор до кипения, вливают в сосуд для электролиза и включают ток. При пользовании аккумуляторами включают последовательно 2—4 двухвольтовых аккумулятора и регулируют реостатом силу тока, работая при 1—3 а. При работе от источника постоянного тока включают 4—6 ламп. Из очень горячего раствора и в присутствии большого количества нитратов вначале цинк иногда не осаждается. По мере восстановления нитратов, выделение цинка ускоряется. Под конец, если раствор горячий, охлаждают его, поставив в стакан с водой (не выключая тока). Пробуют на полноту осаждения, споласкивают электрод не размыкая тока, опускают в воду, потом в спирт и сушат.

Определение никеля

Никель осаждают обычно из раствора аммиачного комплекса в присутствии избытка аммиака. При недостатке аммиака легко выпадает закись никеля, которая осаждается вместе с металлическим никелем на катоде, а на аноде образуется черный осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При 0,1—0,15 г никеля на 100 мл раствора берут 25 мл аммиака (уд. в. 0,91); при употреблении аммиака, содержащего пиридин, получается плохой осадок. Для увеличения электропроводности раствора прибавляют сернокислый аммоний. Относительно влияния присутствующих в растворе анионов можно сказать следующее. Лучшее всего исходить из сульфата никеля. Присутствие нитратов не мешает, если перед электролизом тщательно удалить кипячением азотистую кислоту, образующуюся при растворении металла или при предыдущем электролизе кислого раствора. Органические кислоты должны отсутствовать, иначе никель осаждается с примесью значительного количества углерода.

Другие металлы не должны присутствовать. Нагревать раствор не надо, потому что аммиак улетучивается. В качестве катода надо применять сетку, так как на гладкой поверхности никель осаждается хуже — часто отслаивается как корка. В качестве анода лучше применять пассивированное железо (аммиачный раствор действует на платиновый анод). Для приготовления этого электрода толстую железную проволоку хорошо очищают сначала механически, потом соляной кислотой и споласкивают. Перед электролизом — ее пассивируют, погружая на короткое время в азотную кислоту (уд. в. 1,4), и промывают водой.

Напряжение должно быть не ниже 3 в, при чем его можно сильно повышать так же, как и плотность тока. При малой плотности тока на катоде выделяется много водорода и мало никеля; при слишком большой силе тока раствор сильно нагревается, аммиак улетучи-

вается $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$. Когда раствор обесцветится делают пробу на полноту осаждения. Для этого несколько капель раствора берут на часовое стекло, нагревают до прекращения сильного аммиачного запаха и пробуют диметилглиоксимом. Электрод вынимают из раствора не прерывая тока, опускают в воду, затем в спирт и высушивают.

Анализ сплава никеля и меди

Навеску сплава 0,3—0,5 г растворяют в 4—6 мл азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и разбавляют водой до 100 мл. Прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и осаждают медь при напряжении 2 в, как указано при анализе меди. После этого раствор хорошо кипятят до удаления азотистой кислоты, охлаждают, нейтрализуют аммиаком и прибавляют избыток аммиака—около 25—30 мл. Если при этом выпадает немного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ —можно не отфильтровывать осадка, так как он лишь очень мало восстанавливается на катоде. Прибавляют 3 г сернокислого аммония и осаждают никель, как указано выше, при Ni.

ТАБЛИЦЫ

ТАБЛИЦА АТОМНЫХ ВЕСОВ.

Азот	N	14,008
Алюминий	Al	26,97
Барий	Ba	137,36
Бериллий	Be	9,02
Бор	B	10,82
Бром	Br	79,916
Ванадий	V	50,95
Висмут	Bi	209,00
Водород	H	1,0078
Вольфрам	W	184,0
Галлий	Ga	69,72
Германий	Ge	72,60
Железо	Fe	55,84
Золото	Au	197,2
Индий	In	114,76
Иод	I	126,92
Иридий	Ir	193,1
Иттрий	Y	88,92
Кадмий	Cd	112,41
Калий	K	39,96
Кальций	Ca	40,08
Кислород	O	16,000
Кобальт	Co	58,94
Кремний	Si	28,06
Лантан	La	138,92
Литий	Li	6,940
Магний	Mg	24,32
Марганец	Mn	54,93
Медь	Cu	63,57
Молибден	Mo	96,0
Мышьяк	As	74,91
Натрий	Na	22,997

Никель	Ni	58,69
Ниобий	Nb	92,91
Олово	Sn	118,70
Осмий	Os	191,5
Палладий	Pd	106,7
Платина	Pt	195,23
Празеодим	Pr	140,92
Радий	Ra	225,97
Ртуть	Hg	200,61
Рубидий	Rb	85,44
Рутений	Ru	101,7
Свинец	Pb	207,22
Селен	Se	78,96
Сера	S	32,06
Серебро	Ag	107,880
Стронций	Sr	87,63
Сурьма	Sb	121,76
Таллий	Tl	204,39
Тантал	Ta	181,4
Теллур	Te	127,61
Титан	Ti	47,90
Торий	Th	232,12
Углерод	C	12,00
Уран	U	238,14
Фосфор	P	31,02
Фтор	F	19,00
Хлор	Cl	35,457
Хром	Cr	52,01
Цезий	Cs	132,91
Церий	Ce	140,13
Цинк	Zn	65,38
Цирконий	Zr	91,22

ТАБЛИЦА УДЕЛЬНЫХ ВЕСОВ

Удельный вес сильных кислот при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ в безвоздушном пространстве

по С. Lunge

Уд. вес при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (безвоздушное пространство)	Весовые проценты			Уд. вес при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (безвоздушное пространство)	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	3,02	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	37,87
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

Уд. вес 15° при 4° (безвоздуш- ное про- странство)	Весовые проценты		Уд. вес 15° при 4° (безвоздуш- ное про- странство)	Весовые проценты H ₂ SO ₄	Уд. вес 15° при 4° (безвоздуш- ное про- странство)	Весовые проценты H ₂ SO ₄
	HNO ₃	H ₂ SO ₄				
1,350	55,79	44,82	1,540	63,43	1,730	79,80
1,355	56,66	45,35	1,545	63,85	1,735	80,24
1,360	57,57	45,88	1,550	64,21	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	67,12	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	86,20
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	74,63	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
1,475	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	58,23	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	94,39	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	—	—

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	0,51	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	26,83
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	—

Удельный вес растворов аммиака при 15° C 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
0,952	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

ТАБЛИЦА ДЛЯ ШКАЛЫ АРЕОМЕТРА ВОМЕ (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	1,263	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	0,9992	28	0,8902	45	0,8066
12	0,9985	29	0,8808	46	0,8022
13	0,9979	30	0,8795	47	0,7978
14	0,9973	31	0,8742	48	0,7936
15	0,9969	32	0,8690	49	0,7892
16	0,99605	33	0,8639	50	0,7849
17	0,99512	34	0,8588	51	0,7807
18	0,99480	35	0,8538	52	0,7766
19	0,99420	36	0,8488	53	0,7725
20	0,99359	37	0,8439	54	0,7684
21	0,99300	38	0,8391	55	0,7643
22	0,99241	39	0,8348	56	0,7604
23	0,99183	40	0,8295	57	0,7565
24	0,99125	41	0,8248	58	0,7526
25	0,99068	42	0,8202	59	0,7487
26	0,99012	43	0,8156	60	0,7449

ТАБЛИЦЫ ЛОГАРИФМОВ

Четырехзначные логарифмы

Пропорц. части 1

N.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0124	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	27	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	2	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	8	9
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7420	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7521	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7665	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
N.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

N.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8109	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8264	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8477	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9428	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9883	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4
100	00000	00043	00087	00130	00173	00217	00260	00303	00346	00389	4	9	13	17	22	26	30	35	39
101	00432	00475	00518	00561	00604	00647	00689	00732	00775	00817	4	9	13	17	22	26	30	34	38
102	00860	00903	00945	00988	01030	01072	01115	01157	01199	01242	4	8	13	17	21	25	30	34	38
103	01284	01326	01368	01410	01452	01494	01536	01578	01620	01662	4	8	13	17	21	25	29	34	38
104	01703	01745	01787	01828	01870	01912	01953	01995	02036	02078	4	8	12	17	21	25	29	33	37
105	02119	02160	02202	02243	02284	02325	02366	02407	02449	02490	4	8	12	16	21	25	29	33	37
106	02531	02572	02612	02653	02694	02735	02776	02816	02857	02898	4	8	12	16	20	24	28	32	36
107	02938	02979	03019	03060	03100	03141	03181	03222	03262	03302	4	8	12	16	20	24	28	32	36
108	03342	03383	03423	03463	03503	03543	03583	03623	03663	03703	4	8	12	16	20	24	28	32	36
109	03743	03782	03822	03862	03902	03941	03981	04021	04060	04100	4	8	12	16	20	24	28	31	36
110	04139	04179	04218	04258	04297	04336	04376	04415	04454	04493	4	8	12	16	20	24	28	31	36
N.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

lg	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	1	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	1	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	1	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	1	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1990	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	1	1	1	2	2	3
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.43	2692	2699	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.44	2754	2760	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.50	3162	3169	3176	3183	3190	3197	3204	3211	3218	3225	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.51	3232	3239	3246	3253	3260	3267	3274	3281	3288	3295	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.52	3302	3309	3316	3323	3330	3337	3344	3351	3358	3365	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.53	3372	3379	3386	3393	3400	3407	3414	3421	3428	3435	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.54	3442	3449	3456	3463	3470	3477	3484	3491	3498	3505	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.55	3512	3519	3526	3533	3540	3547	3554	3561	3568	3575	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.56	3582	3589	3596	3603	3610	3617	3624	3631	3638	3645	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.57	3652	3659	3666	3673	3680	3687	3694	3701	3708	3715	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.58	3722	3729	3736	3743	3750	3757	3764	3771	3778	3785	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.59	3792	3799	3806	3813	3820	3827	3834	3841	3848	3855	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.60	3862	3869	3876	3883	3890	3897	3904	3911	3918	3925	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.61	3932	3939	3946	3953	3960	3967	3974	3981	3988	3995	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.62	4002	4009	4016	4023	4030	4037	4044	4051	4058	4065	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.63	4072	4079	4086	4093	4100	4107	4114	4121	4128	4135	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.64	4142	4149	4156	4163	4170	4177	4184	4191	4198	4205	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.65	4212	4219	4226	4233	4240	4247	4254	4261	4268	4275	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.66	4282	4289	4296	4303	4310	4317	4324	4331	4338	4345	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.67	4352	4359	4366	4373	4380	4387	4394	4401	4408	4415	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.68	4422	4429	4436	4443	4450	4457	4464	4471	4478	4485	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.69	4492	4499	4506	4513	4520	4527	4534	4541	4548	4555	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.70	4562	4569	4576	4583	4590	4597	4604	4611	4618	4625	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.71	4632	4639	4646	4653	4660	4667	4674	4681	4688	4695	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.72	4702	4709	4716	4723	4730	4737	4744	4751	4758	4765	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.73	4772	4779	4786	4793	4800	4807	4814	4821	4828	4835	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.74	4842	4849	4856	4863	4870	4877	4884	4891	4898	4905	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.75	4912	4919	4926	4933	4940	4947	4954	4961	4968	4975	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.76	4982	4989	4996	5003	5010	5017	5024	5031	5038	5045	1	1	1	1	1	1	2	2	3
.77	5052	5059	5066	5073	5080	5087	5094	5101	5108	5115	1	1	1	1	1				

lg	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	3462	3470	3477	3484	3492	3499	3506	3514	3522	3528	1	1	2	3	4	5	6	7	
51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
52	3341	3349	3357	3364	3372	3380	3387	3395	3403	3411	1	2	2	3	4	5	5	6	7
53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	5	6	7
54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	5	6	7
55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	3631	3639	3648	3656	3664	3672	3681	3690	3698	3707	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	2	3	4	5	5	6	7
59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	2	3	4	5	5	6	7
60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	2	3	4	5	5	6	7
61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	2	3	4	5	5	6	7
62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	2	3	4	5	5	6	7
63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	2	3	4	5	5	6	7
64	4365	4375	4385	4395	4405	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	2	3	4	5	5	6	7
65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	2	3	4	5	5	6	7
66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	2	3	4	5	5	6	7
67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	2	3	4	5	5	6	7
68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	2	3	4	5	5	6	7
69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	2	3	4	5	5	6	7
70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	2	3	4	5	5	6	7
71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	2	3	4	5	5	6	7
72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	2	3	4	5	5	6	7
73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	2	2	3	4	5	5	6	7
74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	2	2	3	4	5	5	6	7
75	5623	5636	5649	5662	5675	5688	5702	5715	5728	5741	1	2	2	3	4	5	5	6	7
76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	2	2	3	4	5	5	6	7
77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	2	2	3	4	5	5	6	7
78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	2	2	3	4	5	5	6	7
79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	2	2	3	4	5	5	6	7
80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	2	2	3	4	5	5	6	7
81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6593	1	2	2	3	4	5	5	6	7
82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	1	2	2	3	4	5	5	6	7
83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	1	2	2	3	4	5	5	6	7
84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	1	2	2	3	4	5	5	6	7
85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	1	2	2	3	4	5	5	6	7
86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	1	2	2	3	4	5	5	6	7
87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	1	2	2	3	4	5	5	6	7
88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	1	2	2	3	4	5	5	6	7
89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	1	2	2	3	4	5	5	6	7
90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	1	2	2	3	4	5	5	6	7
91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	1	2	2	3	4	5	5	6	7
92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	1	2	2	3	4	5	5	6	7
93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	1	2	2	3	4	5	5	6	7
94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	1	2	2	3	4	5	5	6	7
95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	1	2	2	3	4	5	5	6	7
96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	1	2	2	3	4	5	5	6	7
97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	1	2	2	3	4	5	5	6	7
98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9706	9727	9750	1	2	2	3	4	5	5	6	7
99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	1	2	2	3	4	5	5	6	7
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азотная кислота, определение в воде — 274
 Азотистая кислота — 274
 Алюминиевые красцы, определение в виде окиси — 427
 Алюминий:
 а) определение в известняке 216
 б) „ в силикате — 472, 493
 в) „ в воде — 272
 Аммиак, определение в воде — 269
 Аморфные осадки — 79, 419
 Ампулки — 24
 Анализа без осаждения — 436
 „ воды — 263
 „ известняка (доломита) 214
 „ определенных соединений 96
 „ неопределенных соедин. 456
 „ сплавов — 456
 „ силикатов — 466
 „ угля — 254
 Аналитические фильтры — 24
 Аппаратура — 46, 274
 Ardagh — 83
 Арретир — 52
 Außenrith — 182
 Баббит, определение — 456, 459
 „ ускоренные способы — 454
 Барбер и Кольтгоф (Barber und Koltthoff) — 486
 Барий хлористый, определение в виде сульфата — 453
 Бабко, А. К. — 470, 480
 Бельштейн — 22
 Берцелиус, метод определения щелочных метал. в силикате 466, 481
 Блюм (Blum) — 439
 Брей — 83
 Брунн (Brunn) — 258
 Бруно — 268
 Бубе (Bube) — 408
 Беера закон — 229
 Весовая форма — 7, 33
 Весы — 44, 45, 48
 Взвешивание — 44, 50, 65, 68, 76
 Влажность — 260
 а) определение в известняке — 220
 б) „ в силикатах — 469
 в) „ конституционной — 469
 г) „ определение в угле
 Вода, анализ — 263
 Водяные бани — 18

Воздушные сушильные шкафы — 49
 Волосные кисточки — 47
 Воронки — 18
 Выпаривание жидкостей — 39
 Вычисление результатов анализа 96
 Вант-Нруйто (Van't-Kruys) — 48
 Васильева, Е. — 246
 Гавриленко, Е. С. (Gawrilenco E. S.) 269
 Гиллебранд (Hillebrand) — 167
 Губер (Huber) — 439
 Гуч и Аустин (Gooch und Austin, — 415, 439
 Гуча тигель — 486, 37
 Гуллет и Думан (Hullet und Duschak) — 42
 Деис (Deiss E.) — 255
 Де-Конинк (Koninck) — 22, 125
 Девилль, метод определения щелочных металлов в силикатах — 466, 484
 Дерфурт и Рейн (Dörfürt und Rhein) — 463
 Драко О. О. — 467
 Доломитов анализ — 214
 Железные квасцы
 а) определение в виде сульфата бария — 400
 б) определение в виде окиси железа — 422
 Железо — 447
 а) определение в железной проволоке — 424
 б) определение в виде окиси железа — 422, 424
 в) „ в известняке
 г) „ в силикате — 472, 491
 д) „ в воде — 272
 е) „ колориметрическое — 234
 Жесткость воды, определение — 264
 Задача весового анализа — 7
 Зайцева, М. И. — 236
 Замечания к общим положениям весового анализа — 82
 Захер (Sacher)
 Зола, определение в угле — 261
 Золотухин, В. К. — 491
 Известняк, анализ — 214
 Известковый метод определения щелочей — 480
 Измерительные цилиндры — 24
 Испытание весов — 72

Калибровка разновесок — 56
 Кальций хлористый, определение в
 виде хлористого серебра — 129
 Кальций
 а) определение в известняке — 217
 б) „ в силикате — 174,
 в) „ в воде — 212
 г) „ нефелометрическое — 240
 Кальций углекислый, определе-
 ние — 101
 Каолин, анализ — 156, 166
 Караогланов — 13
 Квасцы железные (определение) 122
 „ алюминатные — 127
 Кока, определение в угле — 262
 Количество осадителя — 80
 Колориметрия — 203, 228
 Кремний, определение в стали — 156
 165
 Кениг (König) — 23
 Кнорре (Knorre) — 139
 Кремневая кислота
 а) определение в силикате — 170,
 188
 б) „ в воде — 272
 в) „ в известняке — 215
 Кристаллические осадки — 96, 97
 Кубель — 266
 Кульская, О. А. — 240
 Кюстер и Тиль (Küster und Thiel) 100
 Лаваренчик, Н. А. — 179
 Летучие вещества — 262
 Лунге (Lunge) — 100
 Магний
 а) определение в известняке — 217
 б) „ в силикате — 174, 196
 в) „ в воде — 272
 г) „ нефелометрическое —
 246, 249
 Магний сервокислый, определе-
 ние — 12
 Марганец, колориметрическое оп-
 ределение — 237
 Медный купорос
 а) определение в виде сульфата
 бария — 97
 б) определение в виде окиси
 меди — 119
 Медь, определенная в баббите — 149,
 156, 286
 Менделеев, Д. М. — 184, 44
 Металлические штативы — 23
 Методика весового анализа — 78
 Мозер (Moser) — 12
 Мор — 267
 Мозер (Moser) — 157
 Мун — 262
 Михальчишин — 243
 Навеска — 210, 79, 286, 82
 Нейбауер (Neubauer) — 109
 Неопределенные соединения — 15
 Нефелометрия — 221, 240, 245
 Натрий кремнекислый — 184

Нинель. Определение посредством
 диметилглюкоксида — 116
 Осадки — 7, 281
 а) понятие — 7, 8
 б) требования, которым должны
 удовлетворять — 7, 14
 в) кристаллические — 96, 97
 г) аморфные — 96
 д) обработка в тигле Гуча — 37
 е) сушение и прокаливание
 Осаждение, техника — 27, 86, 281, 285
 Общая формула для вычисле-
 ний — 92
 Общие положения весового ана-
 лиза — 72
 Объем растворителя — 80, 82, 86.
 „ осадителя — 80
 Окисляемость воды по Кубелю 266
 Оксалатный метод определения
 щелочей в силикате — 179
 Олово, определение в баббите 161
 Осадитель (количество, объем) — 80, 86
 Осадитель взвешивание — 83
 Оствальд (Ostwald) — 13, 44
 Очистка платиновых тиглей — 20
 Папченко, Г. А. — 165
 Парные определения — 142
 Парообразователь — 25
 Перчик Ф. (Perschke)¹
 Платиновые тигли — 20
 Плотный остаток — 253
 Подготовка посуды к анализу — 25
 Получение весовой формы — 33
 Понятие об осадке — 8
 Последовательная обработка осадка,
 Поташ, определение — 138
 Потеря при прокаливании — 264
 Правила взвешивания — 76
 Прибор для осаждения кристалли-
 ческого осадка — 18
 Пробирка — 18
 Продолжительность отстаивания
 осадков — 79
 Проведение растворимости — 8
 Прокаливание осадков — 33
 Промывалки — 79
 Промывание осадков — 30
 Промывная жидкость — 87
 Проверка разновесок — 56
 Разновески — 53, 75
 Растворитель, его объем — 80
 Результаты анализа (вычисление) — 9
 Рейтер — 54
 Решение задач — 97, 119
 Ричардс (Richards) — 13, 104
 Розе (Rose) — 139
 Савченко, П. С. — 203
 Свинец (определение в баббите) —
 152, 287
 Сетки медные или железные — 23
 Сера в угле — 254
 а) определение по Эшка — 225
 б) „ по Фрезениусу — 257
 в) „ по Брунку — 258

¹ Марганец хлористый

г) определение по Тау и Бромлею — 258

д) по Рейтлингу — 157

е) по Гавриленко — 597

Снигание фильтра — 35

Серебро азотнокислое, определение в виде хлористого серебра — 156

Смита, метод определения щелочей в силикатах — 166, 183

Сода, определение — 138

Сопряженное осаждение — 8

Способ осаждения — 80

Стаканчики с притертой пробкой 24

Стаканы — 18

Стадников — 260

Стекланные пластинки — 23

Стекло, ускор. анализ — 203

Сульфаты

а) определение в медном купоросе 97

б) „ в железных квасцах — 100

в) „ в каолине — 175

г) „ в воде — 268

д) „ нефелометрическое — 252

Сурьма, определение в баббите 162

Суспендированные вещества — 263

Скрабаль (Skrahal) — 12, 98

„ и Артман (Artmann) — 12

Тамм (Tamm) — 115

Тананаев, Ив. — 160, 179, 185

Тананаев, Н. А. (Tananaeff, N. A.) 4, 108, 115, 125, 127, 135, 149, 165, 179, 182, 191, 206, 200, 259

„ и Бабко, А. К. — 168, 179, 180

„ и Бычков, М. К. — 188, 216

„ и Еременко, Л. Т. — 112, 114, 73

„ и Клейнер — 146

„ и Киладзе, А. Н. — 145, 196

„ и Лазаревич — 179

„ и Литоменко, В. — 177

„ und Pertschik F. i. — 175

„ и Починок, X. М. — 102, 219

„ и Савченко П. — 108

„ и Tananaeff, Iw — 160

„ и Тананаева, А. В. — 198

„ и Фролов, И. Д. — 131

„ и Шаповаленко, А. М. — 179, 239

„ и Шилленко — 85

Техника весового анализа — 25, 277

Тигли

„ а) Гуча — 37

„ б) фарфоровые — 19

„ в) платиновые — 20

Тимофеев — 189

Типы задач по электроанализу — 286

Титан, колориметрическое определение — 237

Треугольники для прокаливания тиглей — 22

Тредвел — 184

Тромедорф — 271

Тау и Бромлей — 259

Whptbu — 85

Уголь анализ — 254

Угольная кислота

а) определение по разности — 140

б) „ по Фрезениусу — 141

Установка весов — 70

Ускоренный анализ цемента — 146, 206, 210, 212

Ускоренный анализ стекла — 146, 201

Ускоренный анализ силиката 146, 187

Улыш — 271

Ускоренная техника и методики весового анализа — 39, 144, 146

Фарфоровые тигли — 19

Фарфоровые чаши — 17

Ферьянич, Ф. А. — 42

Фильтрование осадков — 30, 79

Фильтры аналитические — 21

Фильтры, сжигание — 35

Формула Вунзена — 81

„ вычисления — 90

Фосфат натрия, определение — 107

Фрезениус (Fresenius) — 115, 139, 141, 12

Фридрих и Брюль (Friedheim und Brühl) — 115, 139

Фольгард (Volhard) — 139

Хлор — 267

а) определение в виде хлористого серебра — 129

б) определение в воде — 267

Цемент, анализ — 206

Цинк сернокислый — 289

Часовые стекла — 16

Чиряпский, В. Н. — 214

Чувствительность, весов — 45

Шаповаленко, А. М. — 237

Шилов, Н. А. — 11

Шлак доменный (разложимый) SiO_2 , MnO , CaO , MgO — 214

Шлессер (Schlösser) — 23

Шнейдер (Schneider) — 13, 100

Щелочные металлы

а) определение в соде (поташе) в виде хлористого натрия — 128

б) определение в виде сульфата в силикате

в) 1) оксалатный метод — 179

2) известковый метод — 180

3) метод Верделлуса — 181

4) „ Смита — 183

5) „ Девилля — 184

Экспонаторы — 23

Электроанализ:

Аппаратура — 274

Техника — 277

Методика — 286

Примеры определений — 286

Эшка — 254

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловия

Введение

Исходные теоретические положения	7
Задача весового анализа	—
Понятие об осадке	8
Требования, которым должны удовлетворять осадки	14

Аппаратура

Часовые стекла—16. Фарфоровые чаши—17. Волосяные кисточки—17. Стаканы—18. Пробирки—18. Прибор для осаждения кристаллических осадков—18. Вронки—18. Промывалки—18. Водяные бани—18. Воздушные сушильные шкафы—19. Фарфоровые тигли—19. Тигли Гуча—19. Платиновые тигли—20. Треугольник для прокалывания тиглей—22. Сетки медные или железные—23. Металлические штативы—23. Стеклнные плоские пластинки—23. Экспандоры—23. Станочки с притертой пробкой—24. Измерительные цилиндры—24. Аналитические фильтры—24.

Техника

Подготовка посуды к анализу	27
Последовательная обработка осадка	—
Осаждение	30
Фильтрование и промывание	38
Получение весовой формы	37
Обработка осадка в тигле Гуча	39
Выпаривание жидкостей	—
Ускоренная техника и методика аналитического процесса	44
Весы и взвешивание	—
Вводные замечания	45
Сущность взвешивания	—
Весы и чувствительность	48
Устройство весов	53
Разновес	56
Проверка и калибровка разновесов	60
Взвешивание по методу качаний	65
Абсолютное взвешивание	68
Приведение веса к пустоте	70
Установка весов	72
Испытание весов	75
Приготовление мелких разновесов	76
Правила, соблюдаемые во время взвешивания	78

Методика

Общие положения весового анализа	79
Навеска	80
Объем растворителя	—
Количество осадителя	—
Объем растворителя для осадителя	—

Способ осаждения	80
Продолжительность отстаивания осадков	81
Фильтрование и промывание	—
Замечания к параграфу об общих положениях весового анализа	82
Навеска	—
Объем растворителя	—
Взвешивание осадителя	83
Объем растворителя для осадителя	86
Способ осаждения	—
Промывная жидкость и формула Бунзена	87
Вычисление результатов анализа	90
Примеры анализа определенных соединений	96
Предварительные замечания	97
Осадки кристаллические	—
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	—
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	99
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \quad \text{BaSO}_4 \quad \text{BaSO}_4$	100
$\text{CaCO}_3 \quad \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad \text{CaO}$	101
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \quad \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \text{MgP}_2\text{O}_7$	107
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	112
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad \text{ZnCO}_3 \quad \text{ZnO}$	113
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad \text{MnCO}_3 \quad \text{Mn}_2\text{O}_4$	114
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad \text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 \quad \text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$	116
Осадки аморфные	119
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \quad \text{CuO} \quad \text{CuO}$	119
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \quad \text{Fe}(\text{OH})_3 \quad \text{Fe}_2\text{O}_3$	122
$\text{Fe} \quad \text{Fe}(\text{OH})_3 \quad \text{Fe}_2\text{O}_3$	124
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \quad \text{Al}(\text{OH})_3 \quad \text{Al}_2\text{O}_3$	127
$\text{KCl} \quad \text{AgCl} \quad \text{AgCl}$	129
$\text{AgNO}_3 \quad \text{AgCl} \quad \text{AgCl}$	130
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad \text{Mg}(\text{OH})_2 \quad \text{SO}$	131
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \quad \text{H}_2\text{SiO}_3 \quad \text{SiO}_2$	134
Примеры анализа без осаждения	136
Предварительные замечания	—
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{NaCl} \quad \text{NaCl}$	136
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{Na}_2\text{SO}_4 \quad \text{Na}_2\text{SO}_4$	138
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad \text{MnSO}_4 \quad \text{MnSO}_4$	139
$\text{MnCO}_3 \quad \text{CO}_2$	140
Чистые определения	142
Ускоренные методы весового анализа	144
Ход ускоренного анализа	146
Определение железа	147
Определение меди	149
Определение алюминия	149
Определение свинца	152
Определение бария	153
Определение серной кислоты осаждением в виде сульфата свинца	154
Определение сульфат-иона в сульфате натрия в виде сульфата свинца	—
Определение окиси магния в сульфате магния в виде пирофосфата (через осаждение в виде фосфата магния и аммония)	156
Определение фосфат-иона в фосфорнокислом натрии в виде пирофосфата магния (через осаждение фосфата магния и аммония)	—

Примеры анализа неопределенных соединений	156
Общая характеристика	—
Анализ сплава серебра и меди	158
Анализ баббита	159
Ход анализа.—449 Обратка фильтра.—460 Обратка осадка	162
Ускоренные способы анализа баббита	164
Ускоренный метод определения кремния в чугунах и сталях	165
Анализ силикатов	166
Общие замечания	—
Анализ каолина	168
Состав каолина—168. Подготовка вещества для анализа—168. Определение гигроскопической влажности—169. Потеря при прокаливании—169. Определение SiO_2 —170. Определение Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 —172. Определение CaO —174. Определение MgO —174. Определение SO_3 —175. Определение SiO_2 по равности—175. Дистилляционный метод определения влажности	177
Определение щелочей	179
Оксидатный метод—179. Известковый метод—180. Метод Бер. целлуса—181. Метод Смита—183. Метод Девилля	184
Определение калия в присутствии натрия	184
Хлорплатиновый метод—184. Определение калия при помощи кобальтлуксанитрата натрия—185. Определение натрия посредством уксуснокислого цинкурангала	186
Ускоренный анализ силикатов	187
Общие замечания	—
Определение SiO_2 —188. Определение Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 —191. Определение MnO —194. Определение CaO —194. Определение MgO —196. Определение SO_3 —196. Дробное определение ZrO_2	198
Ускоренный анализ стекла	201
Определение MgO —203. Колориметрическое определение алюминия в стекле—203. Определение борной кислоты в стекле—204. Определение щелочных металлов в стекле	205
Ускоренный анализ цемента	206
Общие замечания	—
Ход анализа цемента	210
Анализ цемента в двух навесках	—
Дробный анализ цемента	212
Определение SiO_2 —213. Определение MgO —213. Определение CaO —213. Определение SO_3 —214. Определение Al_2O_3 и Fe_2O_3 (полуторных окислов)	214
Ускоренный анализ известняков и доломитов	214
Предварительные замечания	—
Потеря при прокаливании—215. Определение SiO_2 —215. Определение полуторных окислов—216. Определение кальция—217. Определение окиси магния—217. Определение SO_3 —218. Определение щелочных металлов—219. Определение CO_2 —220. Определение влажности	220
Ускоренный анализ разложимого кислотами доменного шлага	220
Определение полуторных окислов, CaO и MgO	222
Дробное ориентировочное определение окиси магния формальдегидным методом	224

Колориметрия и нефелометрия

Общие положения	228
Техника колориметрического и нефелометрического определения	231
Примеры колориметрических определений	234
Колориметрическое определение железа	—

Колориметрическое определение титана	235
Колориметрическое определение марганца	237
Перосульфатный способ	237
Бромометрический способ	237
Определение окиси алюминия в алюминии	239

Примеры нефелометрических определений

Нефелометрическое титрование кальций-иона	240
Нефелометрическое титрование хлор-иона	243
Нефелометрическое титрование магний-иона	246
Дробное нефелометрическое определение магния на примере павестияка (доломита)	249
Нефелометрическое определение ионов кальция сульфата и магния в силикатах	252
1. Определение кальция	252
2. Определение сульфата	252
3. Определение магния	253

Приложения

Анализ угля	254
Вводные замечания	—
Определение серы	—
Определение серы по Эшка	254
Вариант Фразениуса	257
Определение серы по Брунку	258
Определение серы по Тау и Бромлею	259
Определение серы в углях при помощи калориметрической бомбы	—
Определение влажности	260
Определение золы	261
Определение кокса и летучих веществ	262
Анализ воды	263
Определение суспендированных веществ	263
Определение плотного остатка	264
Потеря при прокаливании	264
Определение жесткости	266
Определение окисляемости по Кубелю	267
Определение хлора	267
Объемноаналитическое определение хлора по Мору	267
Определение хлора по Фольгарду	268
Определение SO_3	268
Объемноаналитическое определение SO_3 по Брунсу	269
Определение аммиака	271
Определение азотной кислоты по Ульшу	271
Определение азотистой кислоты по Тормсдорфу	272
Определение SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , SO_3	274
Электроанализ	274
Общие положения	274
Аппаратура	274
Источники постоянного тока	274
Реостаты	275
Провода	275
Цитативы и держалки для электролиза	275
Измерительные приборы	275
Электроды	276

Техника Электроанализа

Схема включения при работе с аккумуляторами	277
Схема с ламповым реостатом	278
Подготовка электродов	279

Методика	280
Навеска	—
Требования, предъявляемые к осадку	281
Условия осаждения	285
Химические условия осаждения	285
Примеры определений	286
Определение серебра	—
Определение меди	—
Разделение меди и серебра. Анализ серебряного припоя	287
Определение свинца	—
Анализ латуни. Определение меди и свинца	288
Определение цинка	289
Определение цинка в латуни	—
Определение никеля	290
Анализ сплава никеля и меди	291

Таблица

Таблица атомных весов	292
Таблицы удельных весов	293
Сильных кислот	298
Едкого калия и натрия	295
Аммиака	296
Таблица для шкалы ареометра Боме	297
Таблицы логарифмов	298
Алфавитный указатель	302

4566
9994

54
T18

БИБЛИОТЕКА

Ответств. редактор Г. Д. Тыняный

Тех. редактор Н. А. Дугина

Сдано в пропав. 23/VII-1938 г. Подписано к печати 24/XI-1938 г. Формат 60×92¹/₁₆, 19, 3 печ. листа. Свердловское отделение ГОНТИ, № 347. Уполн. Свердобллит № В—9447 Тир. 8000. Заказ № 6995.

Тип. Свердобллитолкома «Ур. рабоч.», Свердловск, ул. Ленина, 47

1938

RLST



0000000364770

52780

7 Dec