

А. П. КРЕШКОВ,
А. А. ЯРОСЛАВЦЕВ

563
К-80

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КНИГА ВТОРАЯ

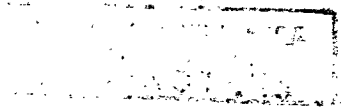
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Под общей редакцией А. П. КРЕШКОВА

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для
химических и химико-технологических техникумов*

55604



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1975

УДК 543.061:546(075.3)К 80

К 80 Крешков А. П., Ярославцев А. А.
Курс аналитической химии. Книга вторая. Количественный анализ. Под ред. А. П. Крешкова. Издание 4-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1975.

320 с. 7 табл., 105 рис.; список литературы, 9 ссылок.

Книга является второй частью учебника по аналитической химии для учащихся химических и химико-технологических техникумов.

В книге изложены основы теории и практики методов количественного анализа неорганических веществ. Подробно описаны приемы работы, аппаратура и приборы, а также способы расчета результатов анализа.

Новое четвертое издание учебника по сравнению с предыдущим (третье стереотипное издание вышло в 1968 г.) переработано и дополнено; особенно значительно переработаны разделы посвященные комплексонометрии, физическим и физико-химическим методам анализа, а также ошибкам в аналитических определениях.

Книга может быть использована для подготовки и повышения квалификации лаборантов химико-аналитических лабораторий.

К $\frac{20506-035}{050(01)-75}$ 35-75

543

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к четвертому изданию	7
Введение	9
Глава 1. Гравиметрический (весовой) анализ.	11
А. Теоретические основы и техника гравиметрического анализа	11
§ 1. Весовые определения	11
§ 2. Правила рационального выполнения вычислений	13
§ 3. Средняя проба	14
§ 4. Навеска. Расчет навески	16
§ 5. Взятие навески	19
§ 6. Растворение навески	21
§ 7. Осаждение	22
§ 8. Условия осаждения	24
§ 9. Созревание осадка	27
§ 10. Отделение осадка от раствора	28
§ 11. Устранение потерь при промывании	31
§ 12. Отделение осадка от фильтра и прокалывание	31
§ 13. Расчеты в гравиметрическом анализе	36
§ 14. Лабораторный журнал	39
§ 15. Весы и взвешивание	40
§ 16. Аналитические весы	42
§ 17. Разновес	54
§ 18. Установка аналитических весов и уход за ними	56
§ 19. Взвешивание	58
Б. Лабораторные работы	64
§ 20. Порядок подготовки к анализу	64
§ 21. Определение кристаллизационной воды в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	65
§ 22. Определение бария в хлориде бария	67
§ 23. Записи в лабораторном журнале (образец)	77
§ 24. Определение хлора в хлориде бария	78
§ 25. Определение железа в стальной проволоке	82
§ 26. Определение кальция в карбонате кальция	85
§ 27. Определение магния в его солях	88

Глава II. Основные сведения о титриметрическом (объемном) анализе	92
§ 1. Сущность титриметрического анализа и сравнение его с гравиметрическим	92
§ 2. Вычисления в титриметрическом анализе	94
§ 3. Измерение объемов	96
§ 4. Измерительные сосуды	98
§ 5. Мытье измерительной посуды	106
§ 6. Калибрование и проверка измерительных сосудов	108
§ 7. Способы выражения концентрации рабочего раствора	114
Глава III. Методы окисления — восстановления (оксидиметрия)	118
А. Теоретические основы методов окисления — восстановления	118
§ 1. Классификация методов оксидиметрии	118
Б. Перманганатометрия	119
§ 2. Приготовление раствора перманганата	119
§ 3. Установка титра раствора перманганата	123
§ 4. Записи в лабораторном журнале	132
§ 5. Определение оксалата	134
§ 6. Анализ технической щавелевой кислоты	135
§ 7. Определение Fe^{++} в закисных соединениях железа	136
§ 8. Определение Fe^{+++} в окисных соединениях железа	138
§ 9. Перманганатометрическое определение окислителей	141
В. Иодометрия	144
§ 10. Основные реакции метода иодометрии	144
§ 11. Приготовление рабочего раствора иода	146
§ 12. Приготовление рабочего раствора тиосульфата	149
§ 13. Иодометрическое определение восстановителей способом прямого титрования	153
§ 14. Иодометрическое определение восстановителей способом обратного титрования	155
§ 15. Иодометрическое определение окислителей	156
§ 16. Иодометрическое определение меди	158
§ 17. Связь иодометрии с другими титриметрическими методами	159
Г. Другие оксидиметрические методы	159
§ 18. Хроматометрия	159
§ 19. Броматометрия	161
§ 20. Бромат-бромидный метод (бромометрия)	163
§ 21. Применение в оксидиметрии нодатов, солей церия и титана	165
Глава IV. Метод нейтрализации	167
А. Теоретические основы метода нейтрализации	167
§ 1. Особенности установления точки эквивалентности в методе нейтрализации	167
§ 2. Значения $[H^+]$ и $[OH^-]$ в водных растворах электролитов	168
§ 3. Значения pH растворов сильных кислот и оснований	169

§ 4. Значения pH растворов слабых кислот и оснований	171
§ 5. Значения pH растворов гидролизующихся солей	173
§ 6. Значения pH растворов кислот и оснований в присутствии их солей	177
§ 7. Кривые титрования	180
§ 8. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием	181
§ 9. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием	185
§ 10. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой	189
§ 11. Сравнение кривых титрования	190
§ 12. Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации	192
§ 13. Определение pH среды при помощи индикаторов	197
Б. Лабораторные работы	203
§ 14. Рабочие растворы кислот	203
§ 15. Установка титра раствора кислоты	205
§ 16. Определение содержания щелочи в растворе	209
§ 17. Определение NaOH в каустической соде	211
§ 18. Приготовление раствора щелочи и установка его титра	212
§ 19. Определение H_2SO_4 в технической серной кислоте	215
§ 20. Определение бикарбонатов	216
§ 21. Определение карбонатов	218
§ 22. Анализ смеси сильной щелочи и карбоната	220
§ 23. Анализ смеси карбоната и бикарбоната	224
Г л а в а V. Методы осаждения и комплексообразования	228
А. Основы методов осаждения	228
§ 1. Классификация методов осаждения	223
Б. Аргентометрия	229
§ 2. Общие сведения	229
§ 3. Определение точки эквивалентности в методе осаждения	230
§ 4. Приготовление рабочего раствора нитрата серебра	232
В. Роданометрия (метод Фольгарда)	236
§ 5. Общие сведения. Приготовление рабочего раствора	236
§ 6. Роданометрическое определение хлорид-ионов	237
§ 7. Роданометрическое определение серебра	240
Г. Комплексонометрия	240
§ 8. Основы комплексонометрического титрования	240
§ 9. Приготовление и установка рабочего раствора ЭДТА	245
§ 10. Определение ионов магния в контрольном растворе (проверка титра раствора ЭДТА)	245
§ 11. Определение цинка в техническом продукте	246
§ 12. Определение общей жесткости воды	246

Глава VI. Понятие о физических и физико-химических методах количественного анализа	248
А. Классификация физических и физико-химических методов анализа	248
§ 1. Особенности физических и физико-химических методов анализа	248
§ 2. Электрохимические методы анализа	249
§ 3. Спектральные методы анализа	258
§ 4. Хроматографические методы разделения	261
Б. Физико-химические методы определения точки эквивалентности в процессе титрования	264
§ 5. Коиндуктометрическое титрование	264
§ 6. Высокочастотное титрование	266
§ 7. Потенциометрическое титрование	267
§ 8. Амперометрическое титрование	268
§ 9. Спектрофотометрическое титрование	270
В. Фотоколориметрия	270
§ 10. Особенности фотоколориметрических методов анализа	270
§ 11. Характеристика фотоколориметрических методов анализа	272
§ 12. Колориметры	275
§ 13. Фотоколориметры	277
Г. Лабораторные работы	279
§ 14. Определение содержания ионов железа(III) методом дублирования (колориметрическое титрование)	279
§ 15. Определение содержания титана	281
Глава VII. Основы методов титрования неводных растворов	283
§ 1. Понятие о неводных растворах	283
§ 2. Современное представление о кислотах, основаниях и солях	285
§ 3. Влияние растворителя на свойства растворенного вещества	286
§ 4. Кислотно-основное титрование в неводных растворах	290
§ 5. Окислительно-восстановительное титрование в неводных растворах	291
§ 6. Методы определения солей в неводных растворах	292
§ 7. Примеры титрования неводных растворов	294
Глава VIII. Ошибки в аналитических определениях	298
§ 1. Погрешность и ошибка	298
§ 2. Компенсация погрешностей	300
§ 3. Классификация ошибок	305
§ 4. Обработка результатов ряда определений	306
Литература	311
Предметный указатель	312

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

Со времени выхода в свет переработанного второго издания учебника (третье издание было стереотипным) прошло 7 лет. За это время значение аналитической химии в науке, промышленности и новой технике еще более возросло. Достижения и наметившиеся новые направления в области химической науки, а также известная модернизация преподавания химии в техникумах вызвали необходимость, не расширяя объема учебника, переработать его содержание в соответствии с новыми требованиями.

Дополнение учебника новыми сведениями сделано за счет исключения второстепенного материала и разделов, подробно излагаемых в предшествующем курсе неорганической химии.

В первой книге введены новые параграфы и разделы (например, сравнение констант диссоциации кислот и оснований, понятие о rK_A , rK_B , идентификация индивидуального неизвестного соединения, образованного ограниченным числом катионов и анионов, методические указания по анализу катионов и т. д.). Более подробно изложены современное понятие, состояние, достижения, значение, задачи и перспективы дальнейшего развития аналитической химии в связи с прогрессом в области науки и техники и осуществляемыми мероприятиями по очистке окружающей среды. Изменены соответственно требованиям теории и практики разделы о физических и физико-химических методах идентификации и методах разделения веществ.

Шире, чем в предыдущих изданиях, рассмотрена зависимость окислительно-восстановительных потенциалов систем от комплексобразования, более подробно дано понятие комплексных соединений. Уточнены некоторые параграфы и сделана некоторая перестановка материала.

Во второй книге расширена глава V вследствие увеличения раздела «Комплексонометрия». Приведены современные представления о физических и физико-химических методах количественного анализа и методах титрования неводных растворов, получивших широкое применение в аналитической практике. Уделено особое внимание способам расчета результатов анализа.

С целью развития у учащихся химического мышления достаточно подробно рассматривались техника химического

эксперимента, элементы научно-исследовательской работы и методические вопросы.

Первая книга учебника «Качественный анализ» и главы VI и VII второй книги написаны А. П. Крешковым, остальные главы второй книги «Количественный анализ» написаны А. А. Ярославцевым.

Авторы надеются, что 4-е издание учебника сыграет положительную роль в деле подготовки техников химиков-аналитиков и химиков-технологов, а также будет способствовать повышению квалификации лаборантов химиков аналитических лабораторий. По-видимому, «Курс аналитической химии» также может оказаться полезным для студентов вузов нехимических специальностей.

В заключении авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность всем рецензентам и преподавателям, способствовавшим своими советами улучшению данного учебника.

АВТОРЫ

ВВЕДЕНИЕ

Количественным анализом называется метод исследования вещества, который позволяет определить, в каких количественных соотношениях находятся входящие в него составные части.

Так, если методами качественного анализа установлено, что сплав состоит из меди и цинка, то методы количественного анализа позволят определить, сколько меди и цинка в процентах содержит этот сплав.

В основе любого количественного исследования лежит точное измерение. Такое измерение впервые ввел в практику химических лабораторий основоположник количественного анализа великий русский ученый М. В. Ломоносов. Основным измерением является измерение массы вещества при помощи точнейшего лабораторного прибора — аналитических весов.

Кроме измерения массы, можно сделать заключение о количественном составе исследуемого вещества, измеряя объемы растворов или газов, оптические, электрические, магнитные и другие физические свойства.

Таким образом, методы количественного исследования вещества могут быть очень разнообразными, но их можно разделить на химические, физические и физико-химические (см. книга I, «Качественный анализ», гл. X и книга II «Количественный анализ», гл. VII).

В основе всех химических методов количественного анализа лежат два важнейших химических закона: *закон эквивалентов* и *закон постоянства состава*, согласно которым все вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам, и каждое химическое вещество имеет определенный химический состав.

В химическом количественном анализе различают два метода:

1) гравиметрический (весовой) анализ и 2) объемный анализ.

Гравиметрическим анализом называют такой метод, в котором измеряют массу вещества путем взвешивания его на аналитических весах.

Объемный анализ объединяет разнообразные методы количественных определений, основанные на измерении массы вещества путем измерения объемов растворов взаимодействующих веществ.

Так как измерять объемы растворов гораздо легче и быстрее, чем непосредственно взвешивать вещества, в аналитических лабораториях чаще применяют объемные — титриметрические методы. Особым видом химического количественного анализа является *газовый анализ*, выполняемый тоже путем измерения объема или массы анализируемой газовой смеси.

Методы анализа веществ, используемые на заводах и фабриках, называют методами *технического анализа*, который делится на *общий* технический анализ, охватывающий анализ веществ, встречающихся во всех производствах (вода, топливо, смазочные вещества) и *специальный*, объединяющий методы анализа веществ, используемых и получаемых только в одном каком-либо производстве (сырье, промежуточные и конечные продукты, отходы, которые могут загрязнять окружающую среду).

Очень часто один и тот же анализ можно выполнить несколькими методами, различающимися точностью результата, быстротой и простотой выполнения.

Выполняя анализы с научно-исследовательскими целями, аналитик должен отдать предпочтение методу, обеспечивающему наибольшую точность результата определения, не считаясь ни со временем, ни со стоимостью реактивов.

В производственных условиях, где анализы носят массовый характер, обычно выбирают наиболее быстрые (экспрессные) и простые методы, если они обеспечивают требуемую точность результата.

Если для аналитического определения бывает достаточно около одного грамма исследуемого вещества, то говорят, что оно ведется макрометодом. Но в современных условиях часто аналитик имеет дело с малыми количествами исследуемого вещества и тогда ему приходится применять полумикро-, микро- и ультрамикрометоды, которыми можно анализировать от 1 до 0,001 мг вещества.

Следует отметить, что в современных производственных и научно-исследовательских лабораториях широко применяют физические и физико-химические методы количественного анализа, основанные на использовании сложной аппаратуры и измерительных приборов. С использованием таких методов анализы можно выполнять очень быстро, расходуя при этом минимальные количества анализируемых веществ.

А. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНИКА
ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 1. Весовые определения

Гравиметрическим анализом называют метод количественного анализа, основанный на определении количественного состава анализируемого вещества путем прямого измерения массы взвешиванием.

Вес и масса. Химическое взаимодействие всех веществ происходит в определенных количественных соотношениях. Мерой количества вещества является масса, за основную единицу которой в Международной системе единиц (СИ) принят 1 килограмм (кг).

Вес тела есть сила, с которой оно давит на опору. За единицу силы СИ принят *ньютон*. Вес тела в отличие от его массы не постоянен и изменяется с изменением расстояния от него до центра тяготения. Вес тела на экваторе меньше, чем на полюсах, а в зоне невесомости космического пространства равен нулю.

Зависимость между весом тела (P) и его массой (m) выражается формулой: $P = mg$, где g — ускорение силы тяжести в данной точке.

Вполне понятно, что химика-аналитика интересуют не веса реагирующих веществ, а их массы.

Измерения массы при выполнении анализов весовым методом должны быть очень точными и поэтому они выполняются при помощи точнейшего измерительного прибора — аналитических весов.

Весовые определения можно разделить на три основных типа.

К первому типу относят такие весовые определения, при выполнении которых определяемую составную часть количественно выделяют из анализируемого вещества и взвешивают.*

Например, так определяют процентное содержание золы в каменном угле. Это — важный анализ, очень часто проводимый в заводских лабораториях, так как минеральные примеси, образующие золу, представляют собой вредную составную часть топлива. При сгорании топлива они не дают тепла и засоряют топку.

Для выполнения этого анализа точно взвешивают небольшое количество (навеску) образца анализируемого каменного угля.

* «Количественно» выделить — значит выделить составную часть анализируемого вещества настолько полно, насколько это позволяют лабораторные приемы и свойства данного вещества. Термином «количественно» мы будем часто пользоваться в дальнейшем.

Навеску каменного угля сжигают в тигле; остаток прокаливают до тех пор, пока масса оставшейся золы больше не будет уменьшаться. Оставшуюся золу точно взвешивают. Зная массу навески и массу золы, составляют пропорцию и определяют зольность (содержание золы в процентах) простым арифметическим расчетом:

$$\begin{array}{l} \text{навеска} - 100\% \\ \text{масса золы} - x\% \end{array} \quad x = \frac{\text{масса золы} \cdot 100}{\text{навеска}} \%$$

Ко второму типу весовых определений относят такие определения, при выполнении которых определяемую составную часть полностью удаляют, а остаток взвешивают. Наиболее обычным анализом, выполняемым таким способом, является определение влажности материалов.

Весовые определения первых двух типов выполняются сравнительно просто. Но в большинстве случаев определяемую составную часть трудно количественно выделить в чистом виде из анализируемого вещества. Например, трудно выделить из каменного угля серу и взвесить ее. Эти случаи относятся к наиболее сложному, третьему типу весовых определений.

При выполнении весовых определений третьего типа определяемую составную часть количественно связывают в такое химическое соединение, в виде которого она может быть выделена и взвешена. Состав этого соединения должен быть строго определенным, т. е. точно выражаться химической формулой, и оно не должно содержать каких-либо посторонних примесей. Соединение, в виде которого определяемую часть взвешивают, называют *весовой формой*.

В данном примере, когда серу практически невозможно выделить в чистом виде, навеску образца угля можно обработать так, чтобы вся сера оказалась связанной в SO_4^{--} -ионы, которые осаждаются в виде сульфата бария. По количеству BaSO_4 легко определить содержание в навеске серы, так как каждому атому серы соответствует одна молекула BaSO_4 . Чтобы вычислить, сколько серы содержалось в навеске, надо составить пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{масса серы} - \text{масса BaSO}_4 \\ 32,06 \quad - \quad 233,40 \end{array} \quad \text{масса серы} = \frac{\text{масса BaSO}_4 \cdot 32,06}{233,40}$$

где 32,06 — атомный вес серы;
233,40 — молекулярный вес сульфата бария.

Если масса полученного осадка BaSO_4 выражена в граммах, то рассчитанное количество серы будет выражено также в граммах. Процентное содержание серы в образце рассчитывают, составляя вторую пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{навеска} - 100\% \\ \text{масса серы} - x\% \end{array} \quad x = \frac{\text{масса серы} \cdot 100}{\text{навеска}} \%$$

Таким образом, чтобы перейти от абсолютного содержания определяемой составной части (в данном примере — серы) к про-

центному, массу ее, выраженную в граммах, нужно умножить на 100 и разделить на массу навески:

$$x = \frac{\text{масса BaSO}_4 \cdot 32,06}{233,40} \cdot \frac{100}{\text{навеска}} \%$$

Для того чтобы избежать ошибок при выполнении количественных определений, аналитик должен тщательно обдумать план работы, прежде чем приступить к анализу.

Например, при определении содержания бария в минерале с использованием в качестве осаждающего реактива серной кислоты аналитик должен иметь в виду, что вместе с BaSO_4 могут быть осажжены сульфаты других элементов второй аналитической группы. Не учтя этого, он получит осадок, состоящий из смеси сульфатов бария, стронция и кальция. Масса этого осадка не будет массой сульфата бария и результат окажется грубо искаженным.

Если при определении CO_2 в образце мела прокалывать влажную навеску, то вместе с CO_2 удалится влага, и результат определения получится неверный. Чтобы избежать подобных ошибок, нужно твердо усвоить общее для всего количественного анализа правило:

Перед определением какой-либо составной части анализируемого вещества из навески взятого образца должны быть тщательно удалены другие составные части, ведущие себя в процессе данного анализа так же, как и определяемая, или приняты специальные меры, не допускающие выделения этих сопутствующих составных частей вместе с определяемой.

Частой причиной ошибок в количественном анализе является наличие примесей в применяемых реактивах. Например, если при определении серы в угле пользоваться реактивами, содержащими SO_4^{2-} -ионы, то при осаждении получится больше осадка, чем может образоваться из серы, содержащейся в навеске анализируемого вещества, а следовательно, и найденное содержание серы будет больше истинного. Поэтому следует применять реактивы требуемой чистоты (см. книга 1, «Качественный анализ», гл. I, § 11) и не изменившиеся при хранении.

§ 2. Правила рационального выполнения вычислений

Для получения точных результатов анализа важно не только правильно провести определение и точно выполнить измерения, но и правильно сделать расчет*. Вычисления — важнейший элемент

* Более подробные сведения о правилах рационального выполнения вычислений см. Брадис В. М. Как надо вычислять? М., «Просвещение». 1965. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии, М., «Химия», 1971, 454 с. Перельман В. И. Краткий справочник химика, М., Госхимиздат. 620 с.

повседневной работы аналитика. Математическая ошибка, допущенная при обработке результатов анализа, обесценивает всю работу, на которую часто расходуется много труда и времени. Поэтому аналитик должен правильно и аккуратно выполнять расчеты, помня, что ошибка в расчете * равноценна ошибке в анализе.

Точность измерения. Точность измерений, выполняемых в процессе анализа, обязательно должна соответствовать требуемой точности результата. Недостаточная точность измерения уменьшает точность результата; неоправданно высокая точность измерения отнимает у аналитика лишнее время.

Те измерения, результаты которых не входят в вычислительную формулу результата анализа, следует проводить очень приблизительно и быстро, с точностью, значительно меньшей, чем точность тех измерений, которые будут непосредственно применены в вычислении результата.

Вычисления первого рода выполняют письменно с точностью до одно-, двух-, а вторые — до четырех-, пятизначных цифр при помощи таблиц логарифмов или счетных машин.

§ 3. Средняя проба

Для выполнения количественного анализа химическими методами требуется очень немного испытуемого материала — обычно около 1 г. Между тем на заводе часто одновременно получают сотни и даже тысячи тонн этого материала. Как же взять от сотен тонн 1 г вещества и быть уверенным, что состав взятого образца не отличается от среднего состава всей партии? Если аналитик дает заключение, что, например, каменный уголь, полученный заводом, содержит 10% золы, то этим самым он ручается, что когда весь этот уголь в количестве, например, 1000 т будет сожжен, останется 100 т золы. Исходя из этого, рассчитывают сколько угля будет израсходовано для выпуска 1 т продукции. Если на самом деле золы останется больше, то уголь не даст ожидаемого количества тепла, и его придется израсходовать больше, чем рассчитано.

Аналитик должен ясно представлять себе, что выполнять анализ случайного куска вещества, взятого из партии, не имеет никакого смысла, так как его состав всегда будет отличаться от состава всей партии.

Партией материала называют все его количество, поступившее одновременно по одному документу и одновременно заприходованное на складе завода.

Для того чтобы при правильном выполнении анализа не могло получиться расхождение между составом образца, взятого для ана-

* Ярославцев А. А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии, М., «Высшая школа», 1973. 237 с.

лиза, и составом всей партии вещества, от этой партии отбирают среднюю пробу.

Средней пробой анализируемого вещества называют небольшое количество его, состав которого одинаков с составом всей партии, от которой взята проба.

Способ отбора средней пробы определяется многими факторами: физическим состоянием вещества (твердое вещество, жидкость, газ), его структурой (крупнокусковая, мелкокусковая, зернистая, порошкообразная и т. п.), способом упаковки (в банках, в мешках, в бочках, навалом), способом перевозки (в железнодорожных вагонах, в баржах) и размером партии. Так как от способа отбора средней пробы зависит в некоторой степени и результат анализа, способ отбора средней пробы (так же, как метод анализа) точно указывается ГОСТ для каждого продукта.

Отбор пробы * складывается из нескольких операций.

Первичный отбор средней пробы. Из различных мест партии материала отбирают необходимое его количество. Весь материал, отобранный для взятия средней пробы, тщательно перемешивают.

Первичное сокращение. После первичного отбора проба получается очень большой. Поэтому пробу уменьшают, для чего обычно применяют *метод квартования*. Весь отобранный материал укладывают в прямоугольный невысокий штабель и делят его по диагоналям на 4 части. Две противоположные части откидывают, а оставшиеся две укладывают снова в прямоугольник и снова квартуют. Так поступают раза четыре, пока количество пробы не уменьшится до 100—120 кг.

Первичное дробление пробы. Отобранную пробу дробят. Для этой цели наиболее часто употребляют шаровые мельницы.

Вторичное сокращение и дробление пробы. После первичного дробления пробу снова сокращают тремя-четырьмя последовательными квартованиями, пока не останется 4—6 кг материала.

Далее сокращенную пробу дробят в небольших дисковых мельницах. Здесь пробу размалывают в мелкий порошок.

Подготовленную таким образом пробу тщательно перемешивают и из нее отбирают три порции по 500—800 г в герметически закрывающиеся банки, снабженные ярлыками, в которых указывается наименование материала, масса партии, поставщик, номера договора и накладных, дата отбора, фамилия отборщика пробы.

Одну из банок сдают в лабораторию на анализ, вторую хранят на складе проб на случай необходимости повторного анализа, а

* Подробнее об отборе средней пробы см. Хан Г. А., Анфимов Е. А. *Опробование сырья и продуктов промышленности*, М., Госхимиздат, 1953.

третью, так называемую *арбитражную*, хранят до тех пор, пока материал не будет израсходован или до окончательного приема материала заводом-потребителем.

§ 4. Навеска. Расчет навески

Навеской называют небольшое, точно взвешенное количество анализируемого вещества, взятое от средней его пробы, которое в процессе анализа количественно подвергается всем необходимым операциям.

Обычно размеры навесок невелики — от нескольких десятых долей грамма до нескольких граммов.

Величина навески оказывает существенное влияние на точность результата анализа. Например, для определения зольности угля взяты две навески: одна 0,1000 г, а другая 10,0000 г. Оставшаяся после сжигания и прокаливания зола взвешена. При правильном ведении анализа его ошибка определяется точностью взвешивания. Аналитические весы могут дать в обоих случаях одинаковую ошибку 0,0002 г. Эта ошибка взвешивания, отнесенная к массе первой навески, будет составлять:

$$\begin{array}{l} 0,1000 - 100\% \\ 0,0002 - x\% \end{array} \quad x = \frac{0,0002 \cdot 100}{0,1000} = 0,2\%$$

тогда как во втором случае:

$$\begin{array}{l} 10,0000 - 100\% \\ 0,0002 - x\% \end{array} \quad x = \frac{0,0002 \cdot 100}{10,0000} = 0,002\%$$

Таким образом, во втором случае ошибка будет меньше, чем в первом случае. Следовательно, чем больше навеска, тем больше относительная точность результата анализа.

Ошибка анализа может быть выражена двумя способами: в виде абсолютной и относительной величины.

Абсолютная ошибка анализа выражается в граммах. Относительная ошибка выражается в процентах от всей измеряемой величины (в данном случае от размера навески).

Абсолютная ошибка в обоих примерах, приведенных выше, одинакова (0,0002 г), а относительная — в первом случае (0,2%) в 100 раз больше, чем во втором (0,002%).

Применение больших навесок имеет, однако, и отрицательные стороны. Большую навеску гораздо труднее количественно обработать, и это занимает много времени. Например, прокаливание большой навески намного увеличивает время, необходимое для анализа, и создает возможность неполного удаления горючих составных частей навески, что приводит к завышенному результату.

Поэтому в каждом отдельном случае рассчитывают наимыгоднейший размер навески.

Для весовых определений первого и второго типа (стр. 11 и 12) навеска должна быть такой величины, чтобы выделяемая или удаляемая из навески определяемая часть составляла от 0,01 до 0,1 г.

Следовательно, для того, чтобы правильно рассчитать размер навески, необходимо знать химическую формулу анализируемого вещества или приблизительное содержание определяемой составной части в образце.

Пример 1. Какую навеску образца каменного угля нужно взять для определения его зольности, если предполагаемая зольность угля около 10%?

Определяемой составной части (зола) в образце содержится меньше, чем основного вещества (угля), поэтому берем большую норму для выделяемой составной части, т. е. не 0,01, а 0,1 г, иначе навеска получится слишком маленькой. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 0,1 \text{ г} - 10\% \\ x \text{ (навеска)} - 100\% \end{array} \quad x = \frac{0,1 \cdot 100}{10} = 1 \text{ г}$$

Следовательно, необходимо взять навеску ~ 1 г.

Пример 2. Рассчитать размер навески образца технической кристаллической соды для определения в ней кристаллизационной воды.

Здесь для расчета навески можно воспользоваться химической формулой кристаллогидрата карбоната натрия, из которого в основном и состоит техническая кристаллическая сода.

Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \quad 10\text{H}_2\text{O} \\ 286,14 \quad - \quad 180,15 \\ x \text{ (навеска)} - 0,1 \text{ г} \end{array} \quad x = \frac{286,14 \cdot 0,1}{180,15} \approx \frac{290 \cdot 0,1}{180} \approx 0,2 \text{ г}$$

Масса навески должна быть равна $\sim 0,2$ г.

Третий вид весовых определений (стр. 12) связан с образованием осадка. В этом случае при расчете размера навески необходимо учитывать физические свойства (структуру и плотность) вещества, в виде которого осаждается определяемая составная часть. Это вещество носит название *осаждаемой формы* и часто отличается от весовой формы (стр. 12). Так, ионы бария осаждают и взвешивают в виде BaSO_4 , т. е. весовая форма не отличается от осаждаемой; ионы кальция осаждаются в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а взвешиваются после прокалывания осадка в виде CaO . Здесь осаждаемая форма — оксалат кальция, а весовая — окись кальция.

Если в результате анализа образуется большое количество легкого осадка, то он займет в фильтре очень большой объем и потребует много времени на промывание.

Наоборот, тяжелые осадки той же массы занимают малый объем и промываются гораздо быстрее.

В определениях третьего типа навеска должна быть такой массы, чтобы в зависимости от характера осаждаемой формы количество осадка было следующим:

Осаждаемая форма	Масса осадка, г
Аморфная легкая (гидроокиси)	0,07—0,1
Кристаллическая легкая (большинство солей)	0,1—0,15
Кристаллическая тяжелая	0,2—0,4
Кристаллическая очень тяжелая (PbSO ₄ , AgCl)	до 0,5

Пример 3. Какую навеску каменного угля, содержащего около 3% серы, нужно взять для определения в образце содержания серы?

Если серу определяют в виде BaSO₄, являющегося довольно тяжелым кристаллическим веществом, норму осадка следует принять 0,4 г.

Установим, из какого количества серы (x) образуется 0,4 г BaSO₄:

$$\begin{array}{r} \text{BaSO}_4 \quad \quad \text{S} \\ 233,40 \text{ г} - 32,06 \text{ г} \\ 0,4 \text{ г} - x \end{array} \quad x = \frac{0,4 \cdot 32,06}{233,40} \approx \frac{0,4 \cdot 32}{233} \approx a \text{ граммов S}$$

Теперь вычислим, в каком количестве образца (y) заключается a граммов серы.

Так как по условию в образце содержится около 3% серы, то из пропорции

$$\begin{array}{l} a \text{ г} - 3\% \\ y \text{ г} - 100\% \end{array} \quad y = \frac{a \cdot 100}{3} \approx \frac{0,4 \cdot 32 \cdot 100}{233 \cdot 3} \approx 2 \text{ г}$$

находим, что навеска должна быть около 2 г.

Пример 4. Какую навеску образца алюминиевой бронзы следует взять для определения в ней алюминия, осаждаемого в виде Al(OH)₃, если его содержится в бронзе около 10%?

Исходные данные: осаждаемая форма Al(OH)₃; норма осадка 0,1 г. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{r} \text{Al} \quad \text{Al(OH)}_3 \\ 27 - 78 \\ x - 0,1 \end{array} \quad x = \frac{27 \cdot 0,1}{78} \text{ г (} a \text{ граммов Al)}$$

Так как в образце содержится 10% алюминия, то

$$\begin{array}{l} a - 10\% \\ y - 100\% \end{array} \quad y = \frac{27 \cdot 0,1 \cdot 100}{78 \cdot 10} = 0,4 \text{ г}$$

Следовательно, навеску (y) образца бронзы следует взять 0,4 г.

§ 5. Взятие навески

Рассчитав приблизительную величину навески, необходимо отвесить это количество образца. Если рассчитано, что навески должна быть около 0,1 г, то это совсем не значит, что нужно отвесить точно 0,1000 г образца. Это только указывает, что необходимо точно отвесить любое количество образца, по массе приближающееся к 0,1 г.

В практических указаниях к выполнению анализа (в инструкциях, «прописях») обычно пишут: «Взять точную навеску образца около 0,1 г». Это означает, что взвешивать следует на аналитических весах с точностью до четырех десятичных знаков. В данном примере вполне пригодными окажутся навески 0,0894 г, 0,0938 г и

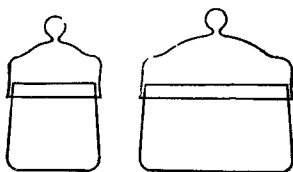


Рис. 1. Бюксы.



Рис. 2. Пробирка с притертой пробкой («собачка»).

0,1052 г, но не будут пригодными навески 0,0524 г, 0,2146 г и т. д.

Взвешивание на аналитических весах занимает сравнительно много времени, поэтому навеску анализируемого вещества предварительно отвешивают на менее точных техно-химических весах (с точностью до 0,1 г), а затем уже точно взвешивают ее на аналитических весах.

Навеску только в очень редких случаях взвешивают непосредственно на чашке аналитических весов; так можно взвешивать, например, проволоку, сухую ткань, бумагу. В большинстве случаев навеску взвешивают на часовом стекле, в пробирке или бюксе.

Часовое стекло применяют только для образцов, не выделяющих газообразных продуктов и быстро не поглощающих составных частей воздуха. Небольшой пробиркой с корковой пробкой обычно пользуются при взвешивании легко распыляющихся веществ, которые нельзя взвешивать на часовом стекле. Для взвешивания малолетучих веществ (летучих, гигроскопичных и т. п.) применяют *бюксы* — небольшие стаканчики с шлифованными крышками (рис. 1). Бюксы особенно удобны для взятия навески в тех случаях, когда из нее требуется удалить легколетучие вещества высушиванием.

Реже применяют бюкс в виде пробирки с притертой пробкой, так называемую «собачку» (рис. 2). Эта пробирка снабжена двумя

ножками, чтобы она не смогла перекатываться по чашке весов, и иногда «хвостиком», за который ее берут пальцами во избежание нагревания воздуха внутри пробирки.

При выборе сосуда для взвешивания нужно отдавать предпочтение более легким сосудам.

Навески можно брать двумя способами. По первому способу предварительно точно взвешивают чистый и высушенный сосуд, а затем взвешивают сосуд с навеской. Массу взятой навески узнают, вычитая из массы сосуда с навеской массу пустого сосуда.

По второму способу точную массу пустого сосуда для взвешивания не определяют — сначала взвешивают сосуд с навеской, затем пересыпают навеску в стакан или колбу, где ее будут обрабатывать, и взвешивают сосуд с остатками навески. По разности узнают массу взятого для анализа вещества.

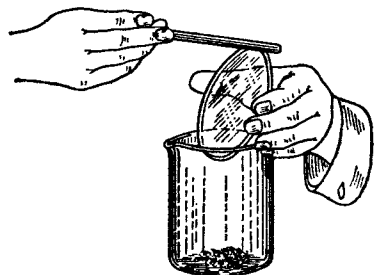


Рис. 3. Ссыпание навески с часового стекла в стакан.

Таким образом, массу навески почти всегда определяют по разности результатов двух взвешиваний.

Перенесение навески. В случае, когда навеску переносят после взвешивания в какой-либо сосуд для дальнейшей обработки, необходимо особо тщательно следить за тем, чтобы не потерять даже незначительных количеств вещества.

Для этого стакан, в который надо перевести навеску, ставят на глянцевую бумагу, отличающуюся по цвету от взвешиваемого вещества. Для белых веществ лучше брать черную бумагу и наоборот. Стакан должен быть сухим снаружи, а внутренние его стенки лучше смочить дистиллированной водой. Это особенно полезно при ссыпании навесок легко распыляющихся веществ.

Взвешенное стекло с навеской берут с чашки весов за края (рис. 3) большим и указательным пальцами левой руки и наклоняют его вертикально так, чтобы нижняя часть стекла была введена внутрь стакана. Если при этом часть навески останется на стекле, то, не изменяя его положения, слегка ударяют стеклянной палочкой по верхнему краю стекла, не касаясь самой навески. В том случае, когда при выполнении этой операции касаются навески стеклянной палочкой, последнюю споласкивают над стаканом струей дистиллированной воды из промывалки. Затем тщательно осматривают глянцевую бумагу вокруг стакана и, убедившись, что на нее не попали частицы навески, закрывают стакан другим часовым стеклом и тотчас же взвешивают стекло с остатками навески. Второе взвешивание ни в коем случае нельзя откладывать до сле-

дующего дня, так как масса стекла с остатками навески может измениться под действием воздушной среды.

При перенесении навески в колбу обязательно пользуются воронкой, которую после ссыпания навески обмывают водой (или соответственно другим растворителем), собирая промывную жидкость в ту же колбу.

В практике заводских лабораторий иногда применяют точное отвешивание навесок строго заданной величины, например 1,0000 г. Это в дальнейшем несколько ускоряет выполнение расчета результата анализа, но требует значительно большего времени для проведения взвешивания и отрицательно сказывается на сохранности аналитических весов.

При современной вооруженности лабораторий необходимыми вычислительными приспособлениями процесс выполнения расчета не занимает значительного времени, поэтому способ отвешивания заданных навесок является нерациональным и необходим только при пользовании приборами, шкалы которых калиброваны по точно заданной навеске.

§ 6. Растворение навески

Расчет объема растворителя. После взятия навески и перенесения ее в стакан приступают к растворению. В качестве растворителя чаще всего применяют воду или кислоты.

При растворении навески обычно берут такое количество воды, чтобы получился приблизительно 0,5—1%-ный раствор исследуемого вещества.

Растворение навески. Навеску растворяют обычно при слабом нагревании. До кипения раствор доводить нельзя во избежание потерь вследствие разбрызгивания. Навески хорошо растворимых веществ растворяют на холоду.

Растворение проводят в химическом стакане емкостью 200—300 мл, покрытом часовым стеклом, диаметр которого должен быть несколько больше диаметра стакана. Часовое стекло кладут на стакан выпуклой стороной вниз, чтобы капли, образующиеся на стекле, падали обратно в стакан. Если часовое стекло положить выпуклой стороной вверх, то капли конденсата будут стекать наружу и результат анализа получится неправильным.

При растворении навески стакан нагревают на воздушной или водяной бане. В ряде случаев для этой цели пользуются песочной баней.

Воздушную баню можно устроить, поместив между горелкой и сеткой с нагреваемым стаканом еще одну сетку (рис. 4).

Если растворение сопровождается выделением газов (например, растворение карбонатов в кислотах), то потери из-за разбрызгивания возможны даже при растворении без нагревания. В этом легко

убедиться, если стакан, на дне которого идет растворение карбоната в кислоте, накрыть стеклом. Оно сейчас же покроется с внутренней стороны мелкими каплями. Поэтому накрывать стакан стеклом следует немедленно после вливания растворителя. По окончании растворения стекло тщательно споласкивают из промывалки, собирая стекающую воду в стакан.

Во всех случаях, когда в качестве растворителя применяют разбавленные или концентрированные кислоты, *растворение необходимо проводить в вытяжном шкафу.*

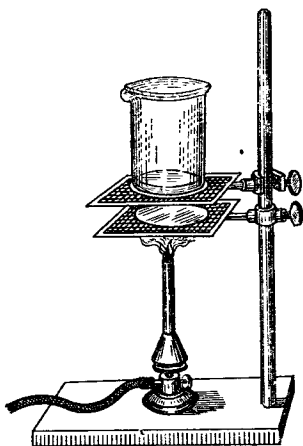


Рис. 4. Нагревание стакана с растворяемой навеской на воздушной бане.

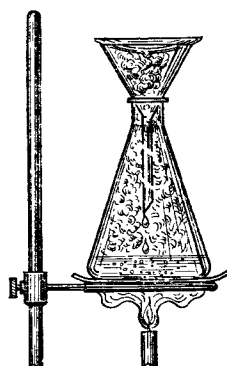


Рис. 5. Растворение навески в конической колбе.

Если по ходу анализа для растворения требуется длительное кипячение, то, чтобы избежать сильного уменьшения объема раствора, навеску помещают в коническую колбу, в горло которой вставляют стеклянную воронку, накрытую часовым стеклом (рис. 5).

§ 7. Осаждение

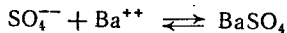
В гравиметрическом анализе характерной для весовых определений третьего типа является операция осаждения.

Цель осаждения — количественно перевести определяемую составную часть анализируемого вещества в определенное химическое соединение. Зная массу выделенного осадка, можно рассчитать содержание определяемой составной части. Если осаждение произойдет не количественно, то масса осадка получится меньшей, а следовательно, и результат анализа будет уменьшен.

Разберем причины, которые могут вызывать неполное превращение в осадок определяемой составной части анализируемого вещества. Для этого рассмотрим опять пример количественного определения серы в каком-либо образце. Сначала серу количественно переводят в SO_4^{--} -ионы, а затем SO_4^{--} -ионы осаждают в виде BaSO_4 при помощи какой-либо растворимой в воде соли бария.

Главная цель операции осаждения — наиболее полно перевести в осадок определяемую составную часть анализируемого вещества или смеси, и чем полнее это будет сделано, тем точнее получится результат анализа.

Но абсолютно нерастворимых веществ нет и любая реакция осаждения до некоторой степени обратима. Например, реакция, протекающая при осаждении ионов SO_4^{--} ионами Ba^{++} :



тоже обратима и после установления равновесия в растворе над осадком все-таки останется не осажденным некоторое количество ионов SO_4^{--} и Ba^{++} . Достичь абсолютной полноты осаждения нельзя, но задачей аналитика является настолько снизить эти потери, чтобы они составляли не больше нескольких сотых долей процента.

Концентрации неосажденных ионов, а следовательно, и потери, вызываемые растворимостью осаждаемого вещества, будут тем меньше, чем меньше растворимость вещества, выпадающего в осадок.

Следовательно, если осаждаемый ион может быть осажден различными ионами, из них следует выбирать в качестве осаждающего тот, который образует осадок, обладающий наименьшей растворимостью.

Количество реактива, необходимого для осаждения, вычисляют так же, как и при расчете объема растворителя.

Однако если для осаждения взять только теоретически вычисленное количество осадителя, то после установления равновесия в растворе останется, согласно правилу произведения растворимости, еще значительное количество ионов (в приведенном примере SO_4^{--} и Ba^{++}), что приведет к заниженным результатам анализа.

При увеличении концентрации Ba^{++} -ионов уменьшается $[\text{SO}_4^{--}]$, т. е. происходит более полное осаждение SO_4^{--} -ионов.

Отсюда вытекает правило: *при осаждении осадитель берется всегда в некотором избытке*; летучих осадителей (NH_4OH , HCl) берут больше на 200—300%, а нелетучих (BaCl_2) — на 30—50%.

Но большой избыток осадителя в ряде случаев также может вызвать увеличение потерь вследствие перехода части уже образовавшегося осадка в хорошо растворимые комплексные соединения.

§ 8. Условия осаждения

При осаждении, как уже указывалось выше, необходимо добиться количественного переведения в осадок определяемого вещества. Но этому может помешать ряд причин, одни из которых приводят к потерям и занижают результаты анализа, а другие, наоборот, увеличивают массу осадка, завышая результаты.

К уменьшению массы осадка приводят различные потери, являющиеся следствием: 1) обратимости реакции осаждения; 2) некоторой растворимости осадка; 3) прохождения мелких частиц осадка через фильтр; 4) перехода осаждаемого вещества в коллоидное состояние.

Увеличивают массу осадка различные виды его загрязнения.

Рассмотрим все эти причины отдельно, для чего сначала проследим процесс образования частиц осадка, например, сульфата бария.

Предположим, что в растворе находятся Ba^{++} -ионы. В этот раствор вводим самыми незначительными порциями SO_4^{--} -ионы в виде раствора H_2SO_4 . Не следует полагать, что сразу начнется выпадение осадка. Он не будет выпадать до тех пор, пока произведение концентраций Ba^{++} - и SO_4^{--} -ионов не станет больше значения PP_{BaSO_4} .

Что будет происходить при дальнейшем постепенном введении SO_4^{--} -ионов в этот раствор?

Когда произведение концентраций Ba^{++} - и SO_4^{--} -ионов достигнет значения PP_{BaSO_4} , раствор делается насыщенным относительно $BaSO_4$, но осадок еще не будет заметен.

При увеличении $[SO_4^{--}]$ произведение $[Ba^{++}][SO_4^{--}]$ становится больше PP_{BaSO_4} и раствор делается пересыщенным. С этого момента становится возможным осаждение $BaSO_4$.

В процессе осаждения происходит соединение отдельных частиц между собой — *агрегация* частиц. При этом в образующихся агрегатах частицы могут располагаться в строго определенном порядке. Такой процесс называется *ориентацией*.

Сначала в результате агрегации в пересыщенном растворе образуются очень мелкие частицы, размер которых составляет от 1 до 100 мкм, — насыщенный раствор осаждаемого вещества превращается в коллоидный. Образующийся осадок в зависимости от природы вещества и условий, в которых идет его выпадение, может выделяться в аморфном или кристаллическом виде.

На стадии коллоидного состояния осадок может задержаться на очень длительное время, что всегда приводит к очень значительным потерям.

Строение первичных частиц осадка, а также дальнейший их рост определяются скоростью их образования. Скорость же образования осадка зависит от степени пересыщения раствора, которая в свою очередь зависит от температуры.

Если раствор очень пересыщен, то агрегация первичных частиц идет настолько быстро, что они не успевают ориентироваться с образованием кристаллической решетки. При этом даже в случае, если первичные частицы успели ориентироваться, центров кристаллизации возникает так много, что кристаллы получаются очень мелкие, медленно оседающие и проходящие через фильтр при фильтровании. Это наблюдается при выпадении осадков из холодных растворов значительной концентрации.

Иначе протекает процесс образования осадка из слабо пересыщенного раствора. В этом случае агрегация идет медленно и частицы при соединении успевают ориентироваться, образуя кристаллические решетки. Центров кристаллизации возникает немного, и вновь образующиеся частицы оседают на ранее образовавшихся, в результате получается крупнокристаллический осадок.

С повышением температуры растворимость большинства твердых веществ повышается, поэтому при нагревании степень пересыщенности раствора уменьшается, а это ведет к образованию более крупнокристаллического осадка.

«Крупнокристаллическим» в гравиметрическом анализе условно называют такой осадок, частицы которого быстро оседают на дно, не находясь долго во взвешенном состоянии. Но форма отдельных кристаллов у таких осадков визуалью еще не различима.

Таким образом, образование очень мелкокристаллического осадка и коллоидных растворов недопустимо. Но вместе с тем очень крупнокристаллические осадки также нежелательны, так как они лишены главного свойства — постоянства состава.

Всех этих нежелательных явлений обычно удается избежать, замедляя процесс осаждения и коагулируя коллоиды, для чего *осаждение ведут из очень разбавленных подогретых растворов в присутствии коагулянтов*. Обычно перед осаждением (после растворения навески) раствор разбавляют до объема 100—150 мл.

Осаждение аморфных осадков, частицы которых достаточно крупны, лучше вести из более концентрированных растворов.

Увеличение массы осадка происходит от его «загрязнения» другими веществами в результате сопряженного осаждения — соосаждения (см. книга I, «Качественный анализ», гл. III, § 10).

Для того чтобы предупредить возможность загрязнения осадка от одновременного осаждения других ионов, необходимо хорошо помнить вывод из правила произведения растворимости: *два иона будут переходить в осадок одновременно, если отношение их концентраций равно отношению ПР их осадков*.

Так, если в раствор, содержащий ионы SO_4^{--} и CrO_4^{--} , вводят ионы Ba^{++} , то BaSO_4 и BaCrO_4 выпадают одновременно, если

$$\frac{[\text{SO}_4^{--}]}{[\text{CrO}_4^{--}]} = \frac{\text{ПП}_{\text{BaSO}_4}}{\text{ПП}_{\text{BaCrO}_4}} = \frac{10^{-10}}{2 \cdot 10^{-10}} = 0,5$$

т. е. если $[\text{CrO}_4^{--}]$ окажется в 2 раза больше $[\text{SO}_4^{--}]$. Если $([\text{SO}_4^{--}]/[\text{CrO}_4^{--}]) > 0,5$, то сначала будет осаждаться BaSO_4 до тех пор, пока это отношение не достигнет значения 0,5, после чего начнется соосаждение. Наконец, при $([\text{SO}_4^{--}]/[\text{CrO}_4^{--}]) < 0,5$ (например, если $[\text{CrO}_4^{--}]$ окажется больше $[\text{SO}_4^{--}]$ в три раза) сначала будет осаждаться BaCrO_4 , хотя он и более растворим.

Сопутствующие ионы обычно присутствуют в незначительном количестве, поэтому соосаждение начинается тогда, когда почти весь содержащийся в растворе определяемый ион уже осажден.

Практически, во избежание загрязнения осадка, нельзя допускать при осаждении присутствия заметных количеств ионов, дающих с осадителем также малорастворимые осадки. Растворимость основного осадка должна быть по крайней мере в 100—1000 раз меньше растворимости ожидаемых примесей в осадке.

Осаждение кристаллических осадков необходимо вести, соблюдая следующие условия:

1. Осаждать только из разбавленных растворов разбавленными растворами осадителя. Это замедляет выпадение осадка и затрудняет все виды соосаждения.

2. Осаждать только подогретые растворы горячими растворами осадителей, что также замедляет процесс образования осадка и делает его более крупнокристаллическим.

3. Употреблять вычисленный объем (с учетом необходимого избытка) раствора осадителя и приливать его небольшими порциями (по каплям) при постоянном помешивании стеклянной палочкой. В этом случае капли осадителя сразу разбавляются всем объемом раствора, из которого ведут осаждение, и осадок получается более чистым вследствие уменьшения возможности адсорбции им ионов осадителя.

4. Осажденный осадок оставляют на водяной бане от 1 до 6 ч в стакане, накрытом часовым стеклом.

5. Осаждение считают законченным, когда достигается полнота осаждения. Чтобы убедиться в полноте осаждения, к раствору приливают несколько капель раствора осадителя, когда осадок полностью осядет на дно стакана и жидкость над ним станет прозрачной (см. § 9).

Осаждение аморфных осадков ведут, соблюдая следующие правила:

1. Осаждать только из концентрированных растворов.

2. Осаждать при нагревании на водяной или воздушной бане.
3. Применять осадитель в виде концентрированного раствора и добавляется быстро в отличие от осаждения кристаллических осадков.

4. Прибавлять после осаждения аморфного осадка в стакан 100—150 мл горячей воды и быстро фильтровать во избежание пептизации аморфного осадка.

5. Для улучшения осаждения в раствор следует добавлять небольшие количества коагулирующих веществ, желательны — улетающих при прокаливании осадка.

Невыполнение перечисленных правил приводит к грубым ошибкам.

§ 9. Созревание осадка

Осажденный кристаллический осадок сразу подвергать дальнейшим операциям нельзя. Он должен предварительно «созреть». Операция созревания осадка сводится к выдерживанию в тепле раствора с выпавшим из него осадком от 2 до 24 ч.

Для выяснения роли выдерживания раствора можно проделать такой опыт. В химический стакан емкостью 150 мл наливают 100 мл воды и 1 мл 1 н. раствора $BaCl_2$, а затем прибавляют 1,5—2 мл 1 н. раствора H_2SO_4 . При этом выпадает осадок, большая часть которого оседает на дно. Осевший осадок состоит из крупных тяжелых кристаллов. Мелкие же легкие кристаллы находятся во взвешенном состоянии и не оседают полностью даже через 1 ч. Если оставить стакан (закрыв часовым стеклом) на один или несколько дней, то за это время осадок полностью осядет и раствор над осадком станет совершенно прозрачным.

Можно подумать, что мелкие кристаллы просто успели осесть, не претерпев никаких изменений. Однако легко убедиться в том, что мелкие кристаллы совсем исчезли из раствора. Если перемешать стеклянной палочкой содержимое стакана, взмученный осадок быстро осядет на дно, причем мути над осадком не будет. Следовательно, мелких кристаллов в осадке нет.

Отсюда видно, что при длительном отстаивании осадка происходит его «созревание», — мелкие кристаллы становятся более крупными.

В системе осадок — раствор частицы осадка непрерывно переходят в раствор. Но раствор, который и так насыщен, в результате растворения осадка становится пересыщенным. Вследствие этого частицы переходят из раствора обратно в осадок. Это доказано опытом с мечеными атомами. Если в такую систему, находящуюся в равновесии, ввести радиоактивные атомы того же элемента, который содержится в осадке, то через некоторое время эти атомы можно обнаружить в осадке.

Скорость растворения осадка зависит от размера его частиц. Чем меньше частицы, тем лучше они растворяются. Это явление вполне очевидно, так как растворение происходит только с поверхности кристалла (или аморфной частицы), а суммарная поверхность мелких частиц гораздо больше, чем крупных. Поэтому мелкие кристаллы растворяются быстрее, чем крупные, и крупные кристаллы растут за счет мелких. В процессе созревания осадка мелкие кристаллы растворяются, а более крупные растут.

Аморфные осадки выдерживать для созревания нельзя, так как они легко загрязняются вследствие адсорбции. Такие осадки следует отделять от раствора сразу же после осаждения их.

Проверка на полноту осаждения. После того как осадок осядет и раствор над ним станет совершенно прозрачным, проверяют полноту осаждения. Для этого из капельницы по стенке стакана осторожно вводят в раствор 2—3 капли осаждающего раствора реактива и внимательно следят за тем, как эти капли смешиваются с раствором. Если в месте слияния капель с раствором образуется муть, приливают еще несколько миллилитров осадителя, перемешивают стеклянной палочкой, нагревают и, для созревания осадка, оставляют стакан на некоторое время на водяной бане.

Для получения наилучших результатов созревание осадка следует вести только до тех пор, пока взмученный осадок не будет быстро оседать на дно. Слишком длительное отстаивание осадка (в течение нескольких суток) может повести к загрязнению осадка вследствие адсорбции или соосаждения сопутствующих ионов (например, Mg^{++} -ионов при осаждении Ca^{++} -ионов оксалатом).

Таким образом, при созревании осадка происходит доосаждение его вследствие установления равновесия в системе и укрупнение кристаллов.

§ 10. Отделение осадка от раствора

Находящийся над осадком раствор содержит избыток осаждающего реактива, вещества, введенные с целью коагуляции коллоидов, и продукты реакции. Если эти вещества нелетучи и не удаляются при прокаливании осадка, то они увеличат его массу. В таком случае будут получены завышенные результаты анализа. Поэтому осадок должен быть тщательно отделен от сопутствующих веществ.

Для отделения осадка от раствора в количественном анализе применяют так называемые *беззольные фильтры* (рис. 6), при изготовлении которых фильтровальную бумагу последовательно промывают фтористоводородной и соляной (хлористоводородной) кислотами и водой. При сжигании таких фильтров масса оставшейся золы настолько мала, что при работах обычной точности ею пренебрегают. При очень точных аналитических работах массу золы,

получаемой при сжигании фильтра (указанную на обертке пачки), учитывают при расчете.

Беззольные фильтры изготавливаются различной пористости, что необходимо учитывать при их выборе. Если очень мелкокристаллический осадок отфильтровывать через крупнопористый фильтр, то часть осадка пройдет через него и будет потеряна. Если же, наоборот, крупный осадок отделять при помощи фильтра с очень мелкими порами, то это займет много времени.

Плотность фильтра обозначают цветом ленты, которой упакована пачка. В СССР выпускают три сорта беззольных фильтров:

- 1) синяя лента — мелкопористые, для мелких осадков;
- 2) белая лента — средней пористости;
- 3) красная лента — крупнопористые, быстро фильтрующие, для крупнозернистых и аморфных осадков.

При массовых анализах применяют так называемые *тигли Гуча* с сетчатым дном (рис. 7, а), на которое помещают слой волокон специально подготовленного для этой цели асбеста. В таких тиглях ведут и отделение осадка от фильтрата, и прокаливание.

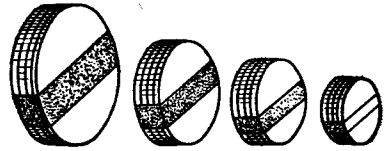


Рис. 6. Беззольные фильтры.

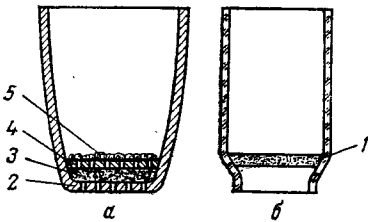


Рис. 7. Фильтровальные тигли:

а — фарфоровый (Гуча); б — стеклянный.
1 — впаиваемая пористая пластинка из спекшегося измельченного стекла; 2 — сетчатое дно тигля; 3 — слой крупноволокнистого асбеста; 4 — фарфоровая пластинка с отверстиями; 5 — слой мелковолокнистого асбеста.

Для количественного отделения осадков, которые в дальнейшем подвергаются высушиванию, а не прокаливанию, употребляют стеклянные воронки или фильтровальные тигли (нутчи) с впаиваемыми в них пористыми стеклянными пластинками (рис. 7, б).

Для отфильтровывания осадка от раствора собирают такую же установку, как и при качественном анализе.

Декантация. Сначала отделение осадка от раствора ведут путем *декантации*, т. е. сливают на приготовленный фильтр по стеклянной палочке раствор, стараясь не взмучивать осадок. При выполнении этой операции, как и всех последующих, нужно обращать особое внимание на то, чтобы не потерять даже мельчайших частиц осадка.

Когда почти весь раствор слит и осадок начинает взмучиваться, в стакан наливают около 50 мл промывной жидкости, взмучивают

палочкой осадок дают ему отстояться и снова декантируют. Декантацию повторяют 3 раза.

Декантация в сочетании с фильтрованием гораздо удобнее, чем одно фильтрование. При декантации на фильтр сливают почти чистый раствор, быстро проходящий через поры фильтра, не засоренные еще частицами осадка, вследствие чего удаление веществ, находящихся в растворе, идет значительно быстрее, чем при фильтровании мутного раствора.

Предположим, что в стакане над осадком имеется 100 мл раствора, содержащего 0,5 г различных растворенных веществ. При декантации с осадка сливают почти весь раствор. Если оставшийся объем жидкости вместе с осадком равен примерно 5 мл, т. е. $\frac{1}{20}$ части первоначального объема раствора, то после первого декантирования в растворе над осадком останется уже не 0,5 г посторонних веществ, а $\frac{1}{20}$ от 0,5 г:

$$\frac{0,5}{20} = 0,025 \text{ г}$$

При второй декантации это количество распределится в 100 мл промывной жидкости, а после ее сливания объем раствора с осадком снова составит около 5 мл, т. е. содержание отделяемых веществ уменьшится еще в 20 раз:

$$\frac{0,025}{20} = 0,00125 \text{ г}$$

После третьей декантации отделяемых от осадка веществ останется только

$$\frac{0,00125}{20} \approx 0,00006 \text{ г}$$

т. е. трехкратная декантация дает возможность достаточно полно отделить осадок от посторонних примесей.

При одном и том же числе декантаций осадок тем полнее будет освобожден от посторонних веществ, чем больше промывной жидкости приливать к осадку и чем меньше раствора оставлять над осадком при сливании. Конечно, при этом нужно помнить, что фильтрование очень больших объемов занимает много времени и при работе с большими объемами жидкости происходят большие потери осадка вследствие его растворения. Опыт показывает, что осадок лучше всего заливать приблизительно десятикратным объемом промывной жидкости.

Дальнейшее отделение осадка от раствора проводят путем количественного фильтрования. Осадок взмучивают в небольшом объеме промывной жидкости и сливают очень осторожно по палочке на фильтр. Техника фильтрования подробно изложена при описании практических работ.

Промывание. После того как весь осадок переведен на фильтр, переходят к следующей операции — *промыванию осадка*. К осадку, находящемуся на фильтре, приливают сравнительно большой объем промывной жидкости. Оставшиеся в осадке посторонние вещества распределяются по всему объему прилитой промывной жидкости и удаляются вместе с ней. После приливания к осадку каждой порции промывной жидкости в осадке остается во столько раз меньше отмываемых примесей, во сколько раз оставшийся над осадком объем раствора меньше объема жидкости, вновь прилитой на фильтр. Отсюда вытекает правило промывания осадка: нужно залить осадок на фильтре промывной жидкостью, дождаться, когда вся эта порция полностью профильтруется, и только тогда заливать осадок новой порцией промывной жидкости.

Объем остающегося на фильтре раствора при промывании осадка гораздо меньше, чем при декантации, и количество отмываемого от осадка вещества убывает быстрее. Но зато при промывании поры фильтра уже засорены и промывная жидкость фильтруется значительно медленнее.

§ 11. Устранение потерь при промывании

При промывании осадка чистой водой, через фильтр проходит водный раствор вещества, находящегося в осадке. Это объясняется тем, что абсолютно нерастворимых веществ нет, и при промывании осадка часть его растворяется и теряется. Если потери очень малы по сравнению с массой осадка, то это явление сильно не повлияет на результат анализа. При значительных же потерях происходят недопустимые ошибки *. Поэтому осадок следует промывать не чистой водой, а водой, к которой прибавлено немного осадителя.

Водный раствор, содержащий небольшое количество осаждающего иона, называют промывной жидкостью.

§ 12. Отделение осадка от фильтра и прокаливание

После промывания на фильтре находится практически чистый осадок и остается только узнать его массу. Так как количественно снять осадок с фильтра невозможно, в большинстве случаев вместо этого фильтр сжигают, а осадок прокаливают. При сгорании беззольного фильтра образуется очень небольшое количество (несколько сотых долей грамма) золы, а осадок или остается неизменным, или количественно превращается в другое соединение.

* Вычисление потерь при промывании осадков, см. в книге: Ярославцев А. А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М., «Высшая школа», 1973. 353 с.

Обычно массу золы фильтра учитывают только при работе с фильтрами больших диаметров — больше 10 см (масса золы написана на обложке пачки).

После фильтрования фильтр с осадком необходимо подсушить. Для этого воронку с фильтром закрывают проколотым в нескольких местах листком бумаги, края которого загибают вниз, и в таком виде помещают в сушильный шкаф. Для аналитических целей наиболее удобны сушильные шкафы с электрическим обогревом и приспособлением для автоматической установки нужной температуры (рис. 8, а). Менее удобны сушильные шкафы с внешним обогревом (рис. 8, б).

Ни в коем случае нельзя допускать пересушивания осадка, температуру шкафа при сушке нельзя поднимать выше 105—110°С.

Если после промывания осадка работу приходится прервать до следующего дня, то лучше сушильным шкафом не пользоваться, а воронку с фильтром поставить в свой шкафчик с посудой. До следующего дня осадок хорошо просохнет, но не пересохнет.

Для прокаливания осадка служат тигли: фарфоровые, кварцевые или платиновые. В учебных лабораториях чаще всего пользуются фарфоровыми тиглями, которые бывают двух типов — низкие и высокие (рис. 9); такие тигли выпускаются нескольких размеров, различаемых по номерам. Чаще всего употребляют тигли № 3.

Фарфоровые тигли перед употреблением обязательно прокаливают в электрической муфельной (рис. 10, а) или тигельной (рис. 10, б) печи или на газовой горелке при той же температуре, при которой предполагают проводить последующее прокаливание осадка.

Сжигание фильтра. Эту операцию выполняют двумя способами. Выбор способа определяется свойствами осадка.

1. *Осадок при прокаливании не взаимодействует с углеродом обуглившегося фильтра.* Таковы осадки $Al(OH_3)$, CaC_2O_4 и др. В этих случаях фильтр сжигают вместе с осадком. Для этого фильтр с осадком осторожно извлекают из воронки за верхний край, кладут на чистое стекло и разворачивают. При всех этих операциях нельзя касаться пальцами осадка. Затем фильтр складывают вдвое так, чтобы осадок оказался в одной его половине (рис. 11, а). Потом загибают правый край (рис. 11, б) и верх (рис. 11, в), после чего осадок оказывается как бы в пакетике (если фильтр большой, то его перегибают вдоль еще раз). Наконец, фильтр свертывают рулоном так, чтобы осадок оказался в середине его (рис. 11, г, д). Свернутый фильтр помещают в тигель.

В вытяжной шкаф ставят чугунный штатив с кольцом. На кольцо кладут фарфоровый треугольник, в который и помещают тигель с фильтром (рис. 12). Пламя горелки регулируют так, чтобы фильтр в тигле, не вспыхивая, сначала обуглился, а затем истлел. Если фильтр загорится, частицы пепла вместе с частицами осадка могут

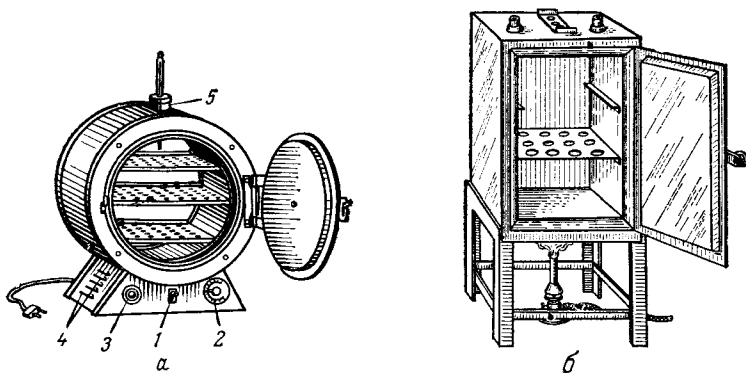


Рис. 8. Сушильные шкафы:

a — с электрическим обогревом; *b* — с газовым обогревом.
 1 — выключатель; 2 — ручка термореле для установки нужной температуры;
 3 — контрольная лампа; 4 — нижние (приточные) вентиляционные отверстия;
 5 — верхние вентиляционные вытяжные отверстия.



Рис. 9. Фарфоровые тигли:

a — низкие; *b* — высокие.

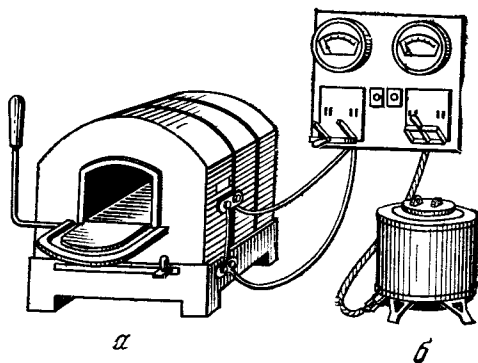


Рис. 10. Электрические печи:

a — муфельная; *b* — тигельная.

быть унесены током горячих газов, и часть осадка окажется потерянной. Поэтому при вспыхивании фильтра тигель следует накрыть приготовленной для этого фарфоровой тигельной крышкой и убавить пламя горелки.

2. Осадок при обугливании фильтра может вступать с углеродом в химическую реакцию. Соединения благородных металлов,

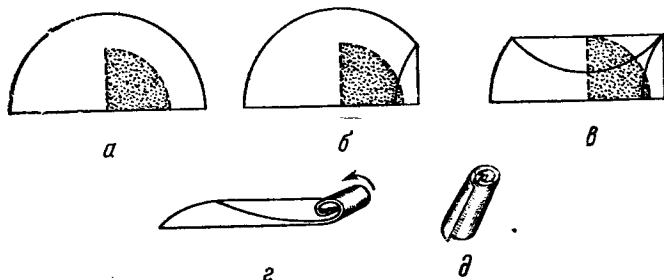


Рис. 11. Свертывание фильтра с осадком:

а, б, в — загибание краев фильтра, *г* — свертывание в рулон; *д* — свернутый фильтр с осадком.

окислители и многие другие соединения при взаимодействии с углеродом восстанавливаются. Осадки таких соединений перед озолением отделяют (по возможности) от фильтра. Это достигается различными способами.

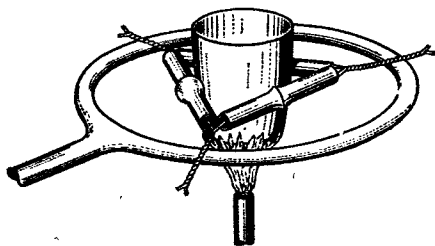


Рис. 12. Прокаливание тигля на горелке.

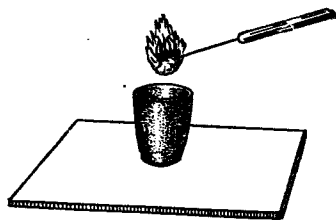


Рис. 13. Сжигание фильтра над тиглем.

Способ 1-й. Тигель, прокаленный до постоянной массы, ставят на листок глянцевой бумаги или на сухое чистое стекло. Фильтр разворачивают и осадок осторожно сыпают в тигель. Если осадок плохо отстает от фильтра, то фильтр не разворачивают, а при сыпании осторожно нажимают двумя пальцами на внешние стенки конуса.

Фильтр с остатком осадка свертывают, так же как в первом случае, в плотный рулон, обвивают платиновой проволокой и сжи-

гают над тиглем, как показано на рис. 13. Частицы осадка, упавшие при этом на бумагу, осторожно, перышком, сбрасывают в тигель. Зола присоединяют к основной массе осадка.

Способ 2-й. После ссыпания осадка в подготовленный тигель фильтр свертывают в рулон настолько неплотно, что он, раскручиваясь, держится в верхней части тигля, не касаясь находящегося на дне осадка. В этом положении фильтр озоляют над горелкой: зола падает на осадок. Затем тигель прокаливают в муфельной печи или на горелке.

В обоих случаях после ссыпания осадка нужно тщательно осмотреть глянцевую бумагу (или стекло) вокруг тигля. Если здесь будут обнаружены частицы осадка, их нужно осторожно перенести в тигель, пользуясь маленькой кисточкой или перышком.

Способ 3-й. Осадок высыпают из конуса фильтра кучкой на листок глянцевой бумаги и покрывают сухим стеклом, а фильтр свертывают и сжигают в тигле. После этого в тигель сыпают осадок с бумаги и прокаливают обычным путем.

Прокаливание осадка. Прокаливание осадка в некоторых случаях сводится только к сжиганию фильтра, тогда как сам осадок остается неизменным. Это происходит, например, при сжигании и прокаливании фильтра с осадком BaSO_4 .

В других случаях при прокаливании изменяется состав осадка. Например, при определении Ca^{++} -ионов их осаждают оксалатом аммония в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При прокаливании этого осадка образуется CaO .

После прокаливании осадка в течение 2 ч тигель вынимают из печи тигельными щипцами и помещают в эксикатор — герметически закрывающийся сосуд (рис. 14), в нижней части которого находится водоотнимающее вещество — обычно прокаленный хлорид кальция. Верхняя, более широкая часть, отделенная от нижней фарфоровой вставкой с круглыми отверстиями, служит для помещения охлаждаемых предметов.

Эксикатор защищает прокаленный осадок от влаги воздуха лаборатории. Если бы осадок охлаждался в атмосфере комнаты (относительная влажность 60—70%), он поглощал бы влагу и масса его снова бы увеличивалась.

Охлажденный в эксикаторе тигель взвешивают на аналитических весах, массу записывают в лабораторный журнал, а тигель

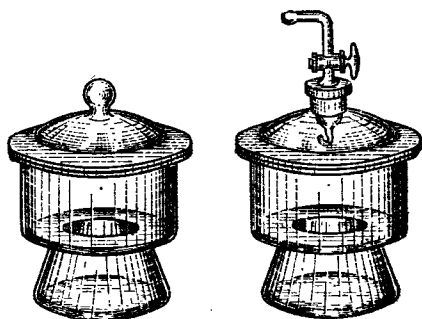


Рис. 14. Эксикаторы.

прокаливают еще 20 мин, охлаждают и снова взвешивают. Если масса изменяется по сравнению с предыдущей не более чем на 0,0002 г, то прокаливание считают законченным и приступают к расчету. Этот прием называется *прокаливанием до постоянной массы*.

Нужно заметить, что при использовании электрических печей, в которых создается температура 1000—1200 °С, время прокаливания обычно сокращается до 30—60 мин. Применение газовой горелки с хорошим высокотемпературным пламенем также ускоряет прокаливание.

Необходимо указать, что *если в ходе анализа допущена неправильная ошибка* (разбрызган раствор с осадком, пролита часть его мимо фильтра, потеряна часть осадка и т. п.), *то не нужно продолжать анализ*, так как все равно будет получен заведомо неправильный результат. Обнаружив непоправимую ошибку, весь анализ нужно начать сначала.

§ 13. Расчеты в гравиметрическом анализе

Расчеты в гравиметрическом анализе в большинстве случаев очень просты. В вводной части приведены примеры всех трех типов весовых определений. Из этих примеров видно, что для первых двух типов определений расчет сводится к вычислению процентного содержания: определяют, какую часть в процентах составляет масса выделенной определяемой составной части от массы взятой навески.

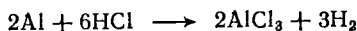
В третьем случае, когда определяемую составную часть превращают в «весовую форму», расчет ведут в два приема.

1. Сначала узнают, сколько граммов определяемой составной части содержится в полученном количестве весовой формы (или соответствует ему). Эту величину находят из соотношения молекулярных (или атомных) весов определяемой составной части и весовой формы.

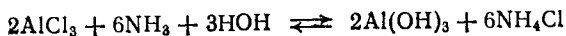
2. Затем (как и в первых двух случаях) узнают, какую часть в процентах составляет масса определяемой составной части от массы всей взятой навески.

Пример. Из навески 0,3288 г сплава, содержащего Al, после соответствующей обработки получено 0,1124 г Al_2O_3 . Сколько процентов Al содержалось в сплаве?

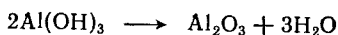
При проведении такого анализа сплав сначала растворяют в хлористоводородной кислоте:



Далее Al^{+++} -ионы осаждают водным раствором аммиака:



Наконец, осадок гидроокиси алюминия прокаливают:



Для решения задачи нет никакой надобности вычислять сначала, из какого количества $\text{Al}(\text{OH})_3$ получилось 0,1124 г Al_2O_3 , а затем — какое количество AlCl_3 соответствует найденному количеству $\text{Al}(\text{OH})_3$ и, наконец, из какого количества Al получилось данное количество AlCl_3 . Из всех трех уравнений ясно видно, что два атома Al превратились в конечном счете в одну молекулу Al_2O_3 . На основании этого соотношения и вычисляют, какое количество Al содержится в 0,1124 г Al_2O_3 , т. е. сколько Al содержалось в навеске сплава:

$$\begin{array}{r} \text{Al}_2\text{O}_3 \qquad 2\text{Al} \\ 101,96 \text{ г} - 53,96 \text{ г} \\ 0,1124 \text{ г} \gg x \gg \end{array} \quad x = \frac{0,1124 \cdot 53,96}{101,96} = a \text{ граммов Al}$$

Числовое значение a вычислять нет смысла. Это вычисление только потребует затраты лишнего времени. Поэтому сразу вычислим, сколько Al (в %) содержалось в сплаве:

$$\begin{array}{r} 0,3288 \text{ г (навеска)} - 100\% \\ a \gg \qquad \qquad \qquad - y\% \end{array} \quad y = \frac{a \cdot 100}{0,3288} = \frac{0,1124 \cdot 53,96 \cdot 100}{101,96 \cdot 0,3288} = 18,09\%$$

В последнем выражении расчета обычно участвуют величины *переменные*, указанные в условии задачи или полученные в результате измерений, таковы: масса навески и масса осадка и величины *постоянные* (например, атомные и молекулярные веса), не зависящие ни от условия задачи, ни от условий опыта. В данном примере это атомный вес 2Al и молекулярный вес Al_2O_3 . Но отношение постоянных величин есть тоже величина постоянная, которую можно вычислить заранее и заменить ею отношение постоянных величин, например, в предыдущей формуле:

$$\frac{2\text{Al}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{53,96}{101,96} = 0,5292$$

В результате вычислительная формула этой задачи примет вид:

$$y = \frac{0,1124 \cdot 100}{0,3288} \cdot 0,5292 = 18,09\%$$

Величина 0,5292 участвует во всех расчетах, когда содержание Al определяют по весовой форме Al_2O_3 .

Отношение эквивалентных весов определяемой составной части и ее весовой формы называют *аналитическим множителем* (или *фактором*) и обычно обозначают буквой F .

Значения аналитических множителей приводятся в соответствующих справочниках.

Пользование аналитическими множителями особенно удобно в тех случаях, когда в лаборатории ежедневно анализируют большое число образцов одного и того же материала.

В случае необходимости значение аналитического множителя подсчитывают по соотношению молекулярных весов.

Точность аналитических расчетов. В аналитической работе все вычисления следует всегда выполнять рационально, т. е. используя только необходимое число цифр и не вычисляя результатов промежуточных действий. Получение результатов промежуточных действий вызывает непроизводительную трату времени и увеличивает вероятность допущения ошибок. Расчет упрощается, если в сложном вычислении (особенно в объемном анализе) все промежуточные действия свести в одну общую вычислительную формулу, не находя промежуточных результатов (для удобства их можно обозначать буквами).

Никогда не следует вести вычисление с большей точностью, чем это необходимо. Кроме того, следует четко понимать, что результат вычисления не может быть точнее исходных данных. Точность числа определяется: при умножении и делении — числом значащих цифр, а при сложении и вычитании — числом десятичных знаков.

Нецелесообразно производить действия над приближенными числами (а в аналитических расчетах почти все числа приближенные) различной точности, поэтому, приступая к вычислению, необходимо прежде всего все имеющиеся значения округлить по правилу «запасной» цифры. Для этого в каждом значении оставляют на одну значащую цифру (или на один десятичный знак) больше, чем их содержит наименее точное данное или чем требуется получить в конечном результате.

Все аналитические расчеты можно разделить по степени точности их результатов на два типа.

1. Очень приближенные расчеты, в конечных результатах которых оставляют только одну, реже — две значащие цифры, а исходные данные предварительно округляют, оставляя в них на одну «запасную» цифру больше. Так следует выполнять все предварительные расчеты — размера навески, количества требующихся реактивов и пр.

2. Расчеты высокой степени точности, определяемой точностью исходных данных, в результатах которых обычно бывает 4—5 значащих цифр. К этому типу относятся расчеты результатов анализов, точность которых определяется точностью взвешивания на аналитических весах. Все расчетные данные в вычислениях этого типа необходимо брать с такой же точностью.

Техника вычислений и оформление записи. В аналитических расчетах в основном приходится пользоваться только двумя ариф-

метическими действиями — умножением и делением, поэтому все вычисления первого класса точности нужно выполнять исключительно при помощи логарифмов. Для ускорения вычислений лучше пользоваться таблицами четырехзначных логарифмов. При этом округление результата происходит в процессе логарифмирования само собой.

Вычисление всегда надо делать по одной форме. В тетради прежде всего следует отогнуть с внешнего края поле в $\frac{1}{3}$ ширины листа. Поле предназначено только для вычислений. Условия задачи, вопросы, пропорции, общие вычислительные формулы пишут на широкой части листа.

Решение приведенной выше задачи надо располагать в тетради так:

Широкая часть листа	Поле
<p>Взята навеска 0,3288 г сплава, содержащего Al. После соответствующей химической обработки получен осадок Al_2O_3 массой 0,1124 г. Найти процентное содержание Al в сплаве.</p>	
<p>1) Сколько граммов Al содержалось в осадке (и в навеске)?</p>	
$\frac{Al_2O_3 - 2Al}{0,1124 - x} \quad x = \frac{0,1124 \cdot 2Al}{Al_2O_3}$ $\frac{2Al}{Al_2O_3} = F_{2Al/Al_2O_3} = 0,5292;$ $x = 0,1124 \cdot 0,5292$	
<p>2) Сколько процентов Al содержалось в сплаве?</p>	$\lg 0,1124 = \bar{1},0507$
$\frac{0,3288 \text{ г} - 100\%}{x} = y\%$	$+ \lg 0,5292 = \bar{1},7237$ $\lg 100 = 2$
	<hr/> $0,7744$
$y = \frac{x \cdot 100}{0,3288} = \frac{0,1124 \cdot 0,5292 \cdot 100}{0,3288} = 18,09\%$	<hr/> $\lg 0,3288 = \bar{1},5170$ $\lg y = 1,2574$ <hr/> $y = 18,09$

Черновики при таком расположении действий совершенно излишни.

§ 14. Лабораторный журнал

Результаты всех измерений, вычисления, наблюдения по ходу анализа учащийся немедленно заносит в лабораторный журнал по установленной форме (см. стр. 77).

Всю запись в журнале подготавливают заранее после тщательного продумывания предполагаемого хода анализа. В записи

оставляют только пропуски, в которые во время работы вписывают результаты измерений (размер навески, массу тигля, объемы растворов и пр.).

Результаты всех измерений вносят непосредственно в журнал. Ни в коем случае нельзя делать записи на отдельных бумажках, в общих блокнотах, записных книжках и пр. Потеря такой «бумажки» неминуемо поведет к необходимости повторить анализ.

Нельзя делать в журнале какие-либо исправления. В случае неправильной записи следует тонкой чертой зачеркнуть написанное, надписать правильное число, а на поле дать объяснение причины исправления.

Запись в журнале начинают с обозначения номера работы и ее наименования. Затем записывают следующие данные:

1. *Схематический ход анализа и уравнения протекающих реакций.*

2. *Предварительные расчеты:*

а) расчет размера навески: исходные данные; расчет.

б) расчет количества растворителя: исходные данные; расчет.

в) расчет количества осадителя: исходные данные; расчет.

3. *Протокол анализа.* В протоколе записывают только наименования измерений и их результаты, например:

Масса тигля с навеской после первого прокаливания — 9,8356 г и т. д.

4. *Расчет результата анализа:*

а) исходные данные (атомные и молекулярные веса, значения факторов и пр.);

б) необходимые пропорции;

в) вычислительная формула и полученный результат (вычисляют на полях журнала).

5. *Дневник анализа.* В этом разделе ежедневно ставят дату текущего дня и записывают все операции, выполненные в этот день по данной работе, затраченное время а также некоторые наблюдения по ходу работы.

Запись каждой новой работы начинают с новой страницы тетради, и так как журнал заготавливают еще до начала анализа, между последним разделом предыдущей работы и началом следующей оставляют свободное место.

Образец записи в журнале приведен в § 23 (стр. 77).

§ 15. Весы и взвешивание

Для измерения массы служат весы. При их помощи сравнивают значения покоящейся массы двух тел — взвешиваемого и образцового (гирь).

В современных химических лабораториях применяются рычажные весы трех следующих типов:

1. Техно-химические весы (рис. 15) для приближенных взвешиваний тел массой до 1 кг с точностью до 0,1—0,01 г (в зависимости от нагрузки).

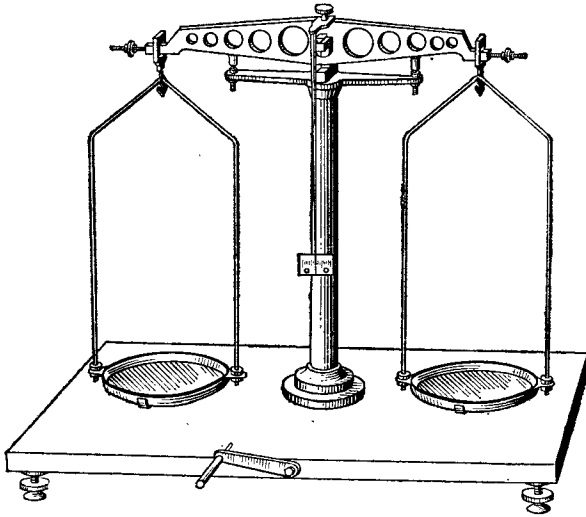


Рис. 15. Техно-химические весы.

2. Аналитические весы с предельной нагрузкой до 200 г и точностью до 0,0002 г.

3. Микровесы с наибольшей нагрузкой 20 (или 2) г с точностью взвешивания до нескольких сотых долей миллиграмма.

Весы этих типов имеют одни и те же главные рабочие части и отличаются только размерами, точностью изготовления деталей и дополнительными приспособлениями.

Схема коромысла рычажных весов представлена на рис. 16, на котором показаны две точки a и b приложения сил и расположенная между ними точка опоры c . Расстояния ac и cb называют плечами рычага и обозначают соответственно через l_1 и l_2 .

Кроме рычажных весов в химических лабораториях широко применяются так называемые торсионные весы, основанные на деформации тонкой спиральной пружины под действием силы тяжести взвешиваемого тела, наибольшая масса которого — 200 мг. Весы, основанные на деформации упругого тела, измеряют не массу, а силу тяжести — вес, показания их зависят от местного значения ускорения силы тяжести.

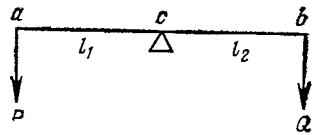


Рис. 16. Схема коромысла весов.

Взвешивание на торзионных весах занимает всего несколько секунд. Навеску помещают на чашечку или крючок весов и делают отсчет по шкале.

§ 16. Аналитические весы

Аналитические весы (рис. 17) представляют собой очень точный измерительный прибор, без которого нельзя провести ни одного анализа химическим методом.

Устройство аналитических весов. Все части аналитических весов можно разделить на два типа: а) рабочие и б) вспомогательные (те части, которые обеспечивают сохранность рабочих частей и создают удобства при взвешивании).

Главной рабочей частью всяких рычажных весов, в том числе и аналитических, является *коромысло*.

Коромысло аналитических весов представляет собой пластинку, по форме приближающуюся к прямоугольнику или треугольнику (рис. 18). Для уменьшения массы в пластинке сделаны вырезы. Материал коромысла должен быть прочным и по возможности легким. Обычно коромысло делают из бронзы или алюминиевомагниевого сплава.

Наиболее ответственными частями коромысла являются *призмы*, играющие роль точек опоры и точек приложения сил. Материал, из которого делают призмы, должен быть очень твердым, чтобы рабочее ребро призмы не снашивалось и обеспечивало подвижное сочленение с наименьшим трением. Обычно для этой цели употребляют минералы — агат или халцедон.

Призма весов трехгранная и равнобедренная (рис. 19). Угол при вершине носит название *угла заточки*. Этот угол много больше угла, образуемого боковыми гранями призмы. В противном случае, при слишком остром рабочем ребре, призма будет быстро изнашиваться. Призмы располагаются на коромысле по определенному правилу: *оси всех призм должны быть строго параллельны между собой и перпендикулярны плоскости коромысла*, а все три рабочих ребра должны лежать в одной плоскости (рис. 20). Прямая линия, проведенная через середины всех трех призм, носит название *линии призм*. Призмы крепятся на коромысле при помощи так называемого *седла* и *упорных винтов* (рис. 21). Это крепление должно быть очень прочным, так как даже самое незначительное смещение призм делает весы неточными.

У прямоугольных коромысел — на их верхней части, а у треугольных — на особой, вынесенной вперед рейке находится *шкала рейтера* (рис. 22). Деления рейтерной шкалы точно связаны с расположением призм на коромысле: среднее деление лежит в плоскости, перпендикулярной линии призм и проходящей через рабочее

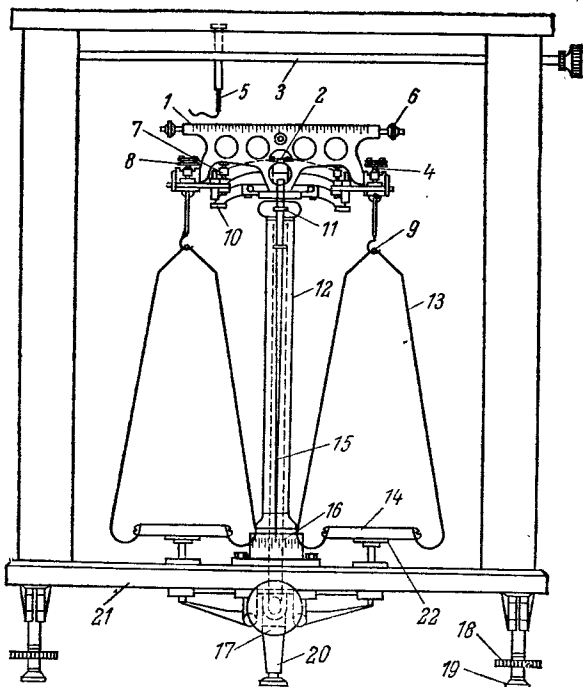


Рис. 17. Аналитические весы:

1 — коромысло; 2 — средняя опорная призма; 3 — стержень рейтерного приспособления; 4 — крайняя призма; 5 — крючок рейтерного приспособления; 6 — горизонтальная балансирующая гайка; 7 — стойка арретира коромысла; 8 — планки сережек; 9 — крючок сережки; 10 — рычаг арретира коромысла; 11 — вертикальная балансирующая гайка; 12 — колонка; 13 — дужка чашки; 14 — чашка; 15 — стрелка; 16 — шкала; 17 — ручка арретира; 18 — передняя ножка; 19 — подставка ножки («пяточка»); 20 — задняя ножка; 21 — базисная (основная) доска; 22 — подвижная подставка арретира чашки.

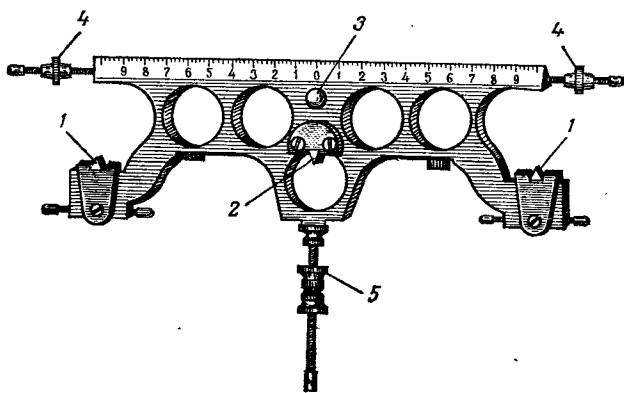


Рис. 18. Коромысло аналитических весов:

1 — грузоприемные призмы; 2 — опорная призма; 3 — регулятор высоты опорной призмы; 4 — горизонтальные балансирующие гайки; 5 — вертикальная балансирующая гайка.

ребро средней призмы (опорной), а крайние деления лежат строго над ребрами крайних (грузоприемных) призм.

Обозначение делений на рейтерной шкале может быть различным. Обычно среднее деление обозначено «0», а крайние — «10» (шкала Сарториуса). В другой системе (шкала Бунге) слева стоит «0», посередине «5», и справа «10». Таким образом, каждое плечо



Рис. 19. Призма весов.

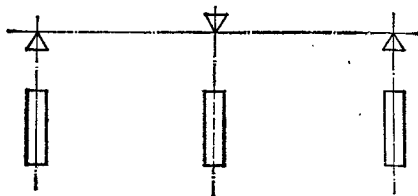


Рис. 20. Схема расположения призм на коромысле весов.

коромысла разделено точно на 10 (или на 5) крупных делений. Каждое крупное деление, в свою очередь, делится на 5 или на 10 мелких делений. Следовательно, одно крупное деление рейтерной шкалы равно точно 0,1 длины плеча, а одно мелкое — 0,02 или 0,01.

Рейтерная шкала служит для определения третьего и четвертого десятичного знака результата взвешивания. По этой шкале перемещают при помощи рейтерного приспособления гирьку — *рейтер* (см. стр. 56). Это приспособление состоит из двух неподвижных, направляющих, и одного подвижного, снабженного крючком, стержней, расположенных над коромыслом.

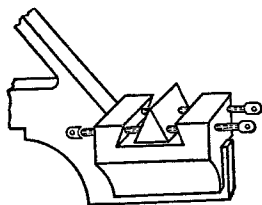


Рис. 21. Крепление призмы на коромысле.

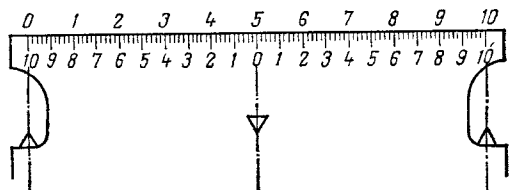


Рис. 22. Шкала рейтера: снизу — нумерация с нулем в середине; сверху — нумерация с нулем слева.

Для наблюдения колебаний коромысла служит длинная стрелка, прикрепленная к средней части коромысла; нижний конец стрелки колеблется около маленькой шкалы, укрепленной у основания колонки весов и разделенной обычно на 20 нумерованных делений.

Уравновешивание коромысла, или, другими словами, перемещение его центра тяжести, проводят при помощи трех *балансирующих гаек*, перемещающихся по остальным стержням, снабженным вин-

товой резьбой и прикрепленным к концам коромысла. Горизонтальными балансирными гайками перемещают центр тяжести коромысла вправо и влево. Для опускания и поднятия центра тяжести служит третья балансирная гайка, перемещающаяся в вертикальной плоскости (часто по стержню стрелки). Горизонтальные балансирные гайки иногда заменяются одной гайкой, так называемым *флагом* (рис. 23).

Для подвижного сочленения коромысла с другими частями весов служат *подушки*. Это отшлифованные пластинки, вырезанные из того же материала, что и призма. Каждая призма во время работы соприкасается своим рабочим ребром с подушкой. Средняя (опорная) призма во время взвешивания опирается на свою подушку, а на крайних (грузоприемных) призмах, обращенных рабочим ребром вверх, подушки висят.

Основанием для коромысла служит колонка весов, прочно укрепленная на основной (базисной) доске. В верхней части колонки вмонтирована подушка опорной призмы коромысла.

Коромысло весов с чашками сочленяется при помощи *сережек*, в которые врезаны подушки. Сережки в различных системах аналитических весов могут быть различными. Неразборная сережка (рис. 24, а) состоит из пластинки 1, в которую с нижней стороны врезана подушка 2. К пластинке прикреплена дужка 3, снабженная крючком 4, для подвески чашки. Применяются также разборные сережки (рис. 24, б).

На крючки сережек надевают дужки чашек. Чашки аналитических весов, в отличие от чашек техно-химических весов, представляют собой круглые, очень немного вогнутые пластинки с отогнутыми вниз краями. С чашек такой формы легко удалять кисточкой случайные соринки.

Арретирующее приспособление. Главной из вспомогательных частей аналитических весов нужно считать так называемый *арретир*. Назначение этого приспособления — разъединить призмы и подушки по окончании взвешивания (рис. 25). Если весы не арретировать, то острые ребра призм от постоянного упора на подушки быстро иступятся, в сочленении увеличится трение, и весы потеряют чувствительность.

Нужно помнить, что хрупкие, остро заточенные призмы весов, особенно средняя, во время взвешивания находятся под большой нагрузкой. Аналитические весы имеют предельную нагрузку 200 г; предельная нагрузка средней призмы равна сумме масс взвешиваемого тела, гирь и коромысла — всего около 0,5 кг. В случае длительного действия такой нагрузки призма быстро выйдет из строя.

Арретирующие приспособления у весов различных систем различны. Наиболее простая система арретира «с неподвижными стойками» схематически изображена на рис. 26.

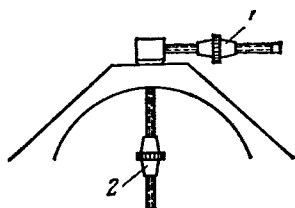


Рис. 23. «Флаг» (1) и вертикальная балансирующая гайка (2).

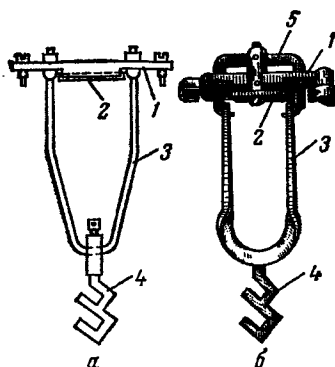


Рис. 24. Серезки:

a — неразборная; *b* — разборная; 1 — пластинка; 2 — подушка; 3 — дужка для подвески чашки; 4 — крючок; 5 — опорная дужка.

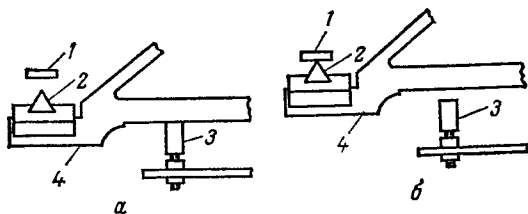


Рис. 25. Взаимное расположение призм и подушек:

a — при закрытом арретире — коромысло 4 лежит на опоре 3; между подушкой 1 и призмой 2 имеется зазор; *b* — при открытом арретире (во время взвешивания) — коромысло снято с опоры, призма соприкасается с подушкой.

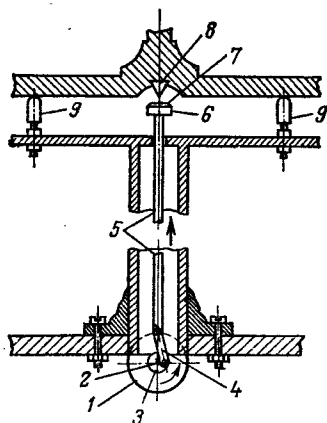


Рис. 26. Схема подъемного механизма арретирующего приспособления:

1 — ручка арретира; 2 — ось; 3 — эксцентрик; 4 — шатун; 5 — стержень-ползун; 6 — головка; 7 — подушка; 8 — средняя призма; 9 — стойки.

При повороте ручки арретира 1 соединенный с нею эксцентрик 3 выталкивает при помощи шатуна 4 и ползуна 5 подушку 7 средней призмы 8. Подушка подхватывает призму 8 и поднимает коромысло, которое до этого лежало на стойках 9. При открытом арретире коромысло получает возможность колебаться, так как все его призмы соприкасаются со своими подушками. При обратном повороте ручки арретира все происходит в обратном порядке: подушка опорной призмы опускается вниз, а коромысло ложится на стойки 9. Между всеми тремя призмами и подушками образуются зазоры, которые одинаковы по всей длине и не превышают 0,3 мм. Большие зазоры неблагоприятно сказываются на сохранности призм.

В других системах арретирующих приспособлений поднимаются стойки, снимая опорную призму коромысла с подушки, а сережки с призм.

Открывая арретир, приводят в соприкосновение призмы и подушки, поэтому поворот ручки арретира должен быть очень плавным и медленным. В противном случае, «ударив» подушками о призмы, можно сразу их испортить.

От работы арретира зависит долговечность весов. Поэтому за его состоянием необходимо внимательно следить, при обнаружении неисправностей следует немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

Одновременно с арретиром коромысла приходит в действие и *арретир чашек*, который подхватывает снизу обе чашки весов и мешает им раскачиваться при закрытом арретире. Некоторые весы не имеют подвижного арретира чашек, и чашки весов при закрытом арретире ложатся на находящиеся под ними подставки «грибки».

При взвешивании все рабочие ребра призм должны находиться в строго горизонтальной плоскости, а колонка весов должна занимать точно вертикальное положение. Для регулирования положения весов служат две передние ввинчивающиеся ножки, прикрепленные к базисной доске. Чтобы придать колонке весов вертикальное положение, наблюдая за отвесом, прикрепленным сзади или сбоку колонки, вращают винтовые ножки в ту или иную сторону, добиваясь совмещения острия отвеса с вершиной конуса, прикрепленного к основанию колонки весов.

Чтобы заостренные концы ножек не вдавливались в стол, под них подкладывают металлические подкладки с выемками — «пяточки».

Базисная доска, на которой смонтированы все части весов, должна быть очень прочной. Чаще всего ее изготавливают из черного стекла или мрамора. От пыли и движения воздуха весы защищены деревянным застекленным футляром с двумя боковыми дверками

для работы и передней подъемной, которой пользуются при сборке весов и уходе за ними.

Демпфер. Коромысло аналитических весов описанного типа, будучи выведено из равновесия, приходит в колебательное движение. Период колебаний уменьшается очень медленно, что приводит к затрате значительного времени на взвешивание. Такие весы называются *периодическими*.

Кроме периодических существуют *апериодические весы*, у которых колебательные движения коромысла и стрелки тормозятся при помощи особого устройства — *демпера* (или успокоителя).

Демпфер представляет собой два легких стакана, обращенных кверху дном, которые прикреплены к дужкам обеих чашек весов (рис. 27). Оба эти стакана как бы надеваются, но без всякого трения, на два других стакана, неподвижно укрепленных на колонке

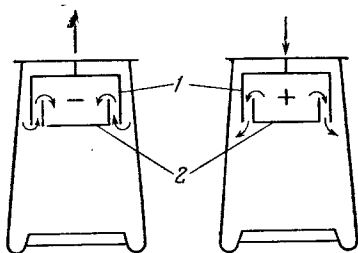


Рис. 27. Демпфер:

1 — подвижные стаканы, прикрепленные к чашкам весов; 2 — неподвижные стаканы. При опускании правой и поднятии левой чашки в правом стакане создается давление, а в левом — разрежение. Стрелки показывают движение воздуха.

весов. При опускании правого плеча весов подвижный стакан надевается на неподвижный, при этом воздух внутри стаканов сжимается и, выходя через узкий зазор между их стенками, тормозит движение коромысла. Одновременно с опусканием правого плеча весов левое плечо поднимается, и воздух входит в пространство между стаканами. В результате такого двойного торможения коромысло весов быстро останавливается. Если чашки весов не загружены, то стрелка коромысла сразу показывает нулевую точку.

Вейтграф. При частых взвешиваниях у аналитика очень утомляются глаза от наблюдения за движением стрелки и от отсчетов мелких делений по шкале. Микроскоп и вогнутое зеркало, применяемые для увеличения стрелки и делений шкалы, также очень утомляют глаза.

Наиболее совершенным приспособлением для отсчета по шкале стрелки, которым снабжают современные весы, является вейтграф. Устройство вейтграфа схематически изображено на рис. 28.

Устройство для перемещения гирь. Это приспособление усовершенствованных аналитических весов позволяет нагружать чашку гирями, не прикасаясь непосредственно к ним. У некоторых типов весов при нажиме на клавишу или кнопку требу-

мая гиря переходит с неподвижной подвески на чашку весов и при необходимости снимается с нее. Чаше механически нагружаются только мелкие гирьки (легче грамма). Более крупные гири перемещают, как обычно, пинцетом.

Наиболее распространенные в наших лабораториях аналитические демпферные весы АДВ-200 (рис. 29) позволяют перемещать все гири легче грамма при помощи одной двоянной ручки.

На правом конце коромысла этих весов, перпендикулярно к нему, точно над рабочим ребром правой призмы укреплена легкая алюминиевая планка, на которую могут опускаться при помощи рычажков, управляемых ручкой, миллиграммовые гири, имеющие вид колец из алюминиевой проволоки различного сечения.

Если на обоих дисках 3 и 4 ручки против указательной стрелки стоят нули, то все гири подняты и не касаются планки. При повороте дисков ручки в любое другое фиксированное положение рычажки опустятся и некоторые (или все) гирьки освободятся от крючков, на которых они висели, и «сядут» на планку. Числа

на дисках ручки покажут массу нагруженных гирь, выраженную в миллиграммах (на рис. 29—580 мг). В этом случае на коромысло нагружены гири: 0,500; 0,050; 0,020 и 0,010 г. Тысячные и десяти-тысячные доли грамма отсчитывают по шкале, видимой на экране вейтографа.

Апериодические весы очень удобны в работе и их применение значительно ускоряет процесс взвешивания, однако эти весы гораздо менее чувствительны обычных периодических. Если у периодических весов цена деления шкалы стрелки 0,3 мг, то у демпферных она равна 1 мг. Это объясняется тем, что коромысло демпферных весов по сравнению с периодическими очень утяжелено демпферным и другими устройствами, а как показано дальше,

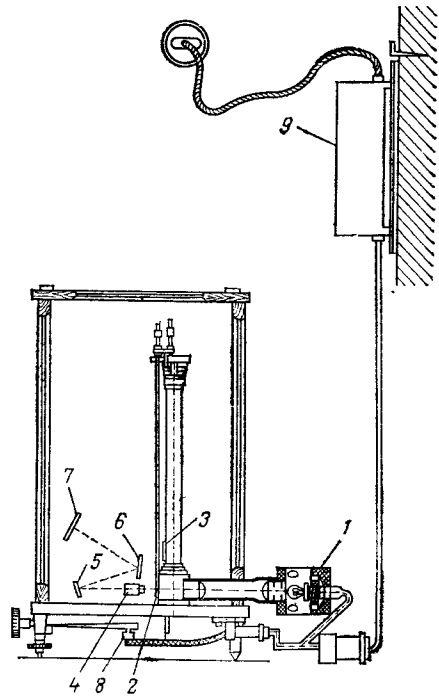


Рис. 28. Вейтограф:

1—осветитель; 2—прозрачная микрошкала; 3—макрошкала; 4—конденсор; 5—первое зеркало; 6—второе зеркало; 7—прозрачный экран; 8—выключатель; 9—трансформатор.

масса коромысла весов обратно пропорциональна их чувствительности. Поэтому при выполнении особенно точных научных-исследовательских работ следует пользоваться периодическими весами.

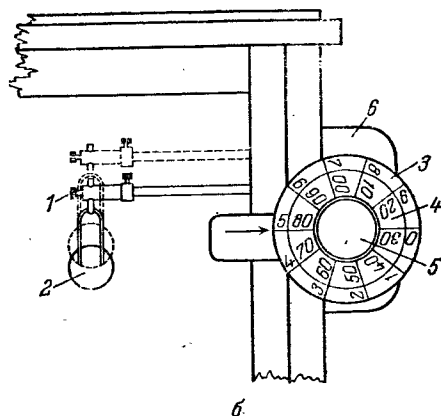
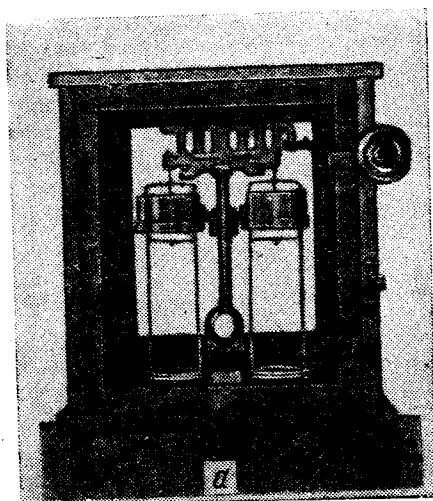


Рис. 29. Демпферные весы АДВ-200:

а—внешний вид; *б*—механизм для нагрузки на коромысло весов миллиграммовых гирь-колец.

1—рычажок для навешивания и снятия с планки коромысла гирь-колец; *2*—миллиграммовая гиря-кольцо; *3*—наружный диск ручки; *4*—внутренний диск ручки; *5*—ручка внутреннего диска; *6*—коробка рычажного механизма.

Устойчивость показаний весов. При повторении взвешивания одного и того же тела с неизменной массой весы должны давать

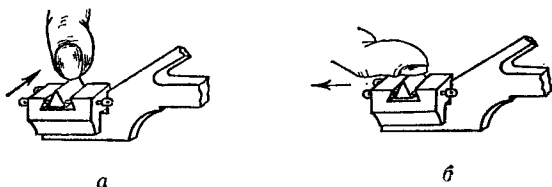


Рис. 30. Проверка изношенности призм:

а—ноготь скользит по ребру; *б*—призма «строгает» ноготь.

одинаковые показания. Это свойство весов определяется только правильностью их регулировки и состоянием призм. Если призма повреждена (затуплена, сколота), то даже при правильной регулировке весы не могут давать правильных показаний. Качество за-

точки призмы проверяют «на ноготь»: при проведении ногтем (ребром) вдоль ребра призмы не должно ощущаться никаких неровностей (рис. 30, а), при проведении ногтем (плашмя) поперек призмы (рис. 30, б) рабочее ребро должно «строгать ноготь». Если ноготь скользит по ребру, то призма «закатаана» и для работы непригодна. Разумеется, это испытание можно проводить только, сняв коромысло.

Чувствительность весов. Чем чувствительнее весы, тем на больший угол отклоняется коромысло под действием одной и той же силы. Чувствительность весов удобнее выражать не значением угла, а значением силы, т. е. перегрузки одного плеча коромысла, вызывающей определенное отклонение стрелки (рис. 31). Перегрузка одного плеча коромысла (в мг), вызывающая отклонение стрелки на одно деление ее шкалы, называется *ценой деления*. Эта величина также характеризует чувствительность весов, но обратно пропорциональна ей. Если цена деления $1/2$ мг, то чувствительность равна 2 делениям.

Математически чувствительность весов выражается формулой:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{Pl}{qd}$$

где P — нагрузка, вызывающая отклонение коромысла;

l — длина коромысла;

q — масса коромысла;

d — расстояние от центра тяжести коромысла до его точки опоры (до рабочего ребра средней призмы).

Из формулы видно, что отклонение стрелки прямо пропорционально значениям P и l и обратно пропорционально значениям q и d . Другими словами, отклонение стрелки тем больше, чем больше перегрузка и длина коромысла, и тем меньше, чем тяжелее коромысло и чем больше расстояние d .

Хотя значение длины коромысла находится в числителе формулы, аналитические весы с длинными коромыслами не делают, так как длинное коромысло будет испытывать по сравнению с коротким большее изгибающее усилие и его придется делать более прочным, а следовательно, более тяжелым, причем масса будет возрастать гораздо быстрее, чем его длина.

Для того чтобы весы имели хорошую чувствительность (цена деления около 0,3 мг и ни в коем случае не больше 1 мг), центр тяжести их коромысла должен находиться почти у самого ребра опорной призмы, но обязательно несколько ниже его, но ни в коем случае не выше.

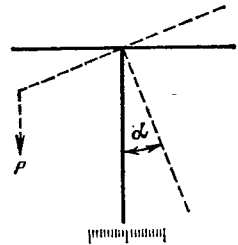


Рис. 31. Отклонение стрелки коромысла при перегрузке одного плеча:

P — сила, вызывающая отклонение; α — угол, на который отклонилась стрелка.

Если вертикальную балансирующую гайку поднять выше ребра опорной призмы, (т. е. центр тяжести коромысла окажется выше точки опоры), то система будет находиться в неустойчивом равновесии. Такое коромысло колебаться не может. Если к одной из его чашек приложить какое-то временное усилие, она опустится и останется в этом положении, так как центр тяжести коромысла займет самое низкое из всех возможных положение. Если теперь усилием, приложенным к другому плечу коромысла, поднять центр тяжести коромысла и перенести его по другую сторону точки опоры, опустится другая чашка и опять останется в этом положении. Такое явление называется «опрокидыванием» коромысла.

Если вертикальную балансирующую гайку тех же весов слишком опустить, их чувствительность резко ухудшится.

Неравноплечие весов. Аналитические весы должны быть строго равноплечими, так как в противном случае масса гирь не будет равна массе взвешенного тела, даже если весы находятся в равновесии.

Для того чтобы узнать, равноплечи ли весы, проще всего было бы обе чашки нагрузить строго равными грузами. Однако гирями для этой цели пользоваться нельзя, так как все гири имеют поправки и их истинная масса далеко не всегда равна обозначенной на них. Для проверки равноплечия весов помещают на левую чашку какое-либо тело, а на правую — гири до уравнивания. Затем тело переносят на правую чашку, а те же гири — на левую. Если равновесие не нарушится, весы равноплечи.

Следует хорошо уяснить себе, что неравноплечие весов — это неравенство их плечей, и регулировкой при помощи балансирующих гаек оно не устраняется. Исправить неравноплечие весов может только мастер — специалист по аналитическим весам.

Абсолютно равноплечих весов, так же как вообще двух абсолютно одинаковых тел, не существует. Поэтому при взвешивании всегда допускают некоторую погрешность вследствие неравноплечия весов. Обычно эта ошибка очень незначительна, но при точных работах недопустима.

Существует три способа взвешивания, исключаяющие ошибки вследствие неравноплечия: способ двойного взвешивания, способ замещения и способ Менделеева.

Способ двойного взвешивания. Тело сначала взвешивают на левой чашке весов, а затем на правой. Если весы неравноплечи, результаты взвешиваний будут отличаться друг от друга. Истинная масса тела будет равна среднему арифметическому (точнее — среднему геометрическому) из этих двух результатов (рис. 32).

Способ замещения. Этот способ основан на принципе: две величины, порознь равные третьей, равны между собой. При взвешивании этим способом на левую чашку весов помещают взве-

шиваемое тело, а на правую — какую-либо тару до установления равновесия (рис. 33, *a*). Затем взвешиваемое тело снимают и (не трогая тары) вместо него на ту же чашку весов помещают гири до уравнивания (т. е. «взвешивают» тару). Масса гирь равна массе взвешиваемого тела даже в том случае, если весы грубо неравноплечие.

Этот способ особенно часто применяют при проверке гирь и точном взвешивании тяжелых тел (до 1 кг) на техно-химических весах.

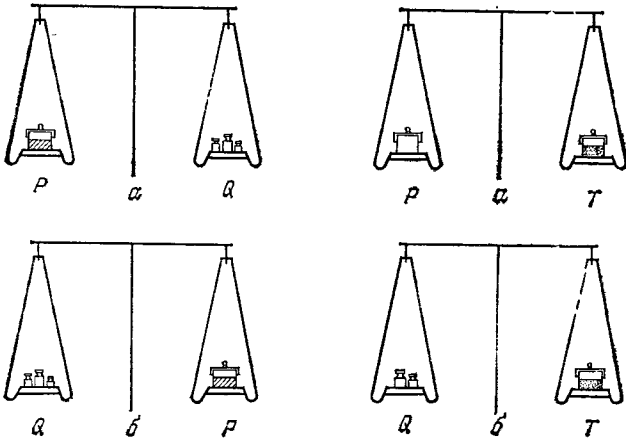


Рис. 32. Способ двойного взвешивания, исключая ошибку от неравноплечия весов:

1 — взвешиваемый предмет (*P*) на левой чашке весов; *б* — взвешиваемый предмет на правой чашке весов.

Рис. 33. Способ замещения (взвешивание на одном плече):

P — масса взвешиваемого тела; *T* — масса уравнивающей тары; *Q* — масса гирь.

Способ Менделеева. При взвешивании этим способом на левую чашку весов помещают гири, сумма которых равна предельно допустимой нагрузке. На правую чашку помещают тару до уравнивания весов. Затем на чашку весов с гирями помещают взвешиваемое тело, а часть гирь снимают до восстановления равновесия. Количество снятых гирь равно массе взвешиваемого тела. Преимущество способа Менделеева заключается в том, что взвешивание протекает всегда при одной и той же нагрузке весов, в то время как различная нагрузка заметно отражается на чувствительности весов.

Одночашечные весы. В лабораториях широко применяют так называемые «одноплечие» весы, которые правильнее называть одночашечными, поскольку у них, как и у всех рычажных весов, два

плеча, но на одном неподвижно укреплен постоянный груз («контргруз»), уравнивающий комплект гирь и единственную чашку, подвижно сочлененную с концом другого плеча при помощи призмы и подушки. На чашку помещают взвешиваемое тело и при помощи механического устройства снимают часть гирь до восстановления равновесия коромысла, что определяют по вейтографу. Масса снятых гирь равна массе взвешиваемого тела. Такие весы очень удобны в работе, наличие демпфера весьма ускоряет процесс взвешивания на этих весах, но они обладают недостатками всех демпферных весов.

§ 17. Разновес

Системы разновесов. Разновес (любого класса точности) представляет собой комплект гирь, помещенных в специальном футляре в известной последовательности. Комплекты бывают двух типов. В одной системе повторяются цифры 5, 2, 2, 1, а в другой 5, 2, 1, 1, 1. Следовательно, разновесы состоят из гирь:

1-я система		2-я система	
Граммовые гири	Миллиграммовые гири	Граммовые гири	Миллиграммовые гири
100		100	
50	500	50	500
20	200	20	200
20	200	10	100
10	100	10	100
5	50	5	50
2	20	2	20
2	20	1	10
1	10	1	10
		1	10

Аналитические гири массой больше 1 г представляют собой выточенные из латуни почти цилиндрические с небольшой конусностью тела, ограниченные сверху плоской, а снизу слегка вогнутой поверхностью (рис. 34). В центре верхней плоскости имеется цилиндрическое углубление с винтовой нарезкой, в которое ввинчивается головка 2 гирь. Нижняя часть головки гири не доходит до дна углубления. В это небольшое пространство 3 при подгонке массы гири запрессовывают некоторое количество свинца. Снаружи гири покрывают электролитически слоем хрома, никеля или золота, что предохраняет их от коррозии и придает им красивый вид.

Гири легче одного грамма (миллиграммовые гири) изготовляют из листового алюминия. Для удобства все гири, на которых есть цифра «5», делают шестиугольной формы, с цифрой «2» — прямоугольной и с цифрой «1» — треугольной формы.

Гири разновеса помещают в гнезда футляра, закрывающегося крышкой (рис. 35). Изнутри футляр оклеен бархатом или другой мягкой тканью. Случайно приставшие к гилям пылинки остаются на бархате, поэтому масса гирь не меняется.

Вынимать гири из футляра можно только при помощи пинцета.

Номинальная, абсолютная и относительная масса гирь. Масса, обозначенная на гирях, называется обозначенной или номинальной. Истинная масса гирь никогда не бывает точно равна номинальной массе, разность их может достигать нескольких сотых, а иногда и десятых долей миллиграмма. При обычных аналитических работах эти ошибки практически не искажают результат. Если гиря номинальной массы 10 г имеет истинную

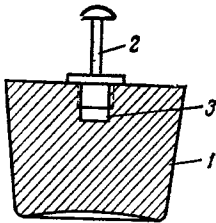


Рис. 34. Аналитическая гиря:
1—тело гири; 2—головка; 3—зазор для заполнения свинцом при подгонке массы гири.

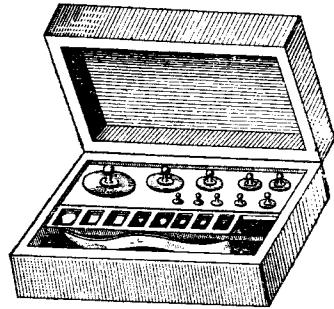


Рис. 35. Аналитический разновес.

массу 10,0001 г, то относительная ошибка в массе составляет только 0,001%. Чем меньше гиря, тем больше ее относительная погрешность. Например, если гиря номинальной массой 0,0100 г весит на 0,0001 г больше, то ее относительная погрешность будет составлять уже 1%. Поэтому гири легче 0,010 г (10 мг) в обычных аналитических разновесах не применяют.

Точное равенство номинальных и истинных масс гирь требуется только при нахождении абсолютной массы тела, выраженной в граммах. В аналитической практике результат всегда выражают в процентах по отношению к взятой навеске. Поэтому для аналитика совсем не обязательно, чтобы гиря с номинальной массой в 1 г весила ровно 1,0000 г. Но зато совершенно необходимо, чтобы эта гиря была ровно в 20 раз легче гири в 20 г, в 10 раз легче гири в 10 г, в 2 раза тяжелее гирьки в 0,500 г. и т. д. Другими словами, аналитика интересует не абсолютная, а относительная масса гирь. Поэтому, если масса всех гирь в разновесе пропорциональна больше или меньше их номинальных масс, пользование такими гирями несколько не исказит результат анализа.

Отсюда вытекает правило: *правильным будет только такой разновес, абсолютные массы гирь которого относятся между собой как их номинальные массы.*

Поправки к массе гирь. Если неточность отдельной гири не влияяет заметно на результат, то сумма неточностей всех гирь, применявшихся при взвешивании, особенно мелких гирь может дать уже вполне заметную погрешность. Поэтому каждый разновес имеет свой номер и паспорт, в котором указаны погрешности всех его гирь. При выполнении особо точных аналитических определений эти поправки должны быть учтены.

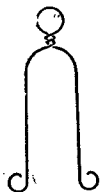


Рис. 36. Рейтер.

Гири с одинаковой номинальной массой, например две гири по 20 г, обычно имеют разные поправки и их абсолютные массы не одинаковы, поэтому одну из них помечают точкой («кernом»), поставленной около обозначения массы. Если в данном анализе при взвешивании приходится пользоваться только одной из двух «одинаковых» гирь, то следует брать в обоих случаях одну и ту же гирию — либо с меткой, либо без нее.

Из сказанного вытекает и второе правило: *каждое взвешивание можно проводить при помощи гирь только одного разновеса. Все взвешивания при выполнении анализа должны быть произведены на одних и тех же весах при помощи одного и того же разновеса.*

Рейтер. Для взвешивания с точностью до тысячных и десятитысячных долей грамма пользуются рейтерной шкалой коромысла и особой гирей массой 0,01 г, сделанной из алюминиевой проволоки, согнутой, как показано на рис. 36. На рейтерную шкалу эта гирия «садится» верхом; поэтому ее называют «рейтером» или «гусариком».

§ 18. Установка аналитических весов и уход за ними

Установка весов. Аналитические весы являются точнейшим измерительным прибором, они крайне чувствительны к изменениям внешних условий. Поэтому аналитические весы необходимо тщательно оберегать от тех внешних воздействий, которые отрицательно влияют на их состояние. Особенно неблагоприятное влияние на аналитические весы оказывают: 1) механические колебания; 2) резкие изменения температуры; 3) загрязненность воздуха парами веществ, вызывающих коррозию металла.

Для защиты от вредного влияния этих условий, при установке аналитических весов должны выполняться следующие правила.

1. Аналитические весы устанавливают в отдельном помещении — *весовой комнате*, предназначенной исключительно для выполнения взвешиваний.

2. Аналитические весы размещают в весовой комнате на столиках, укрепленных при помощи металлических кронштейнов на капитальных стенах. Только в этом случае аналитическим весам не будут в заметной мере передаваться механические колебания, вызываемые перемещениями людей, тяжелых предметов, закрыванием дверей и пр. Если капитальным стенам передаются колебания от проезжающих мимо здания автомашин, от действующих станков, прессов, молотов, двигателей большой мощности и т. п., то под ножки весов подкладывают амортизирующие резиновые подкладки.

3. Доску стола для аналитических весов изготавливают из дерева твердой породы или мрамора. Каждые аналитические весы устанавливают на отдельном столе.

4. Нельзя размещать аналитические весы около отопительных приборов и на наружных стенах весовой комнаты, так как при резком изменении температуры весы теряют регулировку.

5. Ни в коем случае нельзя вносить в весовую комнату вещества, выделяющие пары. Если требуется взвесить вещество, обладающее такими свойствами, оно должно быть предварительно помещено в герметически закрывающийся сосуд, совершенно чистый снаружи.

Уход за весами и разновесами. 1. Ежедневно по окончании работы снимают чашки весов при закрытом арретире и протирают их кусочком замши или бархата. При снятых чашках протирают базисную доску, после чего навешивают чашки на свои места. На футляр надевают чехол из плотной ткани.

2. Не реже одного раза в неделю чашки протирают спиртом.

3. Один раз в месяц проверяют чувствительность и равноплечность весов, а также регулировку арретирующего приспособления и в случае надобности приглашают весового мастера.

4. Не реже одного раза в год аналитические весы должен осмотреть весовой мастер и провести профилактический ремонт и регулировку чувствительности, равноплечия и действия арретирующего приспособления. В случае потери чувствительности весы сдают в капитальный ремонт.

5. Не реже одного раза в неделю все гири разновеса вынимают на стеклянную пластинку и протирают кусочком бархата, смоченным в спирте. Футляр разновеса чистят маленькой щеткой, причем особо тщательно очищают гнезда гирь. Одновременно можно вынимать гири только из одного разновеса во избежание их перемешивания.

6. Все весы и разновесы в каждой лаборатории должны ежегодно проверяться Палатой мер и измерительных приборов.

§ 19. Взвешивание

Приступая к взвешиванию, прежде всего следует удобно сесть на стул перед весами и *очень внимательно, ничего не трогая, осмотреть их коромысло*. Особенно внимательно нужно осмотреть все 9 (или у весов других систем — 6) стоек арретирующего приспособления. На обеих крайних группах стоек (правой и левой) должны прочно лежать сережки, а на средней — коромысло весов. *Если хотя бы одна стойка из всех окажется не нагруженной, необходимо обратиться к преподавателю или лаборанту*.

Рейтер, если он оставлен на коромысле после предыдущего взвешивания, необходимо снять.

Взвешивание на всяких рычажных весах сводится к помещению взвешиваемого тела на одну (обычно левую) чашку весов и к нагрузке другой чашки гирями до приведения коромысла в состояние равновесия. В случае весов малой чувствительности (а также демпферных — аperiodических) состояние равновесия обнаруживают по вертикальному положению установившейся стрелки. При взвешивании на обычных периодических аналитических весах установить, что весы пришли в состояние равновесия и что можно приступить к записи гирь, гораздо труднее, так как их стрелка (и коромысло с чашками) не останавливается, а продолжает колебаться длительное время. Если стрелка таких весов даже и остановится в вертикальном положении, то это произойдет не в силу установления равновесия, а только от случайно возникшего трения («заедание» коромысла).

Нулевая точка. Взвешивание на аналитических периодических весах начинают с определения так называемой *нулевой точки*, или рабочего нуля.

Нулевой точкой называют вычисленную точку на шкале стрелки ненагруженных весов, от которой стрелка отклоняется в обе стороны на одинаковое число делений.

Шкала, около которой колеблется стрелка весов, разделена на 20 делений. *За нулевое деление шкалы стрелки принимают крайнее «большое» деление со стороны чашки, на которую при взвешивании помещают гири*. Так как гири могут быть помещены на разные чашки весов и, следовательно, за начало отсчета в одних случаях следует принимать крайнее правое, а в других — крайнее левое деление, обычно деления на шкале стрелки числами не обозначаются.

На какую же чашку следует помещать взвешиваемое тело и на какую — гири? При взвешивании тела с постоянной массой на правую чашку следует помещать гири. Наоборот, при отвешивании заданного количества (взятие заданных по величине навесок), когда вещество приходится прибавлять и отбавлять, на правую чашку помещают взвешиваемое вещество. Последним приемом

пользуются довольно редко. Поэтому обычно отсчет по шкале стрелки ведут справа налево, т. е. среднее деление принимают 10-м, а крайнее левое \rightarrow 20-м*.

Для нахождения нулевой точки весов нужно левой рукой плавным поворотом ручки открыть арретир. При этом стрелка весов должна начать перемещаться приблизительно между 5-м и 15-м делениями. Большие амплитуды колебаний вредно отражаются на состоянии призм, а меньшие в случае некоторой изношенности призм ведут к неустойчивости показаний. Чем более чувствительны весы, тем меньшая амплитуда колебаний может быть получена при взвешиваниях.

Первые два-три колебания стрелки не учитывают, а затем записывают крайние положения трех последовательных отклонений стрелки. Первым удобнее записать отклонение стрелки влево (l_1), затем вправо (l_2) и, наконец, снова влево (l_3). Сделав серию отсчетов, арретир закрывают. При отсчете лицо взвешивающего должно находиться строго против стрелки, за чем легко следить, если стрелка ножевая, а под шкалой имеется зеркальная полоса.

Допустим, отсчеты крайних положений (рис. 37) получились та-кие:

$$l_1 = 17; \quad l_2 = 2,5; \quad l_3 = 16,5$$

(отсчеты по шкале следует делать с точностью до 0,5 деления). Нулевую точку (L) вычисляют по формуле:

$$L = \frac{l_1 + 2l_2 + l_3}{4}$$

Тогда в нашем примере получим:

$$L = \frac{17 + 2 \cdot 2,5 + 16,5}{4} = 9,62 \approx 9,6$$

Расчет выполняют с точностью до сотых долей. Сотые отбрасывают, а десятые округляют.

Нулевую точку определяют несколько раз до тех пор, пока результаты будут отличаться друг от друга не больше чем на 0,5 деления. Из сходных результатов находят среднее значение. Это и будет точкой, от которой стрелка в состоянии равновесия отклоняется вправо и влево на одинаковое число делений.

Если нулевая точка получается меньше 9 или больше 11, следует обратиться к лаборанту или преподавателю. На первых порах

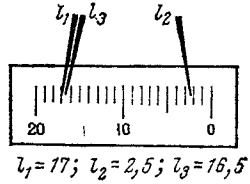


Рис. 37. Отсчеты по шкале стрелки при нахождении нулевой точки и точки равновесия.

* Аналитики, у которых от рождения лучше развита левая рука, поступают наоборот.

самим прикасаться к балансирующим гайкам для регулировки весов нельзя.

Нулевая точка весов может изменяться от попадания пыли на рабочие части весов или вследствие резких колебаний температуры, а потому нулевую точку определяют ежедневно.

Взвешивание при помощи гирь. Когда нулевая точка определена, можно приступить к взвешиванию. Открыв левую боковую дверку футляра весов, взвешиваемое тело (обязательно сухое, чистое и имеющее температуру весовой комнаты) помещают левой рукой на середину левой чашки. Если тело поместить не строго на середину чашки, она будет все время раскачиваться. Затем закрывают левую дверку футляра весов и открывают правую.

Футляр с аналитическим разновесом ставят как можно ближе к правой дверке и при помощи пинцета берут гирю, заведомо большую, чем предполагаемая масса тела. Например, если известно, что тело весит около 5 г, взвешивание начинают с гири в 10 г. Гирю помещают на середину правой чашки, а левой рукой поворачивают диск арретира настолько, чтобы стрелка отклонилась не больше чем на 2—3 деления шкалы. Отклонение стрелки влево указывает на перевес — избыток гирь, а вправо — на недостаток. Убедившись, что гиря в 10 г велика, ее снимают (предварительно закрыв арретир), помещают в футляр разновеса на свое место и ставят следующую гирю — в 5 г. Если масса гири оказывается недостаточной, то прибавляют следующую по величине гирю — в 2 г и т. д. Так поступают до тех пор, пока после прибавления очередной гири чашка с гирями не станет перетягивать. Тогда снимают с чашки весов последнюю прибавленную гирю и берут из разновеса следующую, меньшую.

Гири с массой больше 1 г помещают в середине чашки, и чем больше масса гири, тем ближе к середине чашки. Гири с массой меньше 1 г помещают по краю чашки в порядке вынимания их из футляра разновеса так, чтобы отогнутые края их были параллельны. В разновесе все миллиграммовые гирьки должны также лежать отогнутыми краями в одну сторону. Это позволяет быстрее взвешивать и удлиняет срок службы разновеса. Гири нужно не бросать, а осторожно класть на чашку весов (рис. 38).

Взвешивание при помощи рейтера. Когда окажется, что в разновесе испробованы уже все гири, а разновес еще не достигнуто (на что указывает отклонение стрелки весов только в одну сторону), закрывают футляры весов и разновеса и переходят к взвешиванию с помощью рейтера*.

Если его положить на чашку весов или, что то же, повесить на крайнее 10-е деление правой половины рейтерной шкалы, он будет

* Рейтер для односторонней рейтерной шкалы весит 0,005 г. При ненагруженных весах рейтер должен находиться на нулевом делении рейтерной шкалы.

соответствовать 0,01 г, так как момент силы его (вся длина плеча принимается за единицу) будет равен $0,01 \cdot 1 = 0,01$ г.

Если же повесить рейтер на 1-е («крупное») деление, которое равно только 0,1 длины всего плеча, его момент силы будет равен $0,01 \cdot 0,1 = 0,001$ г, т. е. он будет уравнивать только 0,001 г. Следовательно, крупные деления рейтерной шкалы соответствуют тысячным долям грамма, или третьему десятичному знаку. Так, если рейтер повесить на 5-е деление ($\frac{1}{2}$ длины плеча), он будет соответствовать массе: $0,01 \cdot 0,5 = 0,005$ г и т. д.

Положение рейтера, показанное на рис. 39, соответствует $0,01 \times 0,74 = 0,0074$ г, так как каждое мелкое деление равно 0,02 длины всего плеча.

У некоторых весов расстояния между соседними, нумерованными делениями рейтерной шкалы разделены не на 5, а на 10 мелких делений, каждое из которых равно 0,01 длины плеча. Таким образом, положение рейтера на рейтерной шкале при достижении равновесия весов показывает 3-й и 4-й десятичные знаки величины массы взвешиваемого тела.

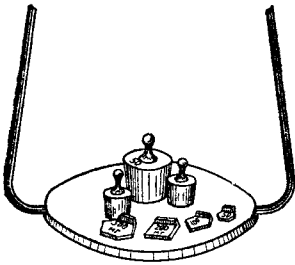


Рис. 38. Расположение гирь на чашке весов.

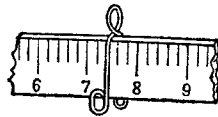


Рис. 39. Отсчет по рейтерной шкале — 0,0074 г.

Переходя к взвешиванию при помощи рейтера, сначала помещают рейтер рейтерным приспособлением на 5-е деление правого плеча и, открыв арретир, смотрят, в какую сторону больше отклоняется стрелка. Если стрелка больше отклоняется вправо, это показывает, что сила, приложенная к правой чашке, меньше, чем сила, приложенная к левой, т. е. рейтер следует перевесить на 6-е деление. Если после этого колебания стрелки станут хотя и неодинаковыми, но стрелка будет выходить только в одну сторону за пределы шкалы, то дальше рейтер перемещают на одно мелкое деление до тех пор, пока стрелка не будет отклоняться в обе стороны приблизительно на одинаковое число делений.

Точка равновесия. Оценка колебаний «на глаз» еще не позволяет точно установить, находятся ли весы в равновесии. Для этой цели нужно опять провести наблюдение, записав крайние положения стрелки при трех последовательных отклонениях, и сделать расчет точно так же, как это делали при нахождении нулевой точки. Найденная точка будет называться *точкой равновесия*.

Если точка равновесия (L_p) окажется равной нулевой точке (L_0) или будет отличаться от нее не больше чем на 0,5 деления, взвешивание считают законченным. Если окажется, что $L_p < L_0$, то, следовательно, нагрузка мала, и рейтер следует перенести на одно деление вправо (чтобы увеличить его момент силы) и снова определить L_p . Если, наоборот, $L_p > L_0$, то рейтер перевешивают на одно деление влево. Так поступают до тех пор, пока L_p будет отличаться от L_0 не больше чем на 0,5 деления. Затем приступают к записи массы гирь.

Запись массы. Убедившись (сравнением L_p и L_0), что равновесие достигнуто, записывают массу по пустым гнездам разновеса (рис. 40), но ни в коем случае не по надписям на гирях.

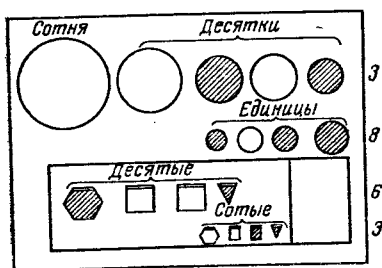


Рис. 40. Запись массы гирь по пустым гнездам футляра разновеса: 38,6374 г. (Последние две цифры «74» соответствуют положению рейтера, показанному на рис. 39).

Таким образом, запишем в протокол анализа цифру 3, соответствующую десяткам граммов, затем цифру 8 — единицы граммов. После этого ставим запятую, отделяющую целые граммы от долей, записываем цифру 6 — десятые доли грамма (500 + 100) и добавляем 3 — сотые доли. Таким образом получаем запись 38,63. Третий и четвертый знаки списываем с рейтерной шкалы. Если рейтер при взвешивании занимал положение, указанное на рис. 39, то окончательная запись будет 38,6374 г. Затем снимаем гири в

строго определенном порядке, начиная с самой крупной и кончая рейтером, при этом проверяем запись. Вынимаем взвешиваемое тело из футляра весов, закрываем его и этим взвешивание заканчиваем.

В тех случаях, когда масса гирь, положенных на чашку весов, лишь немного превышает массу взвешиваемого тела, не следует снимать меньшую из них и заменять ее большим количеством меньших гирь. Результат взвешивания будет гораздо более точным, если оставить все гири на чашке весов, а рейтер повесить на левое плечо коромысла, затем вычсть показания рейтерной шкалы из массы гирь. Например, масса гирь на правой чашке весов 25 г, а положение рейтера на левом плече рейтерной шкалы 62 (нумерация делений справа налево!). В этом случае следует записать массу гирь 25,0000 и под ней 0,0062. Произведя вычитание, найдем результат взвешивания 24,9938. Иначе нам пришлось бы вместо убранных гирь 5 г положить 8 мелких гирь, закрывая и открывая арретир после помещения каждой из них. На это потребовалось бы очень

много времени, увеличилась бы погрешность и напрасно изнашивались призмы весов.

Определение чувствительности весов. Знание цены одного деления шкалы стрелки, выраженной в миллиграммах, ускоряет взвешивание. Поэтому очень полезно перед началом работы определить эту величину.

Для этого при первом взвешивании, добившись равновесия весов, записывают первую точку равновесия (L'_p), после чего переносят рейтер вправо на столько делений рейтерной шкалы, чтобы точка равновесия сместилась на 3—4 деления шкалы стрелки, и записывают вторую точку равновесия (L''_p), затем делают расчет.

Пример. При положении рейтера на 7-м крупном делении рейтерной шкалы $L'_p = 9,6$. После перенесения рейтера на 8-е деление $L''_p = 12,4$.

Изменение нагрузки в 1 мг ($0,0080 - 0,0070 = 0,001$ г) вызвало смещение точки равновесия на $12,4 - 9,6 = 2,8$ деления. Отсюда вычисляем цену деления:

$$\begin{array}{l} 2,8 \text{ деления} - 1 \text{ мг} \\ 1 \text{ деление} - x \text{ мг} \end{array} \quad x = \frac{1}{2,8} = 0,35 \text{ мг/деление}$$

Правила взвешивания. Из всего изложенного выше вытекают следующие, обязательные для каждого аналитика, правила взвешивания и обращения с аналитическими весами и разновесом.

1. Приступая к взвешиванию, необходимо иметь перед собой заготовленный для данной работы лабораторный журнал и ручку или карандаш для записи.

2. Масса взвешиваемого тела предварительно должна быть определена на техно-химических весах с точностью до 0,1 г.

3. Взвешиваемое тело должно быть сухим, чистым и иметь температуру весовой комнаты, для чего его выдерживают в эксикаторе около весов в течение 15—20 мин.

4. В весовой комнате нельзя бегать, хлопать дверями, неосторожно передвигать мебель и разговаривать.

5. Перед взвешиванием надо удобно сесть на стул строго против колонки весов; во время взвешивания стул не переставлять. Совершенно недопустимо взвешивать стоя.

6. Прежде чем приступить к взвешиванию, следует тщательно осмотреть весы (особенно коромысло) и разновес. О всех замеченных ненормальностях нужно немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.

7. Открывать арретир надо плавным, медленным поворотом ручки, не отводя глаз от коромысла и стоек арретирующего приспособления.

8. Закрывать арретир следует только при горизонтальном положении коромысла. В это время надо так же внимательно смотреть на арретирующие стойки коромысла. Совершенно необходимо,

чтобы коромысло одновременно коснулось правой и левой арретирующих стоек.

9. Ставить на чашки весов взвешиваемое тело и гири, а также перемещать рейтер можно *только при закрытом арретире*.

10. При взвешивании не следует открывать переднюю дверку футляра весов.

11. Результат следует записывать только по пустым гнездам разновеса. Снимать гири с чашки весов надо начиная с самой большой и при этом проверять запись массы.

12. Одинаковые гири в разновесе (например, 20 г и 20 г или 1 г, 1 г и 1 г) хранят и вынимают всегда в одном порядке: сначала гиря без меток, затем гиря с одной меткой и, наконец, с двумя метками.

13. Гири разновеса могут находиться только в футляре разновеса или на чашке весов.

14. Все взвешивания одного определения должны быть выполнены на одних и тех же аналитических весах, с одним и тем же разновесом.

15. Аналитический разновес ни в коем случае нельзя употреблять для взвешивания на техно-химических весах.

16. В весовой комнате нельзя проводить никаких работ, кроме взвешивания.

В. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

§ 20. Порядок подготовки к анализу

Приступая к любому аналитическому определению, необходимо придерживаться следующих правил.

1. Хорошо знать химические уравнения и условия реакций, протекающих при данном определении.

2. Проверить свои знания свойств химических веществ, взаимодействующих в этих реакциях.

3. Составить план выполнения работы с таким расчетом, чтобы полностью использовать время занятий и чтобы не пришлось, за отсутствием времени, прерывать длительные операции, не окончив их.

Все это можно хорошо сделать, предварительно подготовив лабораторный журнал по всем его разделам.

В качестве первых учебных аналитических определений удобно выполнять анализы химически чистых соединений, т. е. таких соединений, состав которых строго соответствует определенной химической формуле. Сравнивая полученный результат с теоретическим содержанием определяемой составной части, учащийся вычисляет ошибку опыта и привыкает к точности аналитической работы. Та-

кой анализ носит название *анализа определенных химических соединений*.

Анализ природных и технических материалов, не имеющих определенного химического состава, называют *анализом неопределенных соединений*.

Химики-аналитики в своей практике встречаются главным образом с анализом неопределенных соединений.

§ 21. Определение кристаллизационной воды в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Наиболее простой для начинающего аналитика работой является определение кристаллизационной воды в кристаллогидратах, легко теряющих ее при нагревании.

В качестве такого вещества можно взять свежеперекристаллизованный кристаллогидрат хлорида бария, имеющий формулу $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании до $110\text{--}125^\circ\text{C}$ это вещество полностью теряет кристаллизационную воду, которая может быть легко определена по разности масс навески до и после высушивания.

Предварительные расчеты. Рассчитаем навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую следует взять для указанного аналитического определения. Этот анализ относится ко второму типу весовых определений (см. § 1 и § 4). Следовательно, масса удаляемой воды из навески должна равняться приблизительно 0,1 г.

Составляем пропорцию, учитывая, что 1 моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделяет 2 моль H_2O :

$$\begin{array}{r} \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 2\text{H}_2\text{O} \\ 244 \text{ г} - 36 \text{ г} \\ x \text{ »} - 0,1 \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{244 \cdot 0,1}{36} \approx 0,7 \text{ г}$$

Рассчитанная навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, конечно, приближительная и может быть изменена в зависимости от условий. Например, если сосуд, в котором будут нагревать навеску, широкий и навеска соли в нем распределится по дну тонким слоем, навеску можно увеличить до 1 г и даже больше.

На основании всех этих сведений прежде всего заготавливают запись в лабораторном журнале (см. стр. 39 и 77).

Выполнение определения. Работа состоит из следующих операций: 1) берут навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в предварительно взвешенном сосуде; 2) высушивают навеску; 3) взвешивают ее после удаления воды.

Наиболее удобным сосудом для выполнения этой работы является бюкс диаметром не менее 30—40 мм. Вся работа проводится в одном сосуде.

Бюкс тщательно моют, споласкивают дистиллированной водой, снаружи вытирают полотенцем, а изнутри фильтровальной бумагой

и помещают в сушильный шкаф, нагретый до 120—125° С на 20—30 мин.

Высушивание бюкса в сушильном шкафу необходимо потому, что совершенно гладкая и кажущаяся совершенно сухой поверхность стекла может удерживать значительное количество влаги: 1 дм² поверхности простого стекла удерживает от 1 до 10 мг влаги. Химическое стекло удерживает влаги меньше, но особенно много влаги удерживается на стекле в тех местах, где имеются шлифы.

Чтобы не спутать свой бюкс с бюксами других учащихся, нужно записать его номер, а если номера нет, то на шлифе твердым карандашом поставить свои инициалы или какой-либо знак. Нужно также взять себе за правило ставить свои сосуды в сушильный шкаф всегда на отведенное вам на весь год определенное место и никогда не перемещать чужой посуды. Необходимо помнить, что если несколько учащихся спутают свои взвешенные сосуды, то этим они неминуемо испортят свои анализы и потеряют много времени.

Высушенные предметы, вынутые из нагретого сушильного шкафа, при остывании снова поглощают из воздуха влагу, отчего масса их несколько увеличивается. Поэтому для охлаждения их помещают в эксикатор. Нижнее отделение эксикатора наполняют водотнимающим веществом, обычно — прокаленным безводным хлоридом кальция или кусками пемзы, пропитанными концентрированной серной кислотой (парциальное давление паров воды над этими веществами очень невелико).

При помещении в сушильный шкаф бюкс следует открыть и крышку положить на него «на ребро» (рис. 41). Бюкс, вынутый из сушильного шкафа, ставят в эксикатор закрытым.

Вынув из сушильного шкафа (или электрической печи) при помощи тигельных щипцов горячие предметы, их сразу ставят в предварительно поднесенный и открытый эксикатор. Ни в коем случае нельзя ходить по лаборатории с горячими бюксами или тиглями в руках.

Эксикатор переносят, держа его ладонями и пальцами обеих рук за цилиндрическую часть и придерживая его крышку с обеих сторон большими пальцами (рис. 42), так как при переноске крышка может легко соскользнуть.

Открывать эксикатор нужно, сдвигая его крышку к себе, но не пытаясь поднять ее кверху.

Эксикатор с бюксом относят в весовую комнату и выдерживают там 20—30 мин, чтобы он принял температуру весов. Затем бюкс быстро взвешивают на техно-химических весах с точностью до 0,5 г и, узнав его приблизительную массу, далее взвешивают на аналитических весах, выполняя все правила взвешивания (см. § 19). Результат взвешивания записывают сразу в заранее заготовленный лабораторный журнал в раздел III «Протокол анализа».

Когда масса пустого бюкса будет точно известна, бюкс тарируют на техно-химических весах и отвешивают в нем хлорид бария (из пробирки). Взвесив на аналитических весах, открытый бюкс с навеской помещают в сушильный шкаф на 2—3 ч при 120—125°C. Потом бюкс вынимают из шкафа, охлаждают закрытым в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Записав массу после первой сушки, открытый бюкс помещают снова в шкаф на 1 ч, после чего охлаждают и опять взвешивают. Если потеря в массе (по сравнению с массой после первой сушки) меньше чем 2 единицы четвертого десятичного знака, записывают массу и приступают к расчету. Если же уменьшение массы более значительное,

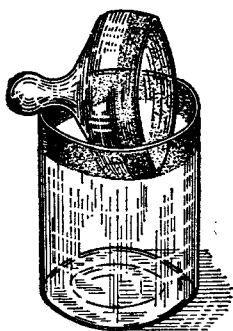


Рис. 41. Положение крышки бюкса при сушке.

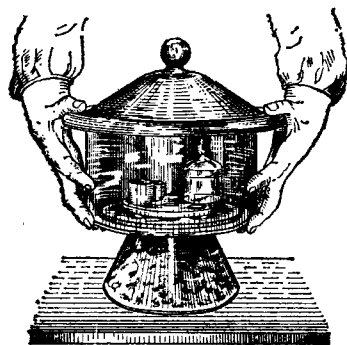


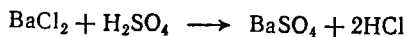
Рис. 42. Переноска эксикатора.

то бюкс снова выдерживают в сушильном шкафу и затем взвешивают в третий раз. Эту операцию в дальнейшем будем обозначать фразой: *высушить до постоянной массы*.

Расчет проводят с необходимой точностью, при помощи логарифмов, записывая вычисления на поле, как указано на стр. 77 сл.

§ 22. Определение бария в хлориде бария

Определение бария относится к третьему типу весовых определений и основано на практически необратимой в условиях опыта химической реакции:



Для выполнения определения навеску анализируемой соли растворяют в воде, Ba^{++} -ионы осаждают серной кислотой в виде сульфата бария, осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, прокалывают до постоянной массы и взвешивают. По количеству образовавшегося BaSO_4 вычисляют количество бария, имевшегося

в навесках хлорида бария, и выражают содержание его в процентах.

Предварительные расчеты. Расчет навески. Для определения размера навески, необходимой для анализа, в качестве исходных данных имеем: молекулярный вес $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 244,28; молекулярный вес BaSO_4 233,40; масса осадка около 0,4 г, так как осадок BaSO_4 кристаллический и довольно тяжелый.

Составляем пропорцию, учитывая что 1 моль BaSO_4 образуется из 1 моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\begin{array}{r} \text{BaSO}_4 \quad \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ 233,40 \text{ г} - 244,28 \text{ г} \\ 0,4 \text{ г} - x \quad \quad \quad \end{array} \quad x = \frac{0,4 \cdot 244}{233} \approx 0,4 \text{ г}$$

Следовательно, для анализа нужно взять приблизительно 0,4 г хлорида бария.

Осаждение ведут из разбавленных растворов. Поэтому объем воды для растворения навески должен составлять около 100 мл.

Расчет количества осадителя. Если предполагают употреблять для осаждения 2 н. раствор H_2SO_4 , то составляют пропорцию, учитывая, что 1 г-экв $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ реагирует с 1 г-экв H_2SO_4 , содержащимся в 500 мл 2 н. H_2SO_4 :

$$\begin{array}{r} \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 2\text{н. H}_2\text{SO}_4 \\ 122 \text{ г} - 500 \text{ мл} \\ 0,4 \text{ г} - x \quad \quad \quad \end{array} \quad x = \frac{0,4 \cdot 500}{122} \approx 1,6 \text{ мл}$$

Серная кислота в условиях прокаливания осадка BaSO_4 летуча, поэтому ее берут в избытке (обычно около 3 мл). Вспомним, что избыток осадителя необходим для смещения равновесия реакции осаждения вправо и для понижения растворимости BaSO_4 . Хотя осадок BaSO_4 считается практически нерастворимым, тем не менее даже его ничтожная растворимость может оказать влияние на результат анализа.

Растворимость BaSO_4 составляет 0,00023 г в 100 мл чистой воды, но весь осадок BaSO_4 в работе будет весить около 0,4 г, а 0,00023 г от 0,4 г составляет уже 0,05%. Поэтому лучше принять меры к понижению растворимости BaSO_4 , вводя SO_4^{--} -ионы в виде избытка H_2SO_4 . Избыток осадителя снизит потери осадка до ничтожно малой величины.

Посуда. При выполнении анализа существенную роль играет правильный выбор посуды, который зависит от характера проводимых операций и объема применяемых растворов.

В данном определении основными операциями являются растворение навески, осаждение и промывание осадка.

Как было сказано в § 8, осаждение следует вести из очень разбавленных растворов (почему?). Поэтому при растворении на-

вески хлорида бария концентрация полученного раствора не должна превышать 0,5—1%.

Как показал расчет, навеска хлорида бария не должна быть больше 0,5 г. Следовательно, чтобы из нее получить 0,5%-ный раствор, нужно взять ~100 мл воды. Так как при осаждении в этот же раствор придется вводить еще другие растворы, то емкость сосуда должна быть по крайней мере в два раза больше, чем общий объем жидкости, т. е. емкость сосуда должна быть около 200 мл.

Наиболее подходящим сосудом для растворения и осаждения является высокий химический стакан. Вести осаждение в колбах нельзя, так как количественно извлечь из них выпавший осадок не представляется возможным. Размер выбранного стакана определяется собой размер часового стекла и стеклянной палочки.

Таким образом, для выполнения данного определения требуется следующая посуда:

- 1) химический стакан емкостью 200 мл;
- 2) два часовых стекла диаметром 70 и 90 мм для взятия навески и накрывания стакана;
- 3) стеклянная палочка длиной, превышающей высоту стакана в полтора раза;
- 4) воронка диаметром 50—70 мм с косо срезанным концом;
- 5) фарфоровый тигель № 3.

Посуду хранят в шкафчике рабочего стола. Полка шкафчика должна быть покрыта чистой белой бумагой, сверх которой положен кусок оконного стекла. Пустые чистые стаканы хранят перевернутыми вверх дном, стаканы с растворами покрывают часовыми стеклами, а горло колб накрывают чистой бумагой.

Очистка посуды. Вся посуда, с которой работает аналитик, должна быть совершенно чистой. Если сухой сосуд (стакан, колба) при рассматривании его на свет кажется прозрачным, это еще не значит, что он чист. Для проверки нужно из промывалки, вращая стакан, направить на внутреннюю его стенку тонкую струю дистиллированной воды. Чистым сосуд можно считать только в том случае, если вода будет совершенно равномерно смачивать его стенки, не собираясь в капли и «ручейки».

Пыльный или грязный сосуд сначала моют водопроводной водой при помощи «ерша», стараясь трением очистить всю грязь. Эту операцию следует выполнять осторожно, так как нередко случаи, когда начинающие химики при мытье посуды раздавливают ее и ранят руки. Вообще, проводя все лабораторные работы с химической посудой, химик должен применять как можно меньше физической силы и проявлять как можно больше ловкости и аккуратности. Ни в коем случае нельзя задевать стенки сосуда проволочным стержнем ерша. От этого на сосуде появляются незаметные царапины, и при нагревании он неминуемо лопнет. После мытья

водой приступают к мытью с помощью какой-нибудь моющей жидкости.

Лучшей моющей жидкостью является *спиртовый раствор едкого кали*. Для его приготовления 40—50 г твердой щелочи растворяют в фарфоровом стакане в 500 мл воды, при этом раствор сильно разогревается, когда он остынет, добавляют до 1 л технического спирта (сырца). Применять для этой цели чистый спирт-ректификат не имеет смысла.

Другой моющей раствор — *хромовую смесь* — готовят, смешивая концентрированную серную кислоту с насыщенным водным раствором $K_2Cr_2O_7$ или $Na_2Cr_2O_7$ в соотношении 1 : 1.

Приготовляя хромовую смесь, необходимо помнить, что во избежание разбрызгивания следует *вливать серную кислоту в насыщенный водный раствор бихромата, а не наоборот!*

В качестве моющей жидкости можно также применять *насыщенный раствор кальцинированной соды*.

Все моющие жидкости очень едкие. *Попадание их в глаза может привести к слепоте*. Они разъедают кожу рук, а на одежде оставляют пятна или прожигают ее. Поэтому ни в коем случае нельзя носить по лабораторной посуду или ерши, с которых капает моющая жидкость, и, работая с этими жидкостями, следует соблюдать особую осторожность.

Моющие жидкости удобно хранить в толстостенных кристаллизаторах или толстостенных банках. Для мытья в очищаемый сосуд наливают некоторое количество моющего раствора, поворачивают сосуд так, чтобы раствор смочил все его стенки, после чего жидкость сливают обратно в кристаллизатор. Затем над водопроводной раковиной тщательно протирают ершом стенки сосуда, смоченные остатками моющего раствора, и продолжают мытье водой сначала с ершом, а затем без него. Наконец, внутренние стенки сосуда споласкивают из промывалки 2—3 раза дистиллированной водой. Если и после этого на внутренних стенках сосуда вода будет собираться каплями, повторяют все операции снова.

Вымытый сосуд насухо вытирают снаружи чистой полотняной тканью или полотенцем, не трогая внутренних стенок, которые вытирают только в редких случаях.

Выполнение определения. Взятие навески. Чистое сухое часовое стекло взвешивают на техно-химических весах с точностью, не превышающей 0,5 г, после чего, записав в журнал массу стекла, гири снимают и стекло тарируют. К tare прибавляют гирьки (0,4 г), соответствующие массе навески, открывают арретир и из пробирки на середину стекла, легким постукиванием по ней пальцем, насыпают соль до достижения приблизительного равновесия весов. На небольшой перевес стекла с навеской можно не обращать внимания. Стекло с навеской переносят на аналитические весы и провзвешивают.

дят точное взвешивание со всеми описанными ранее предосторожностями.

Записав точную массу в журнал, осторожно снимают стекло с весов и ссыпают навеску в приготовленный чистый стакан. Стакан должен стоять на стеклянной пластинке размером приблизительно 25×25 см. Под стекло следует положить бумагу, по цвету отличающуюся от цвета взвешиваемого вещества.

Не следует стараться сбросить навеску полностью. Вполне достаточно того количества соли, которое упадет в стакан с вертикально поставленного часового стекла от легкого удара по нему стеклянной палочкой (см. рис. 3). Навеска должна быть перенесена в стакан без потерь. Если при тщательном осмотре кристаллики соли обнаружатся где-нибудь вне стакана или часового стекла, следует прекратить определение, вымыть и высушить стекло, вымыть стакан и начать работу снова.

При этом способе взятия навески не следует ссыпать ее с часового стекла при помощи палочки. Если же это пришлось сделать, то палочку нужно опустить в стакан и не вынимать ее до конца осаждения.

После ссыпания навески стакан закрывают другим часовым стеклом, а первое часовое стекло опять помещают на чашку аналитических весов. Рейтер поднимают с рейтерной шкалы, а с чашки весов с гирями снимают мелкие гири до тех пор, пока стекло не будет перетягивать. Затем продолжают взвешивание дальше. Массу стекла записывают в журнал ниже предыдущей записи массы стекла с навеской. По разности этих масс определяют точную массу взятой навески.

Совершенно необходимо, чтобы оба эти взвешивания были выполнены непосредственно одно за другим без перерыва.

Растворение. В стакан с навеской осторожно вливают по палочке из мерного цилиндра 100 мл дистиллированной воды и слегка нагревают содержимое стакана (с опущенной в него палочкой) до тех пор, пока навеска полностью не растворится.

Осаждение. Раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревают почти до кипения. Для этой цели очень удобны водяные бани с электрическим обогревом.

Осадитель следует приливать медленно, по каплям, при энергичном перемешивании раствора. Для приливания осадителя удобно пользоваться сосудами, изображенными на рис. 43.

Для предупреждения образования коллоидных растворов и лучшего осаждения BaSO_4 одновременно с первыми порциями осадителя вводят в раствор 3 мл 2 н. раствора HCl .

Осаждение практически осуществляется следующим образом.

1. Нагретый почти до кипения раствор хлорида бария помещают на горячую водяную баню.

2. Подогревают в широкогорлой колбе или в капельнице (рис. 43, а) 5—10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 .

3. Медленно вливают из пипетки или капельницы со скоростью не более одной капли в секунду 3 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , непрерывно перемешивая раствор стеклянной палочкой, не вынимая ее из стакана.

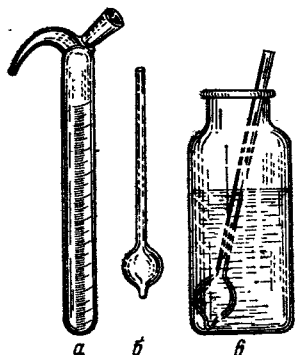


Рис. 43. Сосуды для приливания осадителя каплями:

а — пробирочная капельница;
б — шариковая пипетка;
в — шариковая пипетка в склянке с жидкостью, которую следует вводить каплями.

Созревание осадка. Выпавший осадок вначале содержит много очень мелких частиц $BaSO_4$, поэтому жидкость под осадком долго остается мутной.

Для того чтобы осадок укрупнился, «созрел», поступают следующим образом.

1. Осторожно, чтобы не потерять осадок, поднимают над стаканом стеклянную палочку, которой перемешивали раствор, и тщательно обмывают ее струей воды из промывалки, чтобы вся вода с палочки стекла в стакан. Только убедившись, что на палочке больше нет частиц осадка, убирают ее в посудный шкаф.

2. Стакан накрывают часовым стеклом (вогнутой стороной вниз) и оставляют его на водяной бане до конца занятий.

3. По окончании занятия закрытый стакан переносят в шкаф и оставляют там до следующего занятия, так как продолжать

работу можно не раньше, чем через 4 ч (еще лучше — на другой день). Это обстоятельство нужно учесть, составляя план работы. Чтобы не терять много времени, осаждение проводят не в начале занятия, а примерно за 1 ч до его окончания, используя начало занятия для другой работы. До следующего занятия осадок успеет созреть, и тогда можно будет сразу приступить к фильтрованию.

В аналитической работе очень часто встречаются такие пассивные (т. е. не требующие непосредственного участия работающего) операции. Поэтому для полного использования лабораторного времени работающий обычно ведет одновременно две, иногда даже три работы.

Проба на полноту осаждения. Когда осадок созрел и отстоялся настолько, что раствор над ним стал совершенно прозрачным, осторожно из пипетки (держая ее кончик на расстоянии 1 см от поверхности раствора) вводят в прозрачный раствор 1—2 капли 2 н. раствора H_2SO_4 и внимательно наблюдают, как капли кислоты смешиваются с раствором. Если в этом месте не происходит помутнения, то считают, что полнота осаждения достигнута.

Декантация и фильтрование. Выбор фильтра и воронки, необходимых для этой и дальнейших операций, определяется

свойствами и количеством осадка. Осадок BaSO_4 , получающийся при этом определении, тяжелый, плотный, состоящий из очень мелких кристаллов. Объем осадка небольшой, поэтому в данном случае следует взять самый мелкопористый фильтр «синяя лента» диаметром 90 мм. Слишком большие фильтры потребуют большего времени для промывания и образуют много золы. Воронка для такого фильтра должна иметь диаметр 50—60 мм, но не меньше, так как *вложенный в воронку фильтр не должен доставать до ее краев по крайней мере на 5—10 мм.*

Фильтр вкладывают в воронку обычным способом (сложив кружок вчетверо) и, смочив дистиллированной водой, чистыми пальцами прижимают его к стенкам воронки. Иногда угол воронки несколько отличается от 60° , вследствие чего сложенный фильтр (угол при вершине которого равен 60°) неплотно прилегает к стенкам воронки. Тогда фильтр следует сложить так, чтобы угол при вершине конуса фильтра соответствовал углу воронки. При этом можно допустить некоторое отставание фильтра от стенок в нижней части воронки, но ни в коем случае не около краев фильтра. Чтобы научиться правильно укладывать фильтр, лучше сначала поупражняться с кружком писчей бумаги. Приготовляя фильтр, ни в коем случае нельзя сильно обжимать его угол при вершине, так как в этом месте бумага может легко прорваться.

Когда установка для фильтрования приготовлена, приступают к декантации и фильтрованию. Для этого, сидя за лабораторным столом, помещают перед собой собранную установку для фильтрования (рис. 44). *Левой рукой удерживают в вертикальном положении стеклянную палочку, а правой берут стакан носиком влево. Чтобы руки при сливании раствора не дрожали, локтями опираются на стол. Конец стеклянной палочки вводят в воронку ниже края фильтра, но не касаясь его, и осторожно, немного наклонив стакан в сторону палочки, прикасаются к ней его носиком. Только после этого следует наклонить стакан так, чтобы жидкость из него полилась по палочке и стала заполнять фильтр (рис. 45). При этом жидкость ни в коем случае не следует наливать до самых краев фильтра; она не должна доходить до них по крайней мере на 5—10 мм.* В противном случае раствор с частицами осадка смочит стенку воронки и может пройти мимо фильтра в стакан. Поэтому указание

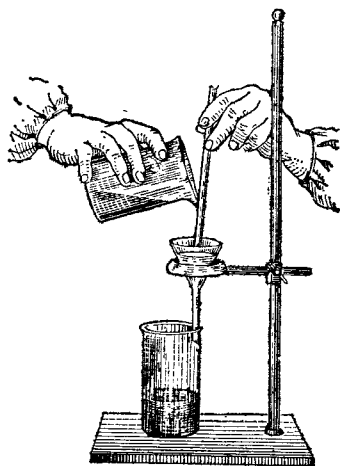


Рис. 44. Установка для фильтрования.

«заполнить фильтр» означает, что жидкость должна обязательно не доходить до края фильтра на 5—10 мм.

Когда фильтр «заполнен», сначала, не отрывая носика стакана от палочки, приводят его в вертикальное положение и только после этого отнимают стакан от стеклянной палочки. В противном случае на носике стакана останется капля, которая потечет по наружной стенке стакана.

При декантации нужно часто доливать раствор в фильтр, так как при «полном» фильтре фильтрование идет быстрее вследствие

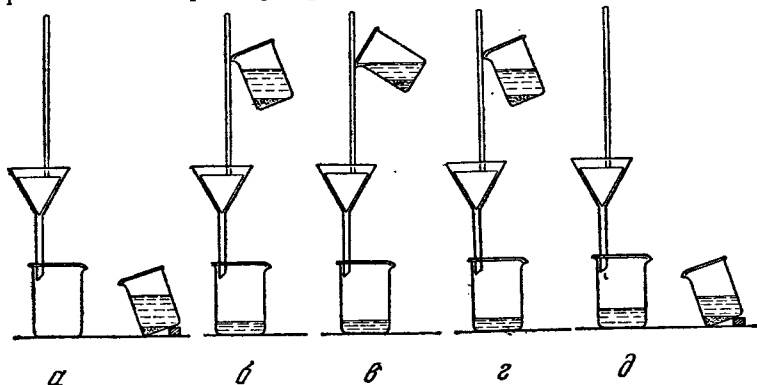


Рис. 45. Последовательное положение стакана с раствором и осадком при декантации:

а—опустить стеклянную палочку в воронку, не касаясь фильтра; б, в, г—при заполнении воронки раствором стакан нельзя отрывать от стеклянной палочки; д—воронка заполнена раствором.

давления столба жидкости, поэтому стакан лучше не выпускать из рук.

Для количественного анализа нужно иметь очень хорошую и удобную *промывалку*, снабженную стеклянным наконечником с тонко оттянутым концом. Струя жидкости, вытекающая из промывалки, должна быть очень тонкой, чтобы при промывании не расходовалось слишком много промывной жидкости.

Увеличение объема промывной жидкости ведет к затрате излишнего времени, а также к потере части осадка (чем больше объем жидкости, тем больше осадка теряется вследствие его растворимости). Чтобы горло промывалки не обжигало руку при работе с горячей промывной жидкостью, его обматывают в один ряд асбестовым шнуром или тонким шпагатом.

В промывалке готовят 250 мл теплой промывной жидкости, содержащей 1—2 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , и 40—50 мл этой жидкости осторожно, чтобы не разбрызгать осадка, вливают в стакан. Затем взмучивают осадок стеклянной палочкой и дают ему отстояться в течение 10—15 мин.

С отстоявшегося осадка снова декантируют раствор через тот же фильтр. Так как теперь декантируется несколько мутный раствор, поры фильтра забиваются и фильтрование замедляется. Поэтому, чтобы рука не уставала, стакан между двумя сливаниями можно ставить на стол, опустив в него стеклянную палочку. Под стакан подкладывают брусочек из резины или дерева (см. рис. 45, *д*). При таком положении осадок собирается под носиком стакана и не взмучивается.

Когда при дальнейшем сливании осадок начнет взмучиваться, его снова заливают 40—50 мл промывной жидкости и снова дают отстояться, после чего декантируют в последний раз. В конце третьей декантации осадок взмучивают и осторожно переводят на фильтр.

Следует помнить, что *наибольшие потери осадка у начинающего аналитика бывают при неправильном пользовании стеклянной палочкой*, которую нельзя класть на стол и другие предметы. Ее нужно или держать в руке, или опускать в стакан с фильтруемым раствором, или класть на стакан в углубление носика. Вынимая палочку, необходимо «снять» с нее каплю или о стенку стакана, или о верхнюю часть фильтра.

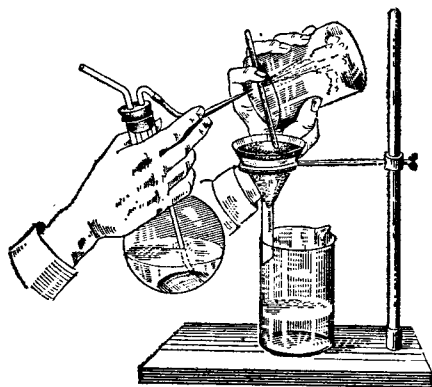


Рис. 46. Смывание последних частиц осадка со стенок стакана.

Промывание осадка. Далее приступают к промыванию осадка и окончательному переводению остатков осадка из стакана на фильтр.

Промывание начинают после того, как вся жидкость до последней капли пройдет через фильтр. Тогда, направляя струю из промывалки на стенки стакана, смывают осадок на фильтр (рис. 46). При этом расходуют столько промывной жидкости, сколько необходимо для заполнения фильтра. Операцию повторяют до тех пор, пока весь осадок не будет переведен на фильтр. Не следует смывать частички осадка, находящиеся на стенке стакана под носиком, обратно в стакан, так как они легко перейдут на фильтр при дальнейшем промывании. Стакан ставят на стол обязательно одной стороной на подставку.

Чтобы убедиться в том, что весь осадок полностью переведен на фильтр, нужно очень тщательно рассмотреть стакан на свет. Если будут обнаружены частицы осадка, то в стакан наливают немного

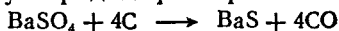
промывной жидкости и, держа его вертикально, оттирают осадок палочкой, каждый раз касаясь жидкости ее кончиком. Не следует при этом сильно нажимать на палочку, так как можно поцарапать стенки стакана. Частицы осадка со стенок стакана смывают на фильтр приемом, показанным на рис. 46.

Проба на чистоту промывания. Чтобы убедиться в том, что осадок промыт полностью, проверяют отсутствие в фильтрате Cl^- ионов (так как перед осаждением к раствору приливали хлористоводородную кислоту). Для этого в пробирку отбирают немного фильтрата и добавляют 2—3 капли 0,1 н. раствора AgNO_3 . Если муть AgCl не появляется, можно считать осадок отмытым и перейти к промыванию осадка чистой водой, чтобы отделить от него SO_4^{2-} -ионы, которые находятся в промывной жидкости. Для этого достаточно трехкратного промывания.

Высушивание осадка. Воронку с промытым осадком накрывают листком бумаги, отгибают его края кругом книзу, накалывают маленькие отверстия для ускорения удаления паров воды и ставят для сушки в сушильный шкаф или в шкаф для посуды (если работа будет продолжаться на следующих занятиях).

Озоление фильтра. Для отделения осадка от фильтра нужно сжечь фильтр. Для этого подготовленный тигель, предварительно прокаленный до постоянной массы, при помощи треугольника с фарфоровыми трубками укрепляют на кольце железного штатива, как показано на рис. 12. В тигель кладут фильтр с осадком, свернутый так, как указывалось в § 12, а под тигель подставляют газовую или спиртовую горелку с небольшим пламенем.

Так как при высокой температуре может начаться восстановление сульфата бария углеродом фильтра:



то озоление ведут при слабом нагревании, не давая фильтру воспламениться. Он должен обугливаться и тлеть, не вспыхивая.

Прокаливание осадка. Тигель с озолненным фильтром осторожно переносят при помощи тигельных щипцов в электрическую муфельную печь, нагретую до 800°C . При этой температуре происходит полное сгорание фильтра.

Слишком сильного прокаливания при этой операции допускать нельзя потому, что при очень высокой температуре может происходить разложение BaSO_4



связанное с уменьшением массы осадка и изменением его состава.

Для прокаливания можно использовать газовые горелки с хорошим пламенем.

Охлаждение и взвешивание. После прокаливания в течение 1 ч тигель тигельными щипцами осторожно вынимают из печи и ставят в эксикатор, который предварительно подносят

к печи. Так как от раскаленного тигля воздух в эксикаторе нагревается и расширяется, нельзя сразу закрывать эксикатор крышкой (нагретый воздух может ее сбросить, и крышка разобьется). Поэтому, закрыв эксикатор, несколько раз сдвигают крышку, чтобы выравнивать давление внутри эксикатора с наружным.

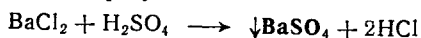
Эксикатор относят в весовую комнату и через 20—30 мин взвешивают остывший тигель с осадком. Записав найденную массу, прокаливают тигель еще в течение 30—40 мин и повторяют взвешивание. Если масса уменьшится не больше чем на 0,0002 г, работу считают законченной и переходят к расчету.

§ 23. Записи в лабораторном журнале (образец)

Работа № 3. Определение бария в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

I. Ход определения

1. Берут навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
2. Навеску растворяют в воде.
3. Осаждают Ba^{++} -ионы в виде BaSO_4 2 н. раствором H_2SO_4 в присутствии HCl :



4. Осадок BaSO_4 отфильтровывают, промывают, подсушивают и прокаливают до постоянной массы.

II. Предварительные расчеты

1. Расчет навески

- а) Исходные данные: мол. вес $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 244,28; мол. вес BaSO_4 233,40 масса осадка BaSO_4 0,4 г.
- б) Расчет:

$$\begin{array}{r} \text{BaSO}_4 \quad \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ 233,40 \text{ г} - 244,28 \text{ г} \\ 0,4 \text{ г} - x \text{ г} \end{array} \quad x = \frac{0,4 \cdot 240}{230} \approx 0,4 \text{ г}$$

2. Расчет количества растворителя

Исходя из того, что при осаждении BaSO_4 концентрации растворов должны быть невысокими, берем 100 мл воды.

3. Расчет количества осадителя

- а) Исходные данные: концентрация раствора H_2SO_4 — 2 н. навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 0,4 г.
- б) Расчет:

$$\begin{array}{r} \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 2\text{н. H}_2\text{SO}_4 \\ 122 \text{ г} - 500 \text{ мл} \\ 0,4 \text{ г} - x \text{ мл} \end{array} \quad x = \frac{0,4 \cdot 500}{122} \approx 1,6 \text{ мл}$$

Таким образом, для осаждения 0,4 г, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ требуется 1,6 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , а с избытком в 300% — 5 мл.

III. Протокол анализа

1. Масса часового стекла на техно-химических весах	8,5 г
2. Навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на техно-химических весах	0,4 г
3. Масса стекла с навеской на аналитических весах	8,8654 г
4. Масса стекла после сбрасывания навески	8,5214 г
5. Точная навеска	0,3440 г
6. Масса тигля на техно-химических весах	6,2 г
7. Масса тигля на аналитических весах после первого прокаливании	6,2168 г
8. То же после второго прокаливании	6,2162 г
9. » » после третьего прокаливании	6,2162 г
10. Масса тигля с осадком после первого прокаливании	6,5518 г
11. То же после второго прокаливании	6,5452 г
12. » » после третьего прокаливании	6,5442 г
13. » » после четвертого прокаливании	6,5440 г
14. Масса прокаленного осадка BaSO_4	0,3278 г

IV. Расчет результатов анализа

$$F_{\text{Ba}/\text{BaSO}_4} = 0,5885; \lg F = \bar{1},7698$$

1. Сколько граммов Ba содержится в осадке:

$$0,3278 \cdot 0,5885 = a \text{ граммов}$$

2. Сколько процентов Ba в образце?

$$0,3440 \text{ (навеска)} - 100\%$$

$$a \quad - \quad x\%$$

$$x = \frac{0,3278 \cdot 0,5885 \cdot 100}{0,3440} = 56,08\%$$

$$+ \lg 0,3278 = \bar{1},5156$$

$$+ \lg 0,5885 = \bar{1},7698$$

$$\lg 100 = 2$$

$$1,2854$$

$$- \lg 0,3440 = \bar{1},5366$$

$$\lg x = 1,7488$$

$$x = 56,08$$

V. Дневник анализа

3/X 1975 г. Взята навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Навеска растворена. Проведено осаждение. Прокален тигель и взвешен первый раз — 2 ч.

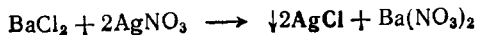
6/X 1975 г. Осадок отфильтрован и отмыт. Взвешен тигель второй раз — 3 ч.

10/X 1975 г. Озолен фильтр, произведено первое прокаливание и взвешивание осадка — 2 ч.

12/X 1975 г. Осадок прокален и взвешен во второй раз. Сделан расчет — 2 ч.

§ 24. Определение хлора в хлориде бария

Определение хлора весовым методом основано на способности Cl^- -ионов образовывать с Ag^+ -ионами практически нерастворимый осадок AgCl :



При выполнении этого анализа необходимо учитывать, что осадок AgCl прокалывать вместе с фильтром нельзя, так как в присутствии органических веществ ионы серебра при нагревании легко восстанавливаются, выделяя Ag .

Поэтому для отделения AgCl лучше пользоваться не беззольным фильтром, а фильтровальным тиглем (см. рис. 7).

Серебро относится к драгоценным металлам, поэтому нельзя выливать или выкидывать какие-либо растворы или осадки, содержащие даже незначительные количества серебра. Все отходы, содержащие серебро, работающий обязан собрать и сдать лаборанту.

Предварительные расчеты. Предварительно рассчитывают навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, исходя из того, что осадок AgCl тяжелый и необходимо получить около 0,5 г его. Кроме того, рассчитывают требуемый для осаждения объем раствора AgNO_3 .

Для осаждения обычно применяют 0,1 н. раствор. Эта соль нелетучая, поэтому следует брать не больше 20% избытка раствора AgNO_3 .

Выполнение определения. Навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, взятую тем же способом, что и в предыдущей работе, растворяют при нагревании в 70—80 мл дистиллированной воды в стакане емкостью 150—200 мл. К полученному раствору хлорида бария приливают при постоянном энергичном помешивании рассчитанный объем 0,1 н. раствора AgNO_3 .

В процессе осаждения сначала образуется коллоидный раствор AgCl . Для коагуляции AgCl добавляют в стакан 15 мл 2 н. раствора HNO_3 и нагревают раствор 1 ч на водяной бане. При нагревании и помешивании осадок собирается в крупные хлопья и скапливается на дне.

По окончании процесса осаждения вынимают палочку и, сполснув ее над стаканом водой, покрывают стакан часовым стеклом и ставят в шкаф до следующего дня. Стакан обертывают черной бумагой, защищая его от действия дневного света, так как AgCl легко разлагается на свету, что заметно по переходу белого цвета осадка в сиреневый. Осаждение также нельзя вести на ярком свете.

Фильтрование через пластинку из пористого стекла. Прежде чем приступить к дальнейшей работе, готовят фильтровальный тигель (нутч), т. е. тигель с пластинкой из пористого стекла, через которую фильтруют растворы. Стекланные фильтровальные тигли бывают нескольких номеров, отличающихся размерами пор. Тигель № 1 имеет диаметр пор 100—120 мкм (употребляют для отделения крупнозернистых осадков); № 2 — диаметр пор 40—50 мкм; № 3 — диаметр пор 20—25 мкм; № 4 — диаметр пор 10 мкм (для самых мелких осадков, например для BaSO_4). Для отделения AgCl требуется фильтровальный тигель № 3.

Фильтровальный тигель споласкивают дистиллированной водой, вытирают снаружи плотной фильтровальной бумагой и сушат в сушильном шкафу при 130°C до постоянной массы. Когда масса тигля станет постоянной, а осадок в стакане отстоится так, что раствор над ним будет совершенно прозрачным, приступают к фильтрованию, перед которым предварительно собирают установку для фильтрования над вакуумом, как показано на рис. 47.

Взвешенный фильтровальный тигель *б* при помощи резинового кольца герметически плотно укреплняют в воронке для тиглей *5*. Эту воронку при помощи резиновой пробки вставляют в горло

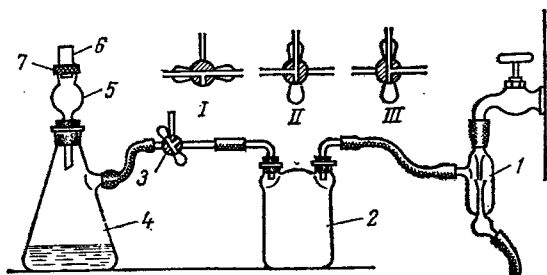


Рис. 47. Установка для фильтрования раствора через фильтровальный тигель (под вакуумом):

1—водоструйный насос; *2*—двугорлая склянка Вульфа; *3*—трехходовый кран; *4*—колба Бунзена; *5*—воронка для тиглей Гуча; *6*—фильтровальный тигель; *7*—резиновое кольцо; *I, II, III*—положение крана *3*.

колбы Бунзена *4*, боковой отросток которой соединен через трехходовой кран *3* с насосом *1*. Двугорлая склянка Вульфа *2* предохраняет от засасывания в колбу Бунзена воды из насоса.

Установка может быть упрощена. Например, склянку Вульфа можно заменить обыкновенной склянкой, закрытой пробкой с двумя отверстиями, трехходовой кран—простым тройником с резиновой трубкой и зажимом и пр.

Подготовив установку, приступают к декантации и фильтрованию. Устанавливают кран *3* в положение *I*, и, пустив воду в насос не сильной струей, декантируют раствор с осадка в фильтровальный тигель. Декантацию повторяют два раза, пользуясь в качестве промывной жидкости 0,1 н. раствором HNO_3 . Для отключения колбы Бунзена кран *3* ставят в положение *II* и затем *III*.

Промывание осадка. При третьей декантации осадок количественно переводят из стакана в фильтровальный тигель и промывают его тем же раствором, что и в предыдущей операции. При этом струю промывной жидкости следует направлять на стенку тигля, а не на осадок, чтобы не размывать его слой.

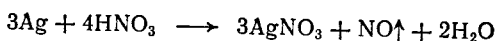
Последний раз осадок промывают дистиллированной водой.

Высушивание осадка. Тигель с осадком сушат в сушильном шкафу при 125—130 °С до постоянной массы.

Фильтрование через беззольный фильтр. Фильтрование можно вести и через беззольный фильтр (белая лента). Если фильтрат получится несколько мутным, то его снова пропускают через тот же фильтр.

Декантацию и промывание ведут, пользуясь правилами и приемами фильтрования, указанными в § 22.

Затем осадок высушивают в сушильном шкафу при 100—105 °С. Сухой осадок высыпают кучкой на листок глянцевої бумаги и закрывают его от пыли стаканом. Фильтр с остатками осадка складывают, помещают во взвешенный тигель и сначала озоляют, а затем прокаливают. Часть осадка AgCl при этом восстанавливается углеродом фильтра до металлического серебра, и осадок теряет главное аналитическое свойство — определенность состава. Поэтому, охладив тигель, вливают в него 3—5 капель концентрированной HNO_3 и осторожно нагревают под тягой, не допуская разбрызгивания. При этом происходит реакция:



Для превращения образовавшегося AgNO_3 в AgCl содержимое тигля обрабатывают несколькими каплями концентрированной хлороводородной кислоты и осторожно высушивают под тягой над горелкой. Чтобы избежать слишком сильного нагревания и разбрызгивания, лучше пользоваться воздушной баней.

Охлажденный тигель ставят на стекло или на другой листок черной глянцевої бумаги и, соблюдая все меры предосторожности, сыпают в этот тигель осадок, хранившийся под стаканом. Осадок нагревают на горелке или в электрической муфельной печи при температуре около 400 °С, не допуская повышения температуры до 455 °С, так как при этом осадок будет уже плавиться. Затем тигель обычным образом взвешивают и повторяют нагревание до достижения постоянной массы.

Аналитический баланс. Закончив анализ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и выразив состав его в процентах, можно подсчитать баланс всех составных частей. При хорошо выполненном анализе сумма процентов воды, бария и хлора должна быть близкой к 100%.

Определения, результаты которых оказались далекими от теоретических, необходимо повторять до тех пор, пока отклонения полученных результатов от ожидаемых не станут меньше 0,5% относительно теоретического результата, принимаемого за 100%. Поэтому образец перекристаллизованной соли необходимо хранить до сдачи всех результатов анализа.

Пересчет результатов анализа на абсолютно сухой образец. В состав почти всех материалов входит гигроскопическая вода

(«влага»), содержание которой определяют высушиванием. Высушенное анализируемое вещество является «абсолютно сухим». Но выполнять определения всех составных частей из абсолютно сухого образца неудобно вследствие его высокой гигроскопичности. Поэтому анализируют не «абсолютно» сухие, а «воздушно-сухие» образцы или образцы с той влажностью, с какой они оприходованы.

«Воздушно-сухими» называются вещества, влажность которых не изменяется в обычных лабораторных условиях (влажность воздуха около 70%).

Содержание определяемого компонента x_A (в %) пересчитывают на абсолютно сухой образец, пользуясь формулой

$$x_A = \frac{g \cdot 100}{a} \cdot \frac{100}{(100 - W)}$$

где g — содержание определяемого компонента в навеске анализируемого вещества;

a — навеска анализируемого вещества, г;

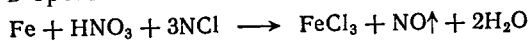
W — содержание воды в образце, %.

§ 25. Определение железа в стальной проволоке

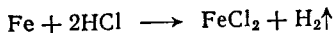
Обычно основную составную часть образца, которой в нем содержится около 100%, не определяют, ограничиваясь определением примесей, но для начинающего аналитика этот анализ представляет существенный интерес, так как здесь образуется большое количество аморфного осадка, работа с которым ведется иначе, чем с кристаллическими осадками.

Количественное определение железа в стальной проволоке выполняют по следующей схеме:

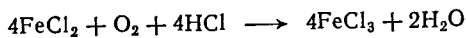
1. Навеску тщательно очищенной от ржавчины проволоки растворяют в смеси хлористоводородной и азотной кислот. Азотную кислоту, являющуюся окислителем, добавляют для превращения всего железа в трехвалентное:



Если растворять проволоку в хлористоводородной кислоте без HNO_3 , получается соль двухвалентного железа:

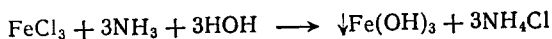


Под действием кислорода воздуха FeCl_2 частично окисляется до FeCl_3 :

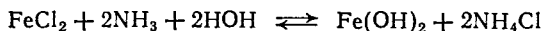


Примесь ионов Fe^{++} к Fe^{+++} -ионам, как увидим дальше, может послужить причиной ошибки определения.

2. Ионы железа (III) осаждают в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при помощи NH_3 :



Если бы часть железа была в виде Fe^{++} -ионов, то одновременно шла бы другая обратимая реакция

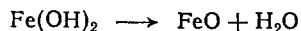


Часть Fe^{++} оставалась бы неосажденной (осаждение неполное), а осадок имел бы неопределенный состав.

3. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отделяют фильтрованием, промывают и прокаливают. При прокаливании гидроксид железа (III) переходит в Fe_2O_3 :



В присутствии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ происходила бы реакция:



Прокаленный осадок состоял бы из смеси Fe_2O_3 и FeO и расчет результата анализа был бы невозможен, так как было бы неизвестно, сколько каждого из указанных окислов находится в осадке.

Предварительные расчеты проводят, исходя из того, что железа в проволоке около 100%, а осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ должно получиться из навески не больше 0,1 г. Для растворения применяют 2 н. хлористоводородную кислоту, которую берут в очень большом избытке для увеличения скорости реакции. Осаждение ведут 10%-ным раствором аммиака. Чтобы не ошибиться, в расчетах, нужно внимательно повторить § 4, 6, 8 и 11.

Выполнение определения. Растворение навески. Навеску проволоки помещают в химический стакан емкостью 100—150 мл. Под тягой наливают в стакан 10 мл 2 н. раствора HCl , 1 мл концентрированной HCl и 1 мл концентрированной HNO_3 . Затем стакан накрывают часовым стеклом и ставят под тягой на водяную или воздушную баню. Через полчаса, когда растворение закончится, прекращают нагревание, споласкивают часовое стекло, сливая промывную воду в стакан, и разбавляют содержимое стакана водой до 50—60 мл.

Отделение нерастворимого остатка. При работе с образцами проволоки, содержащими в своем составе углерод и кремний, после растворения обычно остается нерастворимый в кислоте остаток. Этот остаток отделяют фильтрованием раствора через фильтр диаметром 70 мм в стакан емкостью 200—250 мл.

Фильтр очень тщательно отмывают водой от удерживаемых им ионов железа. В полноте удаления ионов железа в конце промывания убеждаются при помощи капельной реакции с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — в присутствии Fe^{+++} -ионов образуется голубой осадок берлинской лазури. Для проведения пробы, когда фильтр промоется настолько, что станет белым, с конца воронки снимают стеклянной палочкой маленькую каплю фильтрата, наносят ее на фильтровальную бумагу и образовавшееся мокрое пятно смачивают из пипетки каплей

раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Если голубое пятно не образуется, промывание считают законченным.

К моменту взятия пробы почти все ионы железа находятся уже в стакане и опасаться потери Fe^{+++} -ионов во взятой капле раствора нет никаких оснований. К тому же объем капли ничтожен по сравнению со всем объемом раствора (100 мл).

Нейтрализация и осаждение. Профильтрованный раствор нагревают почти до кипения и по каплям при постоянном помешивании прибавляют к нему 10%-ный раствор аммиака до появления слабой, не исчезающей при помешивании мути $Fe(OH)_3$. После этого вводят рассчитанное количество того же 10%-ного раствора аммиака для осаждения $Fe(OH)_3$.

Первые порции раствора аммиака, вводимые до помутнения раствора, идут на нейтрализацию кислот. После прибавления рассчитанного количества раствора аммиака раствор должен сильно пахнуть аммиаком.

По окончании процесса осаждения следует вынуть стеклянную палочку из раствора (смыть с нее частицы осадка в стакан) и поставить стакан на 30 мин на кипящую водяную баню или нагреть жидкость почти до кипения и оставить на 5 мин. После этого можно приступить к фильтрованию раствора.

Декантация и фильтрование. Для отделения осадка берут пористый фильтр (красная лента) диаметром не менее 90 мм, так как осадок $Fe(OH)_3$ вначале занимает в фильтре очень большой объем. Первый раз декантацию проводят, как обычно; второй раз для лучшей коагуляции осадка $Fe(OH)_3$ прибавляют 2%-ный раствор $NH_4NO_3 + NH_3$, а при третьей декантации переводят весь осадок на фильтр и промывают его тем же раствором $NH_4NO_3 + NH_3$ до отрицательной реакции на Cl^- -ионы. Ионы хлора должны быть тщательно удалены из осадка, так как $FeCl_3$ при температуре выше $315^\circ C$ улетучивается, что может привести к потере осадка и уменьшенному результату анализа. Последние 3—4 раза осадок промывают чистой горячей водой.

При декантации и промывании нельзя давать частицам осадка присыхать к стеклу, так как их после этого почти невозможно отделить.

Осадок, если дальнейшую обработку его проводят в течение этого же занятия, высушивают в сушильном шкафу. Если осадок оставляют до следующего занятия, то он хорошо высохнет и на воздухе, если воронку с осадком закрыть не стеклом, а бумагой.

Озоление, сжигание фильтра и прокаливание осадка проводят обычным способом.

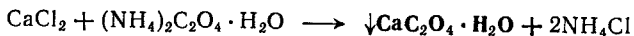
При расчете результата анализа нужно помнить, что 1 моль осадка Fe_2O_3 образуется из 2 моль железа.

§ 26. Определение кальция в карбонате кальция

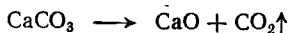
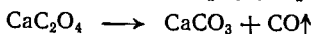
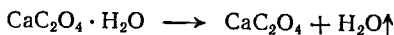
В качестве исходного препарата для выполнения этой работы берут природный кальцит (содержащий около 100% CaCO_3) или технический карбонат кальция.

Работу проводят в следующем порядке:

1. Навеску растворяют в 2 н. растворе HCl .
2. Ионы кальция осаждают в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Осаждение ведут щавелевой кислотой или оксалатом аммония:



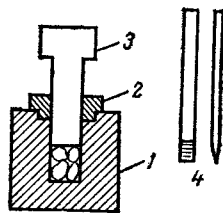
3. Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают. При прокаливании идет ряд последовательных реакций:



Последняя реакция обратима и количественно протекает только при высокой температуре (900—1200 °С).

Рис. 48. Стальная ступка (Абиха) для измельчения твердых образцов и зубило:

1—корпус ступки; 2—предохранительное кольцо; 3—пестик; 4—зубило.



Предварительные расчеты. Масса осаждаемой формы должна составлять не больше 0,1 г, так как осадок легкий и трудно разлагается при прокаливании. Хлористоводородную кислоту (2 н. раствор) берут в количестве, в 3—4 раза превышающем рассчитанное. Оксалат аммония рассчитывают по формуле $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и прибавляют избыток в 1 г на каждые 100 мл раствора, из которого будут осаждаться Ca^{++} -ионы. Как увидим далее, этот объем составляет 150—200 мл (избыток оксалата равен 1,5—2 г).

Посуда. Для проведения анализа потребуется следующая посуда:

- 1) стальная ступка (рис. 48), если исходный образец берут в виде куска;
- 2) набор лабораторных сит;
- 3) стакан емкостью 400—500 мл для растворения навески;
- 4) воронка диаметром 70 мм с фильтром «синяя лента»;

5) часовые стекла для взвешивания навески и закрывания стакана.

Выполнение определения. Измельчение образца. Кусочек образца 2—3 г помещают в углубление стальной ступки. Ступка должна быть тщательно очищена круглой проволочной щеткой от остатков прежних проб и вытерта. В ступку вставляют кольцо для предохранения от распыления пробы и пестик. Придерживая ступку левой рукой, правой рукой несильно ударяют молотком по пестику. Пестик время от времени поворачивают вокруг оси, а спрессованный измельченный порошок разрыхляют маленьким стальным зубилом. Измельченный порошок просеивают через сито с числом отверстий не менее 225 на 1 см^2 . Оставшиеся на сите частички снова толкут в ступке и просеивают. Так поступают до тех пор, пока весь образец не пройдет сквозь сито, после чего порошок тщательно перемешивают.

Разумеется, если анализируемый препарат порошкообразный и однородный, измельчать его не нужно.

Измельченный образец помещают в сухую чистую пробирку и закрывают пробкой.

Взятие и растворение навески. Рассчитанную навеску взвешивают обычным способом (по разности) на часовом стекле и сыпают в стакан емкостью 400—500 мл. Затем вливают в стакан по стеклянной палочке (не касаясь ею навески) рассчитанный объем 2 н. раствора HCl и тотчас же накрывают стакан часовым стеклом, вынув палочку. Стакан ставят на водяную баню и выдерживают его там до тех пор, пока полностью не прекратится выделение пузырьков CO_2 .

Подготовка раствора к осаждению ионов кальция. Ионы Ca^{++} никогда не осаждают непосредственно оксалатом из нейтрального или щелочного раствора потому, что в этом случае CaC_2O_4 быстро выпадает в виде очень мелкого осадка, который плохо промывается и проходит сквозь фильтр. Чтобы замедлить выпадение осадка, поступают несколько иначе.

Кислый раствор, полученный после растворения навески в хлористоводородной кислоте, разбавляют до объема 150—200 мл. В маленьком стакане при нагревании готовят 3—4 %-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, отвесив на техно-химических весах рассчитанное количество кристаллической соли, и осторожно вливают в осаждаемый раствор. Образование осадка в кислом растворе не происходит, несмотря на то, что в растворе есть Ca^{+} - и C_2O_4^{-} -ионы.

Осаждение. При введении в кислый раствор OH^- -ионов они связываются с H^+ -ионами в молекулы H_2O . Концентрация H^+ -ионов при этом понижается и создаются условия для осаждения оксалата кальция. Для проведения этой операции к горячему, подготовленному, как было указано выше, раствору медленно по каплям при-

ливают из пипетки при постоянном помешивании 5%-ный раствор аммиака.

Для удобства в начале осаждения можно прибавить к раствору 3—4 капли индикатора метилового красного. Пока раствор остается розовым, раствор аммиака можно прибавлять довольно быстро. Но как только розовая окраска раствора начнет переходить в желтую, прибавление NH_3 следует вести очень медленно — не больше 30 капель в 1 мин, непрерывно перемешивая раствор стеклянной палочкой, не касаясь ею стенок стакана. Добавление NH_3 продолжают до появления сильного запаха аммиака, после чего выдерживают осаждаемый раствор на горячей водяной бане не менее 1 ч. К отделению осадка лучше приступить на следующем занятии.

Декантация и фильтрование. Декантацию и фильтрование проводят обычным способом через фильтр «синяя лента». В качестве промывной жидкости применяют приблизительно 0,04 M раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Пользуясь правилом произведения растворимости, рассчитаем возможные потери осадка в результате растворимости при использовании этой промывной жидкости. Исходные данные:

$$P_{\text{CaC}_2\text{O}_4} \approx 4 \cdot 10^{-9}; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,04 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx 4 \cdot 10^{-9}; [\text{Ca}^{++}] \cdot 4 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{Ca}^{++}] \approx \frac{4 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 10^{-2}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

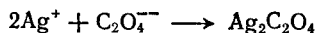
Так как $[\text{Ca}^{++}]$ равна общей концентрации CaC_2O_4 , то в данном растворе

$$[\text{CaC}_2\text{O}_4] = 10^{-7} \cdot 128 \approx 1,3 \cdot 10^{-5} = 0,000013 \text{ г/л}$$

(Здесь 128 — округленный молярный вес CaC_2O_4 .)

Отсюда видно, что возможная потеря осадка при промывании не может отразиться на точности анализа, тем более что промывной жидкости будет израсходовано не 1 л, а много меньше.

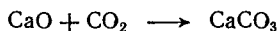
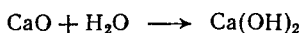
О конце промывания судят по отсутствию в промывной жидкости ионов хлора. Для этого собирают в пробирку 3—4 мл фильтрата, добавляют 0,5 мл 1 M раствора HNO_3 и 2—3 капли 0,1 n раствора AgNO_3 . При этом не должен выпадать осадок AgCl . Азотную кислоту прибавляют, чтобы предотвратить выпадение осадка оксалата серебра, образующегося при взаимодействии Ag^+ -ионов с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионами:



Последние 2—3 промывания делают чистой водой.

Озоление и прокаливание. Озоление фильтра и прокаливание осадка проводят так же, как описано в предыдущих работах. Приступая к взвешиванию, надо помнить, что осадок CaO

очень жадно поглощает из воздуха влагу и CO_2



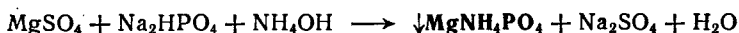
Поэтому во время взвешивания тигля с осадком масса его будет увеличиваться. В подобных случаях тигель перед взвешиванием помещают в закрытый бюкс, масса которого известна.

Содержание кальция рассчитывают, исходя из того, что один моль CaO содержит один моль Ca . Для быстроты расчета можно воспользоваться значением $F_{\text{Ca}/\text{CaO}}$.

§ 27. Определение магния в его солях

Определение магния в общих чертах протекает так же, как и описанное выше определение кальция, с той лишь разницей, что осаждающими ионами в этом случае являются ионы PO_4^{--} .

Магний осаждают двузамещенным фосфатом натрия в виде MgNH_4PO_4 в присутствии NH_4OH :



При строгом выполнении рекомендуемых условий осаждения осадок MgNH_4PO_4 образуется в виде довольно крупных кристаллов, практически нерастворимых в воде в присутствии некоторого избытка PO_4^{--} -ионов. При прокаливании осадок разлагается, переходя в пирофосфат магния, который и взвешивают:



Выполнение определения. Все предварительные расчеты делают так же, как и в предыдущей работе. Норма осадка около 0,1 г. Раствор аммиака применяют 2,5%-ный. Осадитель берут в избытке. При расчете необходимо учесть, что исходный кристаллический фосфат натрия имеет формулу $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, т. е. его молекула содержит 12 молекул кристаллизационной воды.

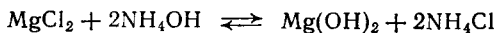
В качестве образца соли магния для анализа удобнее брать хорошо растворимый в воде сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или карбонат MgCO_3 , растворимый в кислотах. Посуда требуется та же, что и при определении кальция. Навеску образца помещают в стакан и растворяют в воде или в соляной кислоте. Раствор разбавляют водой до объема 150—200 мл и нагревают почти до кипения.

Подготовка раствора к осаждению. 1. Добавляют в анализируемый раствор 2—3 капли индикатора метилового красного для наблюдения за реакцией среды раствора.

2. Осторожно, по каплям, приливают 2 н. раствор HCl до появления ясно розовой окраски. Если навеска растворена в кислоте и, следовательно, раствор уже кислый, то добавлять HCl не нужно.

3. Приливают рассчитанное количество 9%-ного раствора свеже-перекристаллизованного фосфата натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

4. Добавляют 5 мл 2 н. раствора NH_4Cl для того, чтобы часть ионов магния при последующем прибавлении NH_3 не осела в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



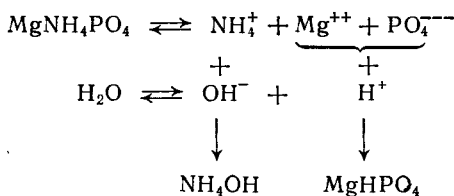
Осаждение. Только после того как раствор подготовлен к осаждению, медленно, по каплям, добавляют к нему из пипетки 2%-ный раствор NH_3 до перехода розового цвета раствора в желтый. При этом раствор все время перемешивают стеклянной палочкой, не задевая стенок стакана (иначе осадок будет трудно отделить от них).

После изменения цвета раствора очень медленно добавляют к нему по каплям раствор NH_3 до тех пор, пока прибавление аммиака не перестанет вызывать выпадение осадка. Затем стакан накрывают стеклом и оставляют на бане на $1\frac{1}{2}$ —2 ч.

За полчаса до конца занятий стакан с осадком снимают с бани. В остывший раствор добавляют приблизительно по 5 мл 10%-ного раствора аммиака на каждые 100 мл раствора и оставляют до следующего занятия. Осадок в этих условиях выпадает крупнокристаллический, хорошо фильтрующийся и быстро промываемый.

Если осадок выпадет аморфный, то его нужно растворить в более концентрированной хлористоводородной кислоте, прибавляя ее по каплям при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Лучше предварительно слить с отстоявшегося осадка большую часть раствора в другой стакан, чтобы он не понижал концентрацию прибавляемой для растворения осадка кислоты. Когда осадок растворится, слитый раствор осторожно влить обратно, и если цвет его станет розовым, добавить по каплям раствор аммиака до щелочной среды и закончить осаждение.

Декантация, фильтрование и промывание. Выберем раствор для промывания осадка MgNH_4PO_4 . Вода для этой цели не годится, так как осадок гидролизуется:



Образующийся при гидролизе двузамещенный фосфат магния MgHPO_4 заметно растворим в воде. Как видно из уравнения гидролиза, для смещения равновесия реакции влево в качестве промывочной жидкости следует взять раствор NH_3 .

Приступать к декантации и фильтрованию можно, только распологая временем не менее 2—3 ч.

При декантации раствор сливают на фильтр «белая лента» диаметром 70 мм. Для проверки полноты осаждения приливают в стакан для фильтрата 3 мл 9%-ного раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и не выливают фильтрат в течение первой и второй декантаций. Если в фильтрате появится муть (иногда только через 1—1½ ч), его необходимо прокипятить и снова отфильтровать через тот же фильтр. Лучше всего перелить фильтрат количественно в стаканы с осадком, нагреть и оставить до следующего дня. Фильтр промыть и сохранить, не вынимая его из воронки; промывные воды собрать в стакан с осадком.

После переведения на фильтр осадок промывают разбавленным раствором NH_3 до отрицательной реакции на Cl^- -ионы с раствором AgNO_3 . При этом промывании нужно стараться применять как можно меньше воды и давать ей полностью стекать, прежде чем наливать в фильтр новую порцию. Реакцию с AgNO_3 нужно вести, добавив 1 мл 2 н. раствора HNO_3 (почему?).

Озоление, сжигание и прокаливание. Полученный осадок при нагревании очень прочно сплавляется с частицами угля, образовавшимися при неполном сгорании фильтра. Вследствие этого после прокаливания осадок приобретает черный или серый цвет и результаты анализа получаются увеличенными. Попытки выжечь углерод, обрабатывая осадок азотной кислотой, обычно приводят к потерям. Поэтому фильтр сжигают отдельно от осадка.

Для этого подсушенный фильтр с осадком вынимают из воронки, и, повернув его конусом вверх над листком черной глянцевой бумаги (можно употреблять засвеченную фотобумагу, проявленную, зафиксированную, промытую и накатанную на стекло), обжимают конус фильтра пальцами, осторожно ссылая осадок с фильтра на глянцевую бумагу. Во время этой операции очень внимательно следят за тем, чтобы не коснуться пальцами осадка и не рассыпать его по столу. В этом случае анализ будет непоправимо испорчен. Осадок, сыпанный на бумагу, закрывают чистым сухим стаканом.

Фильтр с остатком осадка свертывают на чистом стекле, помещают в прокаленный тигель и смачивают из пипетки 30%-ным раствором NH_4NO_3 так, чтобы фильтр весь пропитался им, но чтобы на дне тигля жидкости не было. Фильтр в тигле высушивают и медленно нагревают до почернения, после чего тигель ставят в электрическую печь. Нитрат аммония при нагревании выше 240°C окисляет частицы углерода. Поэтому при тщательной обработке зола фильтра получается совершенно белой. Повторная обработка золы нитратом аммония ведет обычно только к потерям.

Предварительное обугливание фильтра ведут при температуре ниже 240°C на газовой горелке, а затем уже тигель с обугленным фильтром помещают в горячее место печи.

Прокаливание золы фильтра заканчивают за 20—30 мин, после чего тигель охлаждают, ставят на лист глянцевой бумаги и осторожно сыпают осадок в тигель на озоленный фильтр. Остатки белой пыли, не стряхивающиеся с глянцевой бумаги, сметают в тигель пером или мягкой кисточкой.

Тигель с осадком помещают сначала на самое холодное место печи (не светящееся) на 0,5—1 ч, а затем переставляют в наиболее горячее. Можно поставить осадок в холодную печь, включить ее и медленно повышать температуру, пользуясь реостатом. Для окончательного прокаливания осадка требуется температура выше 1100 °С.

Если осадок пирофосфата магния после прокаливания, несмотря на все предосторожности, получился черным, его смачивают 30%-ным раствором нитрата аммония, медленно высушивают при невысокой температуре, после чего снова прокаливают в электрической печи до постоянной массы.

Расчет результатов анализа проводят обычным способом. При расчете не следует забывать, что 1 моль $Mg_2P_2O_7$ содержит 2 моль Mg.

Для лучшего усвоения материала главы I необходимо решить большую часть задач, помещенных в главе II рекомендуемого задачника*.

* Ярославцев А. А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии, М., «Высшая школа», 1973. 237 с.

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ (ОБЪЕМНОМ) АНАЛИЗЕ

§ 1. Сущность титриметрического анализа и сравнение его с гравиметрическим

Титриметрическим анализом называют метод количественного анализа, в котором измерение массы производится путем измерения объемов.

Сущность титриметрического анализа заключается в следующем. К раствору, приготовленному из навески анализируемого вещества (или к определенной части объема этого раствора), постепенно приливают раствор точно известной концентрации до тех пор, пока взаимодействующие вещества не прореагируют полностью. Тогда на основании точного измерения объема реактива вычисляют содержание определяемой составной части в анализируемом образце.

Момент окончания реакции, когда взаимодействующие вещества полностью прореагируют между собой, называется *точкой эквивалентности*, так как в этот момент количества прореагировавших веществ строго эквивалентны.

Условия применимости химических реакций в титриметрическом анализе. Для титриметрического аналитического определения, так же как и для гравиметрического метода, может быть использована далеко не всякая химическая реакция. Реакции, применяемые в титриметрическом методе, должны удовлетворять следующим требованиям.

1. *Реакция должна быть практически необратимой.* Это условие в титриметрическом методе еще важнее, чем в гравиметрическом, так как здесь нет возможности смещать равновесие реакции, вводя избыток реактива.

2. *Момент окончания реакции (точка эквивалентности) должен быть хорошо заметным.* В точке эквивалентности (момент окончания реакции) должна изменяться окраска или самих веществ, участвующих в реакции, или посторонних веществ — индикаторов, которые предварительно в очень небольших количествах вводят в исследуемый раствор.

3. *Реакция должна протекать быстро, практически моментально.*

4. *Изменение внешних условий, в которых выполняется реакция, не должно влиять на ее ход и на свойства конечных продуктов.*

Для практического выполнения определения объемным методом требуется соблюдение следующих условий.

1. *Рабочий раствор* (титрованный или стандартный), т. е. раствор вещества, вступающего в реакцию с определяемым веществом, имеющий точно известную концентрацию.

Вещество, из которого приготовлен рабочий раствор, называют *рабочим веществом*.

2. *Измерительные сосуды* для точного измерения объемов растворов взаимодействующих веществ. Такими сосудами являются бюретка и пипетка.

Бюретка представляет собой калиброванную на целые и десятые доли миллилитра стеклянную трубку, снабженную внизу крапом или другим запорным приспособлением.

Пипетка обычно представляет собой узкую стеклянную трубку с расширением посередине, кольцевой меткой на верхней части и оттянутым нижним концом.

При выполнении определения в бюретку наливают один раствор — обычно рабочий, а под бюретку подставляют колбу с раствором определяемого вещества. Из бюретки в колбу по каплям прибавляют раствор до тех пор, пока первая избыточная капля не вызовет характерного изменения раствора в колбе. Тогда отсчитывают по делениям бюретки объем израсходованного раствора и делают расчет.

Процесс приливания одного раствора к другому с целью определения концентрации одного из них называется *титрованием*.

Для приготовления растворов точной концентрации применяют *измерительные (мерные) колбы*, отличающиеся от обычных плоскодонных узким и длинным горлом с кольцевой меткой.

Сравнение титриметрического метода анализа с гравиметрическим. Основные отличия титриметрического метода количественного анализа от гравиметрического заключаются в следующем.

1. Измерение массы при выполнении определения заменяется измерением объема, а взвешивание на аналитических весах применяют только для взятия навески анализируемого вещества и при приготовлении рабочих растворов.

2. Точному количественному измерению подвергаются не продукты химической реакции, на которой основано определение, как это было в весовом анализе, а исходные вещества.

3. Один раствор прибавляют к другому не в избытке, а в строго эквивалентном количестве.

Вместе с тем, несмотря на значительные внешние отличия в применяемой аппаратуре, приемах работы и пр., титриметрический анализ нельзя противопоставить гравиметрическому, так как основная сущность обоих методов одна и та же: и гравиметрический, и титриметрический методы количественного анализа основаны на стехиометрических соотношениях, выражаемых *законом эквивалентов*. Все вещества, вступающие друг с другом в химические

реакции, реагируют в количествах, пропорциональных химическим эквивалентам этих веществ.

Преимущества титриметрического метода. Главное преимущество титриметрического метода заключается в скорости выполнения определений, так как измерение объема занимает гораздо меньше времени, чем измерение массы. В титриметрическом анализе исключаются такие длительные операции, как высушивание, прокаливание, доведение осадков до постоянной массы.

Например, для определения концентрации серной кислоты гравиметрическим методом требуется около 10 ч, не считая времени, необходимого для отстаивания и созревания осадка, тогда как это же определение выполняется объемным методом за 15—20 мин. Поэтому в химических лабораториях большинство анализов выполняется именно титриметрическим методом.

Кроме того, в отличие от гравиметрического метода, область применения которого в большинстве случаев ограничивается сравнительно небольшим количеством реакций, сопровождающихся выпадением осадка, в объемном методе могут быть применены реакции самых разнообразных типов: окисления — восстановления, нейтрализации, комплексообразования. Вместе с тем титриметрический метод, так же как и гравиметрический, допускает применение ряда аналитических реакций, сопровождающихся выпадением осадка.

Что касается точности титриметрического метода, то хотя она несколько уступает точности гравиметрического метода, но вполне достаточна как для технических, так и для научных целей.

Классификация титриметрических методов анализа. Титриметрический анализ в зависимости от типа используемых химических реакций делят на три основных метода.

1. *Окислительно-восстановительный метод* (оксидиметрия), основанный на применении окислительно-восстановительных реакций.

2. *Метод нейтрализации*, в котором используют реакции нейтрализации.

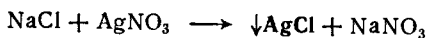
3. *Метод осаждения и комплексообразования*, основанный на применении реакций, сопровождающихся выпадением осадков или образованием комплексных соединений.

§ 2. Вычисления в титриметрическом анализе

Все вычисления в титриметрическом анализе ведутся на основании закона эквивалентов. По данным, полученным в результате титрования, можно рассчитать: 1) количество определяемого вещества и 2) его концентрацию в растворе.

Вычисление количества определяемого вещества в титруемом растворе. Определение ионов хлора титриметрическим методом можно выполнить, применяя ту же, что и в весовом методе, хими-

ческую реакцию:



Количество хлора, участвующее в реакции, можно определить по количеству израсходованного реактива AgNO_3 , так как один эквивалент AgNO_3 ($\text{Э}_{(\text{AgNO}_3)}$) вступает в реакцию с одним эквивалентом хлора (Э_{Cl}), а израсходованное количество AgNO_3 (a в г) вступило в реакцию с хлором (x в г):

AgNO_3	Cl
170 г	35,5 г
a »	x »

Пример 1. Для осаждения хлора израсходовано 10 мл 1 н. раствора AgNO_3 . Сколько граммов хлора содержал титруемый раствор?

Очевидно, что 170 г AgNO_3 , содержащиеся в 1000 мл 1 н. раствора, осадят 1 г-экв., т. е. 35,5 г хлора, а 10 мл 1 н. раствора AgNO_3 осадят искомое количество граммов хлора:

1 н. раствор AgNO_3	Cl	
1000 мл	— 35,5 г	
10 »	— x »	$x = \frac{10 \cdot 35,5}{1000} = 0,355$ г

Вычисление концентрации титруемого раствора. При определении концентраций объемным методом расчеты проводят, пользуясь следующим правилом.

Объемы двух растворов разных веществ, нацело реагирующих между собой, обратно пропорциональны нормальностям этих растворов.

Отсюда

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{или} \quad V_1 N_1 = V_2 N_2$$

где N_1 — нормальность первого раствора;

N_2 — нормальность второго раствора;

V_1 — объем первого раствора;

V_2 — объем второго раствора.

Следовательно, если объемы двух растворов, реагирующих между собой нацело, одинаковы, то нормальности этих растворов также равны.

Для того чтобы найти любую из этих четырех величин, необходимо знать три другие.

Пример 2. Требуется определить нормальность раствора NaOH , которую обозначим через N_1 . Для ее вычисления необходимо знать объемы V_1 и V_2 и концентрацию N_2 . Возьмем определенный объем, например 20 мл (V_1) испытуемого раствора и поместим его в коническую колбу. Затем нальем в бюретку раствор H_2SO_4 точно известной концентрации, например 0,1 н. (N_2), и будем по каплям

приливать этот раствор к испытуемому до тех пор, пока не изменится цвет прибавленного к нему индикатора.

После чего по бюретке делают отсчет израсходованного объема (V_2) раствора кислоты и выполняют простейший расчет.

Предположим, что этот объем оказался равным 20 мл. Очевидно, в этом случае $N_{\text{NaOH}} = N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ согласно следствию из приведенного выше закона.

Пусть в другом случае объем H_2SO_4 оказался равным 40 мл. Тогда, подставив в формулу

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}$$

известные величины, получим:

$$\frac{20}{40} = \frac{0,1}{N_1} \quad N_1 = \frac{40 \cdot 0,1}{20} = 0,2 \text{ н.}$$

Наконец, пусть в третьем случае на титрование затрачено 10 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 . Здесь объем (20 мл) раствора щелочи неизвестной концентрации в 2 раза больше израсходованного объема 0,1 н. раствора кислоты. Следовательно, нормальность NaOH в 2 раза меньше нормальности H_2SO_4 :

$$\frac{20}{10} = \frac{0,1}{N_1} \quad N_1 = \frac{10 \cdot 0,1}{20} = 0,05 \text{ н.}$$

§ 3. Измерение объемов

Объемный анализ основан на точном измерении объемов реагирующих между собой растворов веществ.

В международной системе единиц (СИ) в качестве единицы объема принят кубический метр (м^3).

Однако жидкие и сыпучие тела не могут (в условиях тяготения) обладать какой-то собственной формой, имеющей определенные пространственные размеры, а принимают форму того сосуда, в который они заключены. Поэтому для измерения объемов жидкостей пользуются сосудами определенной вместимости, называемыми *измерительными*.

Воспроизведение единицы вместимости в отличие от единицы объема (обе являются производными) основывается на применении в качестве основной единицы не длины — *метра*, а единицы массы — *килограмма*, что, в свою очередь, важно тем, что масса может быть измерена гораздо точнее, чем длина.

Системой СИ единица вместимости не предусмотрена. В метрической системе и в объемном анализе за единицу вместимости принят *литр* — объем, занимаемый массой чистой воды, равной одному килограмму при температуре ее наибольшей плотности ($3,98^\circ\text{C} \approx 4^\circ\text{C}$) и нормальном атмосферном давлении. Иначе — литром на-

зывается объем 1 кг воды, взвешенного на рычажных весах в пустоте при температуре $+3,98^{\circ}\text{C}$. Одна тысячная доля литра называется *миллитром*. Для воспроизведения и измерения очень малых вместимостей пользуются ртутью, относительная плотность которой равна 13,5968.

Практически можно считать, что 1 л равен кубическому дециметру (дм^3).

Так как определение вместимости измерительных сосудов в лабораториях приходится вести не в пустоте и не при $+3,98^{\circ}\text{C}$, а при обычных лабораторных условиях, для воспроизведения вместимости измерительного сосуда, соответствующей 1 л, приходится взвешивать не 1 кг воды, а всегда значительно меньше.

При определении вместимости сосудов путем взвешивания в них воды вводятся три поправки:

первая — на температурный коэффициент расширения воды;

вторая — на температурный коэффициент расширения стекла;

третья — на взвешивание в воздухе.

Поправка на температурный коэффициент расширения воды. Как известно из физики, все тела при нагревании расширяются, а, следовательно, одно и то же количество жидкости при разной температуре имеет различный объем. Поэтому масса воды, равная 1 кг, занимает объем 1 л только при $+3,98^{\circ}\text{C}$.

Однако температура воздуха лабораторий не $+3,98^{\circ}\text{C}$, а обычно около 20°C . Предположим, что мы поместили в узкогорлую колбу при $+3,98^{\circ}\text{C}$ массу воды, равную точно 1 кг (1000 г), и уровень воды отметили меткой. Согласно определению, вместимость колбы, заполненной до этой метки, точно равна 1 л. Перенесем теперь эту колбу в лабораторию, температура воздуха которой равна $+20^{\circ}\text{C}$. Нагреваясь, вода расширяется и уровень ее поднимется на некоторую высоту, которую обозначим второй меткой. Ясно, что вместимость колбы, заполненной до этой метки, уже не равна 1 л, а больше ее на объем, заключающийся между первой и второй метками.

Следовательно, для нахождения вместимости измерительного сосуда, равной 1 л, при температуре, отличной от $+3,98^{\circ}\text{C}$, всегда нужно брать массу воды меньшую 1000 г на число граммов, равное $1000 - 1000\rho$ (где ρ — плотность воды при данной температуре).

Поправка на расширение стекла. Введя поправку на температуру воды, мы все-таки не получим объема, равного 1 л, так как при изменении температуры расширяется не только вода, но и стекло, и емкость колбы увеличивается. Это увеличение емкости равно:

$$V(t_2 - t_1) \cdot 0,000026$$

где V — емкость колбы;

$(t_2 - t_1)$ — разность температур;

0,000026 — коэффициент объемного расширения стекла.

Поправка на взвешивание в воздухе. Наконец, для получения объема, равного 1 л, путем взвешивания воды необходимо ввести третью поправку — на взвешивание в воздухе.

Согласно закону Архимеда, тело, погруженное в какую-либо среду, теряет в весе столько, сколько весит объем вытесненной этим телом среды. Поэтому значение массы тела, определенное взвешиванием в воздухе, будет меньше истинного. Так, масса 1 л воды окажется меньше истинного (1 кг) на 1,21 г*

* Вес 1 л воздуха, вытесненного водой, составляет $1,87 \text{ мН/м}^2$, что соответствует массе 1,21 г.

Латунные гири, уравновешивающие 1 л воды, занимают объем в 9 раз меньший, поэтому их масса, определенная взвешиванием в воздухе, будет меньше истинной только на $1,21 : 9 \approx 0,13$ г.

Следовательно, взвешивая 1 кг воды латунными гирями при обычных условиях, допускают очень большую ошибку в определении массы. Эта ошибка составляет: $1,21 - 0,13 = 1,08$ г.

Взвешивание с учетом влияния воздуха носит название *абсолютного взвешивания*. Этот способ применяют при всех точных определениях массы.

Очевидно, что чем меньше объем взвешиваемых тел и чем меньше разница между плотностями взвешиваемого тела и гирь, тем меньше будет поправка на влияние воздуха. Поэтому в весовом анализе, где приходится взвешивать тела очень малого объема, эти поправки не вводят.

Суммарная поправка при определении объема взвешиваемым. Наиболее значительными из указанных трех поправок являются первая и третья. Подсчитаем приближенно сумму величин этих двух поправок для определения объема; равного 1 л при 20°C , отбросив как незначительную, поправку на расширение стекла сосуда.

При $3,98^\circ\text{C}$ масса 1 л воды составляет 1000 г, а при 20°C масса равна 998,23 г. Следовательно, при 20°C нужно отвесить воды не 1000 г, а меньше на $1000 - 998,23 = 1,77$ г. Кроме поправки на температуру нужно вычесть от 1000 г подсчитанную выше поправку на взвешивание в воздухе латунными гирями (1,08 г). Тогда суммарная поправка составит $1,77 + 1,08 = 2,85$ г. Поэтому для получения объема, равного 1 л при 20°C , нужно отвесить не 1 кг воды, а $1000 - 2,85 = 997,15$ г. При более точном расчете с учетом поправки на расширение стекла эта величина оказывается равной 997,17 г.

Ошибки при измерении объема. При измерении объемов нужно помнить общее правило измерений: чем меньше измеряемая величина, тем большей будет относительная погрешность при одной и той же абсолютной ошибке.

Например, одна и та же абсолютная ошибка в 1 мл при измерении объема в 1000 мл составит только 0,1%; при измерении объема в 100 мл она составит уже 1%, а при объеме в 10 мл ошибка достигнет 10%. В последнем случае неточность измерения объема даже на одну каплю (если объем капли равен 0,05 мл) приведет к ошибке в 0,5%. Отсюда общее правило: малые объемы не следует измерять большими измерительными сосудами.

§ 4. Измерительные сосуды

Мерные колбы. Мерные колбы (рис. 49) представляют собой плоскодонные сосуды шарообразной или грушевидной формы с узким и длинным горлом. На горле колбы имеется кольцевая метка, до которой нужно налить воду, чтобы вместимость ее была равна обозначенной на колбе. Наиболее часто употребляют мерные колбы емкостью 1000, 500, 250, 200 и 100 мл.

Объем обозначают в миллилитрах. Этот объем называют *обозначенным* или *номинальным*. Под ним стоит число « 20°C », указывающее, что объем данной колбы точно равен обозначенному только при температуре $+20^\circ\text{C}$.

Правила доведения объема жидкости в колбе до метки. При наливании жидкости в измерительные сосуды необходимо выполнять три правила.

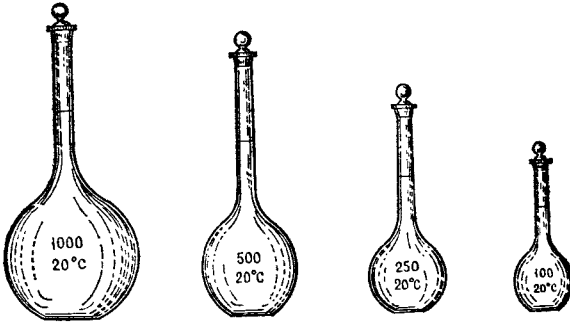


Рис. 49. Мерные колбы.

1. Колбу брать только за горло и обязательно выше метки, чтобы не изменить температуру раствора, а также самой колбы.

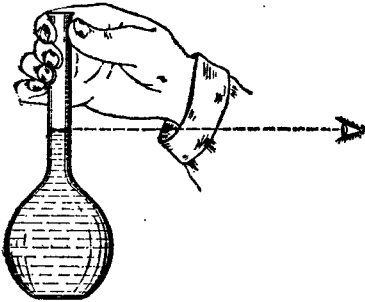


Рис. 50. Наблюдение за правильною установкою мениска.

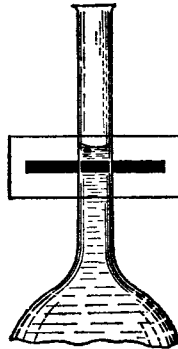


Рис. 51. Наблюдение мениска на фоне экрана с черной полосой.

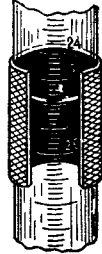


Рис. 52. Отсчет по бюретке при помощи отрезка резиновой трубки (жидкость прозрачная). Отсчет делается по нижней части мениска.

2. Раствор наливать до метки (черты) так, чтобы вогнутый мениск поверхности жидкости сливался своей нижней частью (рис. 50) с меткой, нанесенной на горло колбы.

3. При проверке правильности наполнения колбу держать так, чтобы метка находилась на уровне глаз (рис. 50).

Во всех случаях для совмещения мениска жидкости с меткой измерительного сосуда удобно пользоваться экраном из чертежной бумаги с нанесенной на ней черной тушью полосой (рис. 51) шириной 8 мм. Экран прикладывают к задней стенке сосуда так, чтобы черная полоса была на 5—6 мм ниже метки. Тогда мениск кажется черным и виден более четко. Можно также надевать на горло колбы короткий, разрезанный вдоль кусок резиновой трубки (рис. 52). В этом случае при рассматривании против света светлый мениск резко выделяется на черном фоне.

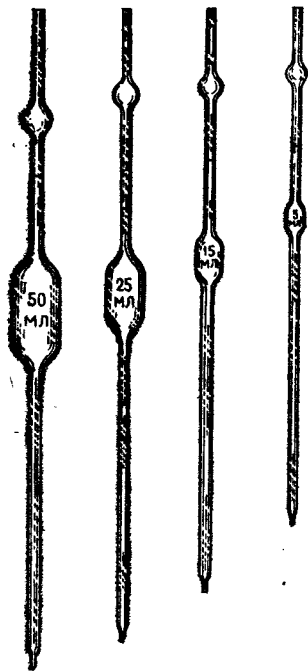


Рис. 53. Пипетки.

Мерные колбы применяют для измерения объемов и приготовления растворов точной концентрации, в них не разрешается хранить растворы в течение продолжительного времени, а также нагревать их или проводить в них какие-либо реакции, так как при этом стекло стенок колбы выщелачивается.

Пипетки. Для отмеривания небольших объемов применяют пипетки, представляющие собой узкие стеклянные трубки, оттянутые с одного конца и расширенные посередине (рис. 53).

Для точного измерения выливаемой жидкости применяют пипетки, имеющие только одну метку. Если пипетку заполнить точно до метки, а затем вылить из нее жидкость, то объем вылитой жидкости будет равен обозначенному на пипетке. Наиболее употребительны пипетки на 10, 20, 25, 50 мл. Реже употребляют большие и меньшие пипетки. Очень удобны пипетки с шариком над меткой, шарик предупреждает попадание в рот отбираемой жидкости при заполнении пипетки.

Кроме указанных пипеток иногда употребляют цилиндрические *измерительные пипетки*, калиброванные на миллилитры и доли их. Маленькие измерительные пипетки на 1—2 мл, сделанные из узкой трубки и калиброванные на десятые и сотые доли миллилитра, называют *микрорпипетками*.

Правила обращения с пипетками. Объемы, отбираемые пипетками, сравнительно невелики, поэтому ошибки при измерении объемов с их помощью могут достигать очень больших значений и приводить к получению неверных результатов.

При измерении объема пипетками необходимо выполнять следующие правила.

1. Работать только с совершенно чистой пипеткой.
2. При засасывании ртом воздуха из пипетки нижний конец пипетки должен быть все время погружен в жидкость.
3. Засосав жидкость в пипетку выше метки, быстро вынуть трубку пипетки изо рта и закрыть отверстие указательным пальцем (рис. 54).

4. Держа закрытую пальцем пипетку так, чтобы метка приходилась на уровне глаз, слегка ослабить нажим пальца на отверстие пипетки, чтобы жидкость стала каплями вытекать в подставленный сосуд до тех пор, пока ее уровень не понизится до метки. Затем, усилив нажим указательным пальцем, прекратить вытекание жидкости.

5. Ввести нижний конец пипетки в сосуд, в который требуется влить измеряемую жидкость, и снова ослабить нажим пальца, чтобы уровень в пипетке стал медленно понижаться. Ни в коем случае нельзя просто отнимать палец от отверстия, так как при быстром выливании жидкости значительная часть ее останется на стенках пипетки. Жидкость из пипетки должна выливаться не быстрее, чем за 30 с.

6. Когда вся жидкость вытечет, отнять палец и, прикоснувшись кончиком пипетки к внутренней поверхности стенки колбы, не торопясь, просчитать про себя: «двадцать один, двадцать два...» до тридцати, после чего вынуть пипетку. Пипетки калибруют на выливание, и поэтому ни в коем случае *нельзя выдувать или «выжимать» из кончика пипетки удерживаемую капиллярными силами каплю жидкости.*

7. Самым внимательным образом осмотреть всю пипетку, и если на ее внутренних стенках будет обнаружена хотя бы одна капля невылившегося раствора, всю работу начинают вновь, предварительно вымыв пипетку моющей смесью. Невыполнение последнего правила делает всю объемно-аналитическую работу совершенно бессмысленной, так как каждая капля (0,04 мл) составляет от объема пипетки (обычно 20 мл) 0,2%.

Перед помещением в шкаф пипетку следует сполоснуть водой и закрыть верхнее отверстие бумажной гильзой.

Дополнительные приспособления к пипетке (рис. 55). Для удобства заполнения пипетки и выливания из нее

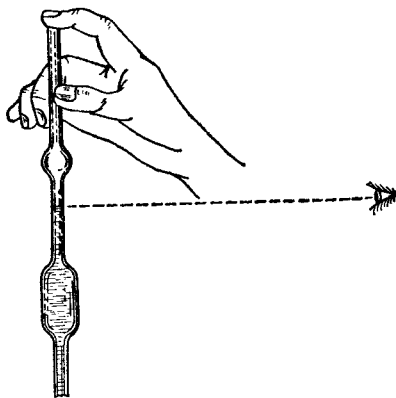


Рис. 54. Положение пипетки в руке при установке мениска.

жидкости можно к отверстию пипетки присоединить при помощи резиновой трубки легкий стеклянный кран с коротким нижним и отогнутым под прямым углом верхним отростком. Стеклянный кран можно с успехом заменить куском мягкой резиновой трубки длиной около 10 см с вставленным в нее стеклянным шариком немного большего диаметра. Оттягивая резинку от шарика двумя (большим и указательным) пальцами, можно пользоваться этим приспособлением как краном.

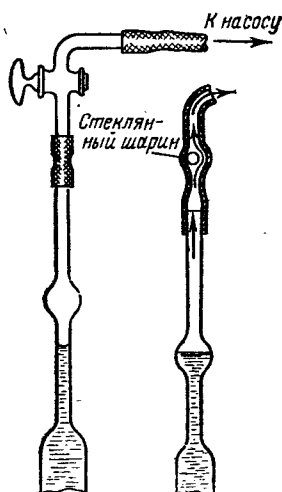


Рис. 55. Приспособление для закрывания пипетки.

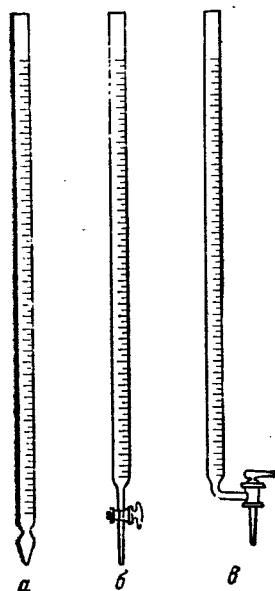


Рис. 56. Бюретки:
а — с оливой; б — с прямым краном; в — с боковым краном.

Засасывание летучих и ядовитых жидкостей. При работе с обычными растворами пользование дополнительными приспособлениями совершенно не обязательно, и опытные аналитики без них работают гораздо быстрее. Но эти приспособления совершенно необходимы при работе с едкими и ядовитыми жидкостями (раствор аммиака, концентрированные щелочи и кислоты, растворы, выделяющие хлор, бром и пр.), которые ни в коем случае нельзя засасывать ртом. В этом случае пипетку обязательно снабжают одним из описанных приспособлений.

Приспособление со стеклянным краном присоединяют к водоструйному насосу и работают следующим образом:

1. При закрытом кране присоединяют пипетку при помощи длинной резиновой трубки к слабо действующему водоструйному насосу.

2. Вводят кончик пипетки в засасываемую жидкость и очень медленно приоткрывают стеклянный кран, пока нижняя часть мениска не совместится с меткой.

3. Закрывают кран и отъединяют водоструйный насос.

4. Приоткрывая кран, выливают жидкость в титровальную колбу. Вместо водоструйного насоса можно применять резиновую грушу.

Бюретки. Бюретка (рис. 56) представляет собой длинную стеклянную трубку, калиброванную по длине на миллилитры и их доли, снабженную на нижнем конце запорным приспособлением в виде стеклянного крана (рис. 56, б и в). Иногда конец бюретки бывает оттянут в виде оливы (рис. 56, а), на которую надевают резиновую трубку с наконечником. Просвет резиновой трубки закрывают или металлическим пружинным, или винтовым зажимом, или вставленным внутрь стеклянным шариком (рис. 57).

Наиболее часто применяют бюретки емкостью 25 или 50 мл. Бюретки емкостью 100 мл имеют деления по 0,2 мл. Бюретки емкостью менее 10 мл (микробюретки) разделены на сотые доли миллилитра и снабжены приспособлением для заполнения их раствором.

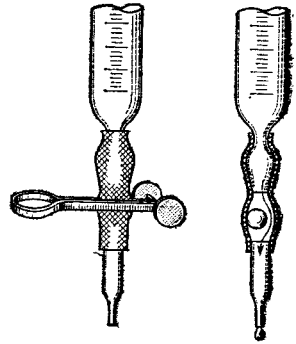


Рис. 57. Зажимы для бюреток.

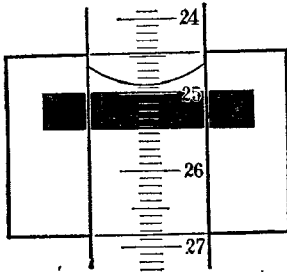


Рис. 58. Отсчет по бюретке при помощи белого экрана с черной полосой. В бюретку налит прозрачный раствор. Отсчет: 24,85 мл.

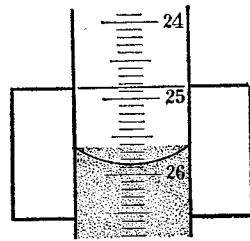


Рис. 59. Отсчет по бюретке уровня непрозрачного раствора. Источник света находится сзади наблюдателя. Отсчет: 25,63 мл.

Отсчет по бюретке. Деления, соответствующие различным долям миллиметра, имеют различную длину черты. Цифрами нумеруют только самые крупные деления, соответствующие целым миллилитрам, и часто только четные. При отсчете по бюретке

расстояние между самыми мелкими делениями оценивают на глаз. В случае прозрачных растворов отсчет делают по нижней части ме-

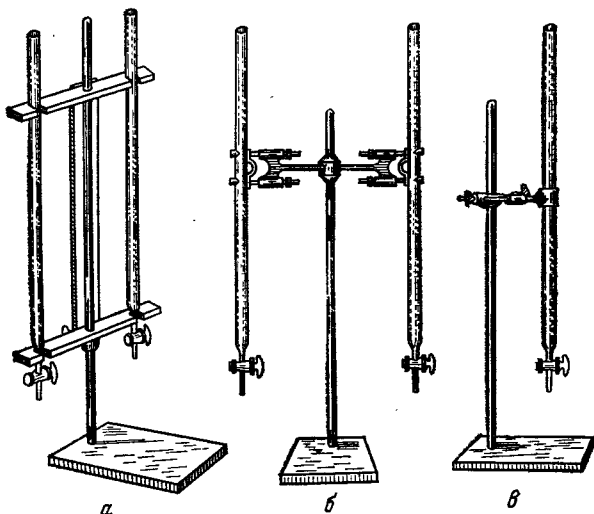


Рис. 60. Крепление бюретки:
а — в деревянном держателе; б, в — в металлических зажимах.

ниска (рис. 58). При измерении объемов окрашенных темных растворов отсчитывают по самой верхней кольцевой границе раствора, хорошо видимой в отраженном свете на фоне белого экрана (рис. 59).

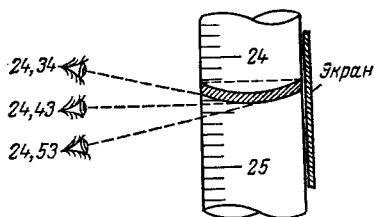


Рис. 61. Отсчет по бюретке в зависимости от положения глаза наблюдателя.

Деления бюретки для лучшей видимости следует натирать густотертыми белилами или суриком.

Кроме описанных бюреток существуют так называемые *автоматические бюретки*, снабженные внутренним капилляром, по которому стекает избыток жидкости, вследствие чего мениск автоматически устанавливается на уровне отверстия капилляра. Этот уровень и соответствует нулевому делению бюретки.

Правила пользования бюретками. При пользовании бюреткой необходимо выполнять следующие правила:

1. Работать всегда только с совершенно чистой бюреткой.

2. Бюретку укреплять в штативе строго вертикально при помощи металлических лапок или специальных зажимов (рис. 60). При массовых лабораторных работах удобно пользоваться деревянным бюреткодержателем на две бюретки (рис. 60, а).

3. Перед каждым титрованием обязательно заполнять бюретку раствором до нулевого деления.

4. Установка уровня на нулевом делении и отсчет израсходованного на титрование раствора выполняются самим работающим и обязательно одним и тем же способом.

5. При всех отсчетах по бюретке глаза наблюдателя должны находиться строго на уровне мениска (рис. 61).

6. Перед началом работы внимательно проверить, нет ли в трубке бюретки ниже ее крана (в носике) пузырьков воздуха. При наличии пузырьков воздуха их удаляют, в противном случае может быть допущена грубая ошибка.

7. Жидкость из бюретки при титровании выпускать очень медленно, не допуская вытекания струей.

8. При пользовании новой бюреткой или возвращенной из ремонта определить объем ее капли. Для этого установить уровень воды в бюретке на нуль, медленно выпустить в стакан 100 капель и сделать отсчет по бюретке. Делением результата этого отсчета на 100 получают объем одной капли.

Измерительные цилиндры. Для приблизительных измерений объемов растворов служат измерительные цилиндры. При пользовании этими цилиндрами следует учитывать, что абсолютная точность измерения зависит от диаметра: чем шире цилиндр, тем меньше его точность. Поэтому при одинаковой абсолютной ошибке измерения различных объемов одним и тем же цилиндром относительная ошибка тем больше, чем меньше измеряемый объем. Следовательно, нельзя измерять большими цилиндрами малые объемы.

Очень удобны в лабораторной практике цилиндры (рис. 62), калиброванные одновременно на вливание (снизу — вверх) и на выливание (сверху — вниз).

Мензурки. Мензурки отличаются от цилиндров конической формой, вследствие чего они гораздо ниже, а следовательно, и устойчивее. Так как диаметр мензурок увеличивается снизу вверх (они калибруются только на вливание), относительная ошибка измерения ими разных объемов приблизительно одинакова.

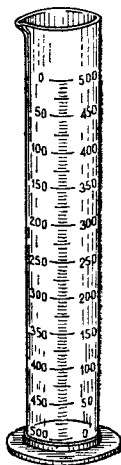


Рис. 62. Измерительный цилиндр, калиброванный на выливание (левая шкала) и на вливание (правая шкала).

§ 5. Мытье измерительной посуды

Чистота измерительной посуды — совершенно необходимое условие аналитической работы. Выполнение анализа при пользовании недостаточно чистой посудой теряет всякий смысл, так как приводит к заведомо неверным результатам и к необходимости повторения работы.

Чтобы установить, достаточно ли чист измерительный сосуд, его нужно насухо вытереть снаружи, налить доверху водой, а затем медленно слить ее. Если на стенках сосуда остается хотя бы одна капля воды, обязательно следует вымыть его снова. Мениск жидкости в узкой части чистого сосуда должен иметь совершенно правильную сферически вогнутую поверхность.

Если мениск измеряемой жидкости не имеет сферической формы, необходимо прекратить работу и вымыть сосуд.

Очень внимательно нужно следить за чистотой горла мерной колбы, особенно около метки, а в бюретке — за чистой участком от верхнего края (не от 0) до конечного деления.

Мерные колбы моют обычными способами при помощи ерша и моющих смесей, как указывалось на стр. 69.

Мытье бюреток. Мытье бюретки представляет собой трудоемкую операцию. Бюретку нужно сначала вытереть снаружи сухим полотенцем и вынуть кран. Если внутри обоймы крана имеются остатки старой смазки, их нужно тщательно удалить сухой тканью и жгутиками фильтровальной бумаги. Если смазки слишком много, то кран бюретки нужно погрузить в стакан с бензином в комнате, где нет открытого огня. Необходимо следить, чтобы вазелин из крана не попал в трубку бюретки, так как после этого отмыть ее будет очень трудно. Вытерев кран, его нужно, не смазывая, вставить обратно и прикрепить резиновым кольцом, чтобы он при мытье не мог выпасть и разбиться.

Для мытья бюретки употребляют «ерш для бюреток» с длинной ручкой. Если ручка сделана из проволоки, то на нее обязательно нужно надеть узкую резиновую трубку, иначе проволока будет царапать стенки бюретки.

Бюретку осторожно при помощи воронки наполняют моющим раствором и через 5—10 мин выливают его (не в раковину), открыв кран. Затем в бюретку вводят ерш и тщательно протирают им стенки бюретки. После этого, не вынимая ерша, бюретку заполняют водой и протирают еще 5—10 мин, сменяя несколько раз воду. Затем вынимают ерш и споласкивают бюретку несколько раз водой — сначала водопроводной, а затем дистиллированной. Наконец, бюретку снаружи насухо вытирают полотенцем, укрепляют в штативе, наливают дистиллированной воды и, немного приоткрыв кран, выливают всю воду в подставленный сосуд. Если после этого на внутренних стенках бюретки не будет видно капель воды, то бю-

решку можно считать достаточно чистой. Если же на стенках остаются капли или несмоченные пятна, всю операцию мытья необходимо повторить сначала.

Чистую бюретку (не вынимая из штатива) закрывают колпачком, вынимают кран и дают стечь остаткам воды со стенок.

Когда вся вода стечет, обойму крана протирают свернутой в трубку фильтровальной бумагой (рис. 63), сменяя ее до тех пор, пока бумага не перестанет увлажняться. Вынутую пробку крана тоже тщательно просушивают фильтровальной бумагой и равномерно смазывают тончайшим слоем вазелина. Места вокруг отверстий пробки оставляют несмазанными. После этого вынимают бумагу из обоймы крана и вставляют в обойму смазанную пробку. Подготовленная таким образом бюретка готова к употреблению.

Очень хорошие результаты дает другой способ мытья бюреток. Бюретку наполняют насыщенным раствором перманганата калия и оставляют на ночь в штативе с настолько приоткрытым краном, чтобы в минуту вытекало в подставленный стакан не больше 1—2 капель. На следующий день большая часть раствора вытечет из бюретки, а ее стенки покроются слоем двуокиси марганца. Если этот слой смыть кислым раствором какого-нибудь восстановителя (например, оксалата), то стенки обычно становятся абсолютно чистыми.

Мытье пипеток. Сначала пипетку тщательно промывают снаружи и изнутри под водопроводным краном и осторожно опускают (не менее чем на $\frac{2}{3}$ высоты) на 5—10 мин в цилиндр с моющей жидкостью. Чтобы не обить концы пипеток, на дно цилиндра следует положить слой стеклянной ваты. Пипетку, вынув из цилиндра, моют водопроводной водой. После этого ее снова опускают в цилиндр с моющей смесью, но другим концом, а затем окончательно отмывают и споласкивают дистиллированной водой. Если после стекания воды на внутренних стенках пипетки остаются капли, мытье начинают снова.

Не отмывающиеся пипетки можно оставить в моющем растворе на ночь.

Для протирания внутренних стенок пипеток применяют медную проволоку диаметром около 0,5 мм, на одном конце которой на расстоянии 10—20 мм делают насечки и наматывают немного шерстяной нитки. Таким «ершиком», смоченным в хромовой смеси, трубки пипеток очищаются очень хорошо.

При мытье пипетки *моющую жидкость ни в коем случае нельзя засасывать ртом.*

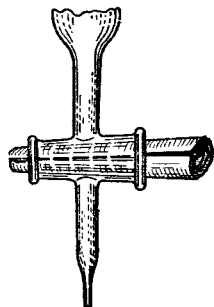


Рис. 63. Протирание обоймы крана свернутой в трубку фильтровальной бумагой.

§ 6. Калибрование и проверка измерительных сосудов

Химик-аналитик должен быть совершенно уверен в точности всех измерительных приборов, которыми он пользуется. Поэтому все эти приборы (весы, разновесы) должны быть проверены Палатой мер и весов или самим аналитиком (измерительные сосуды): В производственных лабораториях наличие свидетельства или клейма Палаты мер и весов для каждого измерительного прибора, в том числе и для измерительных сосудов, обязательно.

В своей работе аналитику часто приходится проводить операции, связанные с точным измерением объема: калибрование и проверку измерительных сосудов.

Калиброванием называют нанесение на новый измерительный сосуд метки, соответствующей определенному объему. Проверкой измерительных сосудов называется установление правильности уже нанесенной на сосуд метки.

Ошибки, происходящие от неодинакового изменения емкостей сосудов. Как было указано ранее, емкость сосуда меняется с температурой. Поэтому, если измерительным сосудом пользуются не при той температуре, при которой проводилось его калибрование, то допускают некоторую ошибку, которая может иметь знак «+» или «-». Чем больше разница температур, тем больше ошибка.

Предположим, что при 22 °С пользуются бюреткой, калиброванной при 18 °С, и пипеткой такой же емкости, калиброванной при 25 °С. Ясно, что емкость бюретки увеличилась, а пипетки уменьшилась. Их одинаково обозначенные емкости в действительности не равны, что приведет к весьма значительным ошибкам.

Если же все применяемые аналитиком измерительные сосуды калиброваны при одинаковой температуре и изменяют свои емкости относительно одинаково, то пользование ими приведет к одинаковым относительным ошибкам, и эти ошибки взаимно уничтожатся.

Например, растворим в колбе емкостью 500 мл навеску соли массой 1 г и возьмем часть этого раствора пипеткой емкостью 50 мл. Такая определенная часть всего приготовленного раствора носит название *аликвотной части*. Если пипетка и колба правильно калиброваны, то в этом случае будет взято ровно 0,1 часть всего объема, и в ней будет заключаться ровно 0,1 часть всей навески, т. е. ровно 0,1 г соли.

Таким образом, измерение объема в объемном анализе является удобным способом брать требуемые точно известные весовые количества вещества, на взвешивание которых потребовалось бы гораздо больше времени. Вполне очевидно, что если бы колба и пипетка пропорционально изменили свои объемы, то при описанной операции в каждой взятой пипеткой порции раствора все равно

содержалось бы 0,1 г навески, т. е. ошибка колбы и ошибка пипетки взаимно уничтожились бы и не привели к погрешности.

Исходя из этих соображений, условились калибровать все измерительные сосуды так, чтобы они имели истинную емкость, равную обозначенной на них, не в момент калибрования, а только при определенной (стандартной) температуре. В СССР такая температура принята равной 20°C. Поэтому надпись на каждом измерительном сосуде означает, что его вместимость равна обозначенной не при любой температуре, а только точно при 20°C. При всех же иных температурах истинные емкости не равны обозначенным.

Вместе с тем для всех измерительных сосудов ошибка, вызванная одинаковым изменением температуры, будет также одинаковой, следовательно, указанный способ калибрования дает возможность избавиться от довольно значительных ошибок.

Для расчетов, связанных с калиброванием и проверкой сосудов, пользуются соответствующими таблицами, в которых указано, сколько граммов воды нужно взвесить латунными гирями при *данной температуре*, чтобы вода занимала в стеклянном сосуде при температуре 20°C объем в 1 л.

Точность взвешивания при калибровании и проверке измерительных сосудов. Калибрование и проверку измерительных сосудов проводят методом взвешивания. С какой же точностью следует делать эти взвешивания?

Ошибка в 0,1 мл при определении объема в 1 л составит только 0,01%. Такая ошибка вполне допустима, а следовательно, определять массу воды при калибровании более точно, чем до 0,01 г, не имеет смысла. Поэтому при определении больших объемов — 100 мл и больше — вполне достаточно точности техно-химических весов. При таких больших нагрузках взвешивать можно только методами, исключающими ошибку вследствие неравноплечности весов. Удобнее всего в этом случае взвешивать по методу Менделеева (см. стр. 53).

Меньшие объемы определяют взвешиванием на аналитических весах обычным методом, но с точностью до трех десятичных знаков. Более точное взвешивание бессмысленно потому, что все равно не удастся налить 2 раза одинаковые объемы воды так, чтобы масса их не отличалась на несколько тысячных долей грамма.

Калибрование мерных колб. Калибрование состоит из следующих операций.

1. На левую чашку техно-химических весов помещают *чистую и сухую* калируемую колбу и рядом с ней — гирю, соответствующую обозначенной емкости: 1 кг для 1 л; 500 г для 500 мл и т. д. (рис. 64, а).

2. Уравновешивают колбу с гирей какой-либо тарой, помещаемой на правую чашку весов.

3. Снимают гирию и вместо нее помещают мелкие гири общей массой, равной суммарной поправке, вычисленной по данным справочной таблицы, как это показано далее в примерах 1 и 2 (см. стр. 111—112).

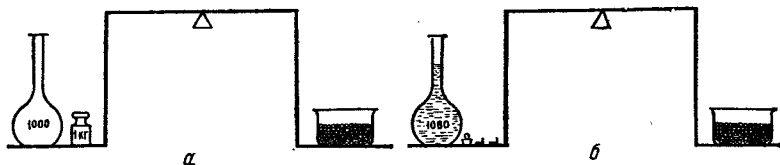


Рис. 64. Калибрование колбы:

a—на левой чашке весов—чистая сухая колба и гирия, соответствующая обозначенной емкости колбы; на правой чашке весов—тара, уравнивающая колбу и гирию; *б*—на левой чашке весов—мелкие гири, соответствующие поправке; в колбу налита вода до установления равновесия; на правой чашке весов та же тара.

4. Наливают колбу водой, имеющей температуру весовой комнаты, до равновесия весов (рис. 64, б). Если капли воды попадут на стенки горла колбы, их снимают полоской фильтровальной бумаги, свернутой в трубку. Последние капли воды добавляют пипеткой. Небольшой избыток воды удаляют полоской фильтровальной бумаги.

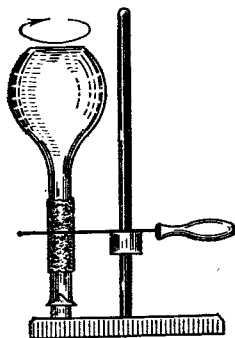


Рис. 65. Нанесение метки при калибровании колбы.

5. На наружной стенке горла колбы при помощи стеклянного капилляра наносят тушью небольшую метку на уровне нижней части мениска.

6. Воду из колбы выливают, слегка нагревают горло колбы около метки и покрывают это место слоем воска.

7. Когда воск застынет, на месте метки, сделанной тушью, острым ножом проводят кольцевую метку при помощи приспособления, показанного на рис. 65.

8. На нанесенную черту накладывают пинцетом узкую ленту из фильтровальной бумаги или материи, смоченную фтористоводородной кислотой.

Фтористоводородная кислота очень ядовита и оставляет на коже долго не заживающие ожоги. Поэтому работать с ней можно только в резиновых перчатках и под хорошо действующей тягой.

Через 5 мин ленту снимают и обмывают горло колбы под водопроводным краном. Вытирают колбу полотенцем и воск смывают бензином.

Вместо фтористоводородной кислоты метки можно наносить несмываемыми чернилами, но при этом метки получаются грубее и

легко смываются, если в первые три-четыре дня после нанесения с ними обращаются неосторожно.

Пример 1. Калибруют мерную колбу обозначенной емкости 1000 мл при 17,6 °С. Сколько мелких гирь следует положить вместо снятой гири в 1 кг, чтобы объем воды, налитой в колбу до равновесия, при 20 °С равнялся 1 л?

По таблице находим, что для того, чтобы объем взвешенной при 17,6 °С воды равнялся при 20,0 °С точно 1 л, ее масса должна быть равной 997,58 г, а количество мелких гирь, которые следует положить на чашку весов с колбой вместо убранный гири в 1000 г:

$$1000 - 997,58 = 2,42 \text{ г}$$

Казалось бы, вместо гири в 1 кг и мелких гирь массой 2,42 г можно было сразу положить 997,58 г, а затем, убрав их, налить колбу водой до равновесия. Но в этом случае вместо одной гири в 1 кг пришлось бы положить 12 гирь общей массой 997,58 г. Так как каждая гиря имеет поправку (часто неизвестную), пользуясь большим числом гирь, можно допустить более значительную ошибку.

Проверка мерных колб. Работая с мерной колбой в первый раз, аналитик обязательно должен проверить правильность нанесения на ней метки, так как при массовом калибровании сосудов на заводе иногда допускаются значительные ошибки.

Проверка измерительного сосуда состоит в определении его истинного объема. В результате проверки находят поправку, которая представляет собой разность между истинным объемом и обозначенным:

$$\Delta V = V_{\text{ист}} - V_{\text{обозн}}$$

Эту операцию проводят так же, как и калибрование, с той лишь разницей, что равновесия достигают не доливанием воды, а помещением мелких гирь на ту же чашку весов, на которой находится колба, налитая водой точно до метки.

Пример 2. При проверке мерной колбы обозначенной емкости 1000 мл получены следующие данные: температура опыта 21,8 °С; масса гирь, которые пришлось положить на чашку весов, где находится колба, налитая до метки, равна 2,78 г. Найти истинный объем колбы и ΔV .

Масса воды в колбе равна $1000 - 2,78 = 997,22 \text{ г}$.

$$V_{\text{ист}} = \frac{997,22}{0,99683} = 1000,39 \text{ мл}$$

где 0,99683 — количество воды, взвешенное при 21,8 °С, которое при 20 °С займет объем в 1 мл.

$$\Delta V = 1000,39 - 1000 = + 0,39 \text{ мл}$$

Проверка пипеток. Из всех операций проверки объемов измерительных сосудов проверка пипетки является самой необходимой

и обязательной. Очень часто при неосторожной работе кончики пипеток откалываются, вследствие чего объемы пипеток значительно изменяются.

Проверка пипетки проводится следующим образом:

1. Чисто вымытую пипетку наполняют водой до метки.
2. Выливают воду во взвешенный на аналитических весах сухой бюкс, особенно точно выполняя правила обращения с пипеткой.
3. Взвешивают бюкс с водой на аналитических весах с точностью до 3-го знака. Все три операции повторяют трижды и находят среднее значение массы.
4. Среднюю массу воды делят на ту ее массу, которая будучи взвешена при 20 °С займет объем 1 мл.

5. Находят поправку, вычитая из вычисленного объема обозначенный.

Пример 3. Вода, вылитая из пипетки емкостью 25 мл; при 16,4 °С весит 24,982 г (среднее из трех взвешиваний). Найти поправку (в таблице находим, что 1 мл при 16,4 °С весит 0,99776 г):

$$V_{\text{ист}} = \frac{24,982}{0,99776} = 25,04 \text{ мл} \quad \Delta V = 25,04 - 25,00 = + 0,04 \text{ мл}$$

Калибрование бюреток. Бюретку калибруют при ее изготовлении на заводе, но аналитик должен иметь представление об этой операции, чтобы не допустить ошибок в работе.

При калибровании бюретки на основании непосредственного измерения объема наносят только крайние метки (0 и 50 мл) и несколько промежуточных. Расстояние же между этими метками затем делят на более мелкие части, равные по длине. В бюретке емкостью 50 мл расстояние между «0» и «50» разделено на

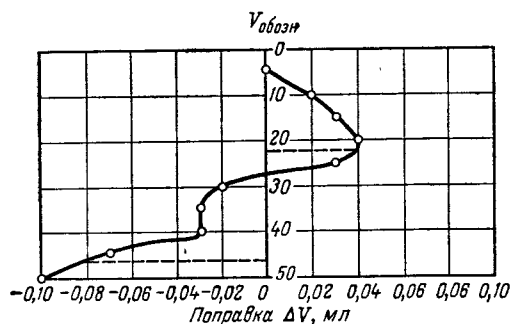


Рис. 66. Кривая поправок для бюретки.

500 делений. Объемы, соответствующие одинаковым делениям бюретки, будут равными только при условии, если трубка бюретки строго цилиндрическая, чего практически никогда не бывает. Вследствие этого одинаковым делениям в разных частях бюретки соответствуют несколько неодинаковых объемов. Это обязательно нужно учитывать при проверке бюретки и при работе с ней, начиная каждое новое измерение объема обязательно от нуля.

Проверка бюреток. Проверить правильность нанесения всех 500 или 250 делений, имеющихся на бюретке, конечно, практически

невозможно. Обычно проверяют правильность нанесения только меток, соответствующих объемам в 5, 10, 15 мл и т. д.

Проверку бюретки проводят так же, как и проверку пипетки.

1. Чистую бюретку заполняют дистиллированной водой.
2. Уровень воды устанавливают точно на нулевое деление.
3. Воду 3 раза сливают до проверяемого деления во взвешенный бюкс и взвешивают.
4. Вычисляют поправку для каждого проверенного деления.
5. По полученным данным составляют таблицу и вычерчивают кривую поправок.

6. Пользуясь кривой поправок, находят поправки, соответствующие не проверенным делениям.

Построение кривой поправок и пользование ею. На основании полученных данных для десяти точек можно вводить поправки только для этих точек. Поправки для всех остальных точек бюретки находят методом интерполяции. Всего удобнее интерполяцию проводить графически (рис. 66). Для этого данные из приведенной ниже таблицы:

$V_{\text{обзн}}$	Масса воды, m	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Калибровочная масса воды $\text{г/мл}, \rho_t$	$V_{\text{ист}} = \frac{m}{\rho_t}$	$\Delta V = V_{\text{ист}} - V_{\text{обзн}}$
5	4,980	25,6	0,99600	5,00	0,00
10	9,980	25,6	0,99600	10,02	+0,02
15	14,970	25,6	0,99600	15,03	+0,03
20	19,960	25,6	0,99600	20,04	+0,04
25	24,926	25,6	0,99600	25,03	+0,03
30	29,862	25,6	0,99600	29,98	-0,02
35	34,840	24,2	0,99632	34,97	-0,03
40	39,823	24,2	0,99632	39,97	-0,03
45	44,773	24,2	0,99632	44,93	-0,07
50	49,725	24,2	0,99632	49,90	-0,10

наносят на график зависимости значения поправки от объема бюретки. По оси ординат откладывают деления бюретки, а по оси абсцисс— значение поправок. В этой системе координат обозначают найденные точки и соединяют их линией. Это и будет кривая поправка бюретки.

Для того чтобы по графику найти поправку для какого-нибудь непроверенного объема бюретки, например для 22,50 мл, нужно на оси $V_{\text{обзн}}$ найти соответствующую точку, через нее провести линию, параллельную оси ΔV , до пересечения с кривой и из точки пересечения опустить на ось абсцисс перпендикуляр, который и укажет значение ΔV . В данном примере $\Delta V = +0,04$ мл. Объему 47 мл соответствует поправка $\Delta V = -0,08$ мл и т. д.

§ 7. Способы выражения концентрации рабочего раствора

Концентрацией называется величина, показывающая, сколько растворенного вещества содержится в определенном количестве раствора (или растворено в определенном объеме растворителя).

Концентрация раствора может быть выражена разными способами (см. книга I, «Качественный анализ», гл. II, § 6).

В аналитической химии чаще всего пользуются выражением концентрации через нормальность и так называемыми титрами.

Титром называют число граммов вещества, содержащееся в 1 мл раствора. В зависимости от того, к какому веществу относится это число, титр можно выразить или по рабочему веществу, или по определяемому.

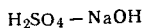
Титр по рабочему веществу ($T_{р.в.}$). *Титром по рабочему веществу называют число граммов рабочего вещества, содержащееся в 1 мл его раствора.*

Если на этикетке склянки с раствором имеется надпись « $T_{H_2SO_4} = 0,004912$ г/мл», то это обозначает, что в склянке находится раствор серной кислоты, в каждом миллилитре которого содержится 0,004912 г чистой H_2SO_4 . От слова «титр» происходит и слово «титрование».

Произведение значения титра по рабочему веществу на его объем (в мл), израсходованный на титрование анализируемого раствора, показывает, сколько граммов рабочего вещества вступило в реакцию с определяемым веществом. Отсюда легко вычислить и весовое количество определяемого вещества, содержавшегося в титруемом растворе.

Титр по определяемому веществу. *Титром по определяемому веществу ($T_{р.в./оп.в.}$) называется количество определяемого вещества (в граммах), эквивалентное количеству рабочего вещества (в граммах), содержащемуся в 1 мл рабочего раствора, или, что то же, количество определяемого вещества, оттитровываемое 1 мл рабочего раствора.*

Например, если $T_{H_2SO_4} = 0,004912$ г/мл, то его титр по NaOH находят из пропорции:



$$49,04 \text{ г} - 40,00 \text{ г}$$

$$0,004912 - T_{H_2SO_4/NaOH}$$

$$T_{H_2SO_4/NaOH} = 0,004912 \frac{40,00}{49,04} = 0,004006 \text{ г/мл}$$

т. е. 1 мл данного раствора H_2SO_4 оттитровывает 0,004006 г NaOH, а n миллилитров этого же раствора H_2SO_4 оттитровывают 0,004006 n г NaOH.

Из приведенного выражения $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}}$ видно, что второй множитель (как это было и в вычислениях весовых определений) является отношением постоянных величин. Такие отношения называют объемно-аналитическими факторами, которые обозначают буквой « F » и вычисляют заранее для различных веществ.

Вычисление результата анализа по титру. Этот способ расчета применяют в тех случаях, когда требуется определить количество вещества, содержащееся в титруемом растворе, объем которого неизвестен. Это вычисление ведется так же, как и в весовом анализе на основании закона эквивалентов.

Пример 1. На титрование раствора NaOH израсходовано 10,00 мл раствора H_2SO_4 , $T_{\text{р. в}}$ которого 0,004904 г/мл. Сколько NaOH содержалось в титруемом растворе?

$$\frac{\mathfrak{E}_{\text{NaOH}} - \mathfrak{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{40,00 - 49,04} \\ m = 0,004904 \cdot 10,00$$

откуда

$$m = \frac{40,00 \cdot 0,004904 \cdot 10,00}{49,04} = 0,04 \text{ г}$$

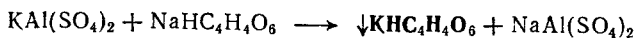
Если концентрация рабочего раствора выражена в виде титра по определяемому веществу ($T_{\text{р. в/оп. в}}$), то для нахождения искомого количества вещества следует этот титр помножить на израсходованный на титрование объем рабочего раствора.

Пример 2. Сколько граммов NaOH содержалось в растворе, если на его титрование израсходовано 10,00 мл рабочего раствора H_2SO_4 , титр которого по NaOH равен 0,004000 г/мл?

$$m = 0,004000 \cdot 10,00 = 0,04000 \text{ г}$$

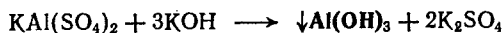
Нормальность. Нормальность есть число, показывающее, сколько грамм-эквивалентов вещества содержится в 1 л его раствора.

При нахождении грамм-эквивалента вещества по его молекулярному весу необходимо помнить, что грамм-эквивалент данного вещества может быть различным при разных химических реакциях, в которых это вещество участвует. Поэтому один и тот же раствор в разных случаях может иметь различную нормальность. Например раствор сульфата калий-алюминия $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, содержащий 25,8 г этой соли в 1 л, при взаимодействии с гидротартратом натрия



будет являться 0,1 н., так как эта реакция сводится только к соединению однозарядного иона калия с гидротартрат-ионом, и эквивалент сульфата калий-алюминия здесь равен его молекулярному весу (258,21).

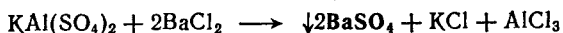
В реакции с КОН



тот же раствор будет являться уже 0,3 н., так как в этой реакции эквивалент сульфата калий-алюминия равен

$$\frac{M}{3} = \frac{258,21}{3} = 86,07$$

Наконец, тот же самый раствор сульфата калий-алюминия в реакции с хлоридом бария



будет являться 0,4 н.

В справочных таблицах всегда приводится несколько значений эквивалентов для одного и того же вещества, и дело аналитика выбрать из них соответствующее данной реакции.

Переход от титра к нормальности. Нормальность рабочего раствора обозначают буквой N с помещением справа внизу формулы рабочего вещества, например $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$; при цифрах, указывающих нормальность, ставится русская буква «н», например 0,1 н. Точность выражения нормальности в объемном анализе такая же, как и титра, т. е. четыре значащие цифры.

Если, например, требуется концентрация рабочего раствора с $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,004912$ г/мл выразить в виде нормальности $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ то вычисление выполняют так:

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{T_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}{\mathfrak{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,004912 \cdot 1000}{49,04} = 0,10017 \approx 0,1002 \text{ н.}$$

Точно так же к нормальности раствора серной кислоты $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ можно перейти и от $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}}$:

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}} \cdot 1000}{\mathfrak{E}_{\text{NaOH}}} = \frac{0,004006 \cdot 1000}{40,00} \approx 0,1002 \text{ н.}$$

Вычисление результатов анализа по нормальности. Этим способом, если известен объем титруемого раствора, вычисляют *концентрацию* анализируемого раствора, выраженную в нормальности (г-экв/л). Расчет выполняют по основной формуле объемного анализа, выражающей обратную пропорциональность нормальностей растворов их объемам, реагирующим между собой нацело (см. стр. 95).

В том случае, если объем анализируемого раствора неизвестен, пользуются законом эквивалентов.

Например, на титрование раствора NaOH израсходовано 25,50 мл 0,1002 н. раствора H_2SO_4 . Если в 1 л раствора H_2SO_4 со-

держится 0,1002 г-экв H_2SO_4 , то в 25,50 мл этого раствора содержится:

$$\frac{0,1002 \cdot 25,50}{1000} = 0,002555 \text{ г-экв } H_2SO_4$$

Соответственно, в оттитрованном растворе содержится столько же грамм-эквивалентов NaOH, т. е. в растворе NaOH содержится

$$0,002555 \cdot 40,00 = 0,1021 \text{ г NaOH}$$

Приведенные здесь вычисления обычно опускают и все расчеты сводят в общую формулу:

$$\frac{0,1002 \cdot 25,50 \cdot 40,00}{1000} = 0,1021 \text{ г NaOH}$$

Поправочный коэффициент. При выражении концентрации рабочего раствора через нормальность широко пользуются так называемым *поправочным коэффициентом* или сокращенно *поправкой*. Этот коэффициент обозначается буквой *K* с индексом рабочего вещества, например $K_{H_2SO_4}$.

Поправка показывает, во сколько раз нормальность данного раствора больше той нормальности, с которой ее сравнивают, или какую часть от нее она составляет. Обычно нормальность рабочего раствора сравнивают с нормальностью, выраженной округленной величиной: 0,1; 0,2; 0,5; 0,01; 0,02; 0,05 и т. д.

Например, *K* для 0,1002 н. раствора H_2SO_4 равна:

$$K_{H_2SO_4} = \frac{0,1002}{0,1} = 1,002 \text{ к } 0,1 \text{ н.}$$

Если поправка больше единицы, то это означает, что нормальность данного раствора больше той, по отношению к которой она найдена. Если же поправка меньше единицы, то и нормальность меньше указанной.

Таким образом, концентрацию рабочих растворов можно выражать различными способами, и аналитик должен уметь в каждом отдельном случае выбрать из них тот, который позволит сделать вычисление более простым и коротким.

В производственных лабораториях концентрацию рабочих растворов чаще всего выражают в виде титра по определяемому веществу или поправочного коэффициента.

МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ (ОКСИДИМЕТРИЯ)

А. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ

§ 1. Классификация методов оксидиметрии

Окислительно-восстановительные методы объемного анализа (объединяемые общим названием «оксидиметрия») основаны на применении окислительно-восстановительных реакций. Рабочими растворами в оксидиметрии являются растворы окислителей или восстановителей.

Метод, основанный на окислении перманганатом, называется *перманганатометрией*, на окислении иодом — *иодометрией*, на окислении хроматом — *хроматометрией* и т. д.

Окислительно-восстановительные потенциалы. Количественной характеристикой интенсивности окислительно-восстановительного процесса является *разность окислительно-восстановительных потенциалов* (в вольтах) реагирующих между собой систем.

Окислительно-восстановительный потенциал системы, измеренный при условии, что концентрации (точнее активности) ионов восстановленной и окисленной форм равны единице, называется *нормальным окислительно-восстановительным потенциалом системы*.

Как было показано ранее (см. книга I, „Качественный анализ“, гл. IV, § 14), зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от концентрации ионов окисленной и восстановленной форм выражается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}]}{[\text{Восст}]}$$

где [Окисл] и [Восст] — концентрации ионов окисленной и восстановленной форм системы;

n — число получаемых (или теряемых) электронов при превращении окисленной формы в восстановленную (или наоборот).

Очевидно, что если концентрации [Окисл] и [Восст] будут равны, то второе слагаемое уравнения обратится в нуль и при этом условии $E = E_0$, т. е. окислительно-восстановительный потенциал системы будет равен ее нормальному потенциалу.

В. ПЕРМАНГАНОМЕТРИЯ

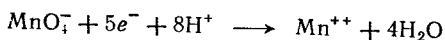
§ 2. Приготовление раствора перманганата

Перманганатометрическим методом объемного анализа, или, сокращенно, перманганатометрией, называется метод, в котором главным рабочим раствором является раствор перманганата калия KMnO_4 .

Окислительные свойства перманганата. В зависимости от условий, в которых протекает реакция окисления — восстановления, MnO_4^- -ионы могут принимать различное число электронов, что можно изобразить в виде следующей схемы:

Окислитель	Среда	Продукт восстановления	Валентность		Число приобретаемых электронов	Окислительный эквивалент
			в окисленной форме	в восстановленной форме		
MnO_4^-	Кислая	Mn^{2+}	VII	II	5	$\mathcal{E} = \frac{M}{5}$
	Нейтральная	MnO_2	VII	IV	3	$\mathcal{E} = \frac{M}{3}$
	Щелочная	MnO_4^{2-}	VII	VI	1	$\mathcal{E} = M$

Практически окисление перманганатом с аналитическими целями проводят преимущественно в кислой среде. Поэтому основное уравнение перманганатометрии имеет следующий вид:



Нормальный потенциал этой системы, равный +1,52 В, значительно выше, чем других систем, поэтому перманганат в кислой среде обладает сильными окислительными свойствами и способен окислять очень многие вещества.

Значение грамм-эквивалента окислителя (или восстановителя) находят * путем деления его молекулярного веса на число принятых (или отдаваемых) им в данной химической реакции электронов. Поэтому грамм-эквивалент перманганата калия в кислой среде равен

$$\frac{M}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,608 \text{ г}$$

В лабораторной практике перманганат употребляют в виде растворов различной концентрации. Обычно пользуются 0,1 н.

* Для более глубокого усвоения материала этой главы рекомендуется решить задачи III гл. книги: Ярославцев А. А. «Сборник задач и упражнений по аналитической химии». М., «Высшая школа», 1973. 237 с.

раствором перманганата, хотя в некоторых случаях применяют 0,01 н., 0,05 н. и 0,2 н. растворы.

Рабочие растворы. Все рабочие растворы титриметрического метода делят на два типа: 1) приготовленные и 2) установленные.

Приготовленным рабочим раствором называется такой раствор, точная концентрация которого получается в результате его приготовления. Чтобы приготовить такой раствор, нужно растворить точную навеску рабочего вещества и полученный раствор довести до определенного объема. Титр такого раствора равен массе навески, деленной на емкость мерной колбы, в которой раствор приготовлен.

Вещества, пригодные для получения приготовленных рабочих растворов, должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) иметь определенный химический состав, выражающийся точной формулой;
- 2) состав их не должен изменяться во время приготовления раствора.

Вещества, образующие кристаллогидраты с разным числом молекул воды, гигроскопические, легко выветривающиеся, летучие, быстро взаимодействующие с кислородом или двуокисью углерода воздуха (т. е. вещества, отличающиеся непостоянством состава), для получения приготовленных растворов непригодны. Кроме того, растворы большинства химических веществ в той или иной мере изменяются со временем, поэтому обычно приходится пользоваться *установленными рабочими растворами*, которые готовят следующим образом. Сначала готовят раствор приблизительной концентрации, а затем устанавливают его точную концентрацию путем измерения объема этого раствора, расходуемого на титрование точно известного количества другого вещества, нацело реагирующего с рабочим веществом устанавливаемого раствора. Вещество, по которому устанавливают титр рабочего раствора, носит название *исходного вещества*. Такие вещества должны удовлетворять тем же требованиям, что и вещества для приготовленных рабочих растворов.

Приготовление приблизительного 0,1 н. раствора KMnO_4 . Перманганат калия, применяемый для приготовления рабочего раствора KMnO_4 , обычно содержит ряд примесей, из которых наиболее значительными являются соединения марганца (IV). Кроме того, в первые дни после приготовления раствора происходит восстановление KMnO_4 случайными примесями органических веществ, имеющихся даже в дистиллированной воде, в результате чего концентрация раствора KMnO_4 при его стоянии изменяется. Поэтому сначала готовят рабочий раствор, концентрация которого только приблизительно отвечает требуемой нормальности, обычно 0,1 н.

Расчет навески. Чтобы приготовить 0,1 н. раствор KMnO_4 , сначала подсчитывают, какое количество соли потребуется для этой цели. Для приготовления любого раствора нужно знать: концентра-

цию и объем приготавливаемого раствора, а также величину грамм-эквивалента рабочего вещества.

В данном случае концентрация 0,1 н., а объем, как обычно, определяется потребностью в данном растворе (однако этот объем не должен быть меньше 0,5 л).

Навеску находят из пропорции:

1 л 1 н. раствора	— 31,6 г KMnO_4
1 л 0,1 н. »	— 3,16 » »
0,5 л 0,1 н. »	— m » »

т. е. навеска KMnO_4 равна:

$$m = \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} NV = 31,6 \cdot 0,1 \cdot 0,5 \approx 1,58 \text{ г}$$

Сначала раствор готовят только приблизительной нормальности, поэтому делать точные расчеты и точное взвешивание навески не имеет никакого смысла.

Растворение перманганата калия. Рассчитанную навеску KMnO_4 (ч. д. а. или х. ч.) берут на техно-химических весах на тарированном часовом стекле. Если исходный KMnO_4 крупнокристаллический, его предварительно измельчают в фарфоровой ступке.

Навеску KMnO_4 растворяют в стакане емкостью 500 мл в 100 мл прокипяченной и охлажденной дистиллированной воды и, дав раствору несколько отстояться, декантируют его в чисто вымытую и сполоснутую дистиллированной водой склянку.

В стакан снова прибавляют 100 мл воды и раствор декантируют в склянку. Так поступают до тех пор, пока не будет израсходовано требуемое количество воды. На дне стакана обычно остается немного нерастворимого осадка MnO_2 . После каждой декантации склянку с раствором хорошо взбалтывают.

Склянку с раствором оставляют не менее чем на неделю. За это время перманганат окислит все случайные органические примеси, содержащиеся в воде, а образовавшаяся в результате частичного восстановления перманганата двуокись марганца MnO_2 оседет на дно склянки.

Целесообразно приготовить раствор KMnO_4 еще во время выполнения работ по весовому анализу, чтобы осадок успел хорошо осесть. Такой хорошо отстоявшийся раствор практически не меняет своего титра в течение многих месяцев.

После длительного отстаивания раствора KMnO_4 надо слить его с осадка и приступить к установке его титра.

Исходные вещества для установки титра. Для того чтобы ошибка при выполнении этой работы была наименьшей, раствор с точно известной концентрацией, по которому устанавливают титр (исходный раствор), должен быть *приготовленным*, т. е. получен растворением точной навески исходного вещества (х. ч.) в мерной колбе.

Исходное вещество для установки титра раствора KMnO_4 должно отвечать следующим требованиям:

1) количественно вступать в реакцию с KMnO_4 , причем разность окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих систем должна быть значительной;

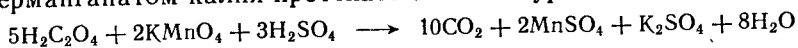
2) иметь определенный химический состав, выражаемый точной формулой;

3) быть устойчивым;

4) момент окончания реакции между этим веществом и KMnO_4 должен быть хорошо заметным.

Всем этим условиям вполне удовлетворяют оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и, до некоторой степени, щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействие перманганата калия со щавелевой кислотой. Взаимодействие между щавелевой кислотой и перманганатом калия протекает согласно уравнению:



Разность окислительно-восстановительных потенциалов для этой реакции определяют вычитанием из нормального потенциала системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}$ (+1,52 В), нормального потенциала системы $2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ (−0,49 В):

$$+1,52 - (-0,49) = 2,01\text{В}$$

Большая разность потенциалов показывает, что реакция протекает достаточно энергично.

Необходимо отметить, что приведенное химическое уравнение отражает только начальное и конечное состояния системы. Действительное течение процесса более сложно.

На скорость течения этой реакции каталитическое влияние оказывают Mn^{++} -ионы. Пока в растворе отсутствуют эти ионы или их еще мало, реакция идет очень медленно. По мере же накопления Mn^{++} -ионов течение реакции ускоряется до почти мгновенного взаимодействия.

Все продукты этой реакции бесцветны, тогда как раствор KMnO_4 красно-фиолетовый. Поэтому течение реакции должно сопровождаться обесцвечиванием прибавляемого раствора перманганата. Если прибавить к кислому раствору щавелевой кислоты 2—3 капли раствора KMnO_4 , бесцветный раствор сразу окрасится в розовый цвет, что укажет на присутствие непрореагировавшего KMnO_4 . Насколько мала вначале скорость протекающей реакции, видно из того, что появившаяся окраска исчезнет только через несколько минут. Обесцвечивание раствора после прибавления последующих капель раствора перманганата калия происходит все быстрее и быстрее и, наконец, будет происходить почти моментально.

Выбор исходного вещества. Независимо от того, какое вещество выбрано в качестве исходного, следует убедиться в чистоте этого препарата. Если препарат недостаточно чист, работу начинают с его перекристаллизации.

Наиболее удобным из названных выше исходных веществ является оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, так как он кристаллизуется без воды, не гигроскопичен и после перекристаллизации может быть высушен в сушильном шкафу при 105°C . Разложение $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ начинается только при температуре выше 240°C . Единственным недостатком этого вещества является относительно малая его растворимость ($3,7$ г в 100 г воды при 20°C).

Щавелевую кислоту и оксалат аммония после перекристаллизации нельзя сушить в сушильном шкафу, так как при этом может потеряться часть кристаллизационной воды. Эти препараты, после отсасывания и отжима между листами фильтровальной бумаги, рассыпают тонким слоем на листе бумаги и сушат таким образом до тех пор, пока кристаллы при перемешивании не перестанут приставать к сухой стеклянной палочке.

Кристаллогидрат щавелевой кислоты легче теряет кристаллизационную воду при высушивании, чем кристаллогидрат оксалата аммония, и потому применять его в качестве исходного вещества обычно не рекомендуют.

§ 3. Установка титра раствора перманганата

Методы установки титра. Установка титра любого раствора, в том числе и перманганата, как и другие объемно-аналитические определения, может быть выполнена двумя методами:

- 1) методом пипетирования;
- 2) методом отдельных навесок.

При установке титра *методом пипетирования* навеску вещества (взвешенную на аналитических весах) растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе и затем объем раствора доводят водой до метки. Пипеткой берут определенную (аликвотную) часть этого раствора и титруют раствором, титр которого устанавливается. При использовании *метода отдельных навесок* растворяют навеску не в мерной колбе, а в конической в произвольном объеме воды и титруют весь раствор целиком.

Установка титра методом пипетирования

Приготовление исходного раствора оксалата. Для приготовления исходного раствора оксалата прежде всего необходимо рассчитать навеску. Для этого вычисляют обычным путем эквивалент оксалата и определяют концентрацию раствора, пользуясь общим правилом, применяемым во всех методах объемного анализа:

концентрации реагирующих растворов должны быть примерно одинаковыми. Следовательно, если был приготовлен приблизительно 0,1 н. раствор перманганата, то и раствор оксалата также должен быть приблизительно 0,1 н.

Соблюдение этого правила оказывает большое влияние на точность результата работы. Предположим, что нормальность одного из растворов в 10 раз больше нормальности другого. Тогда при титровании 10 мл одного раствора будет израсходован только 1 мл другого. Предположим далее, что при измерении этих двух объемов допущена ошибка на одну каплю, т. е. приблизительно на 0,04 мл. Тогда ошибки при измерении будут равны:

для первого раствора

$$\begin{array}{l} 10 \text{ мл} - 100\% \\ 0,04 \text{ »} - x\% \end{array} \quad x = \frac{0,04 \cdot 100}{10} = 0,4\%$$

для второго раствора

$$\begin{array}{l} 1 \text{ мл} - 100\% \\ 0,04 \text{ »} - x\% \end{array} \quad x = \frac{0,04 \cdot 100}{1} = 4\%$$

Так как точность результата, полученного обработкой данных нескольких измерений, определяется точностью наиболее грубого измерения, то в данном примере результат определения окажется недопустимо грубым.

Поэтому в объемном анализе всегда ведут определение в таких условиях, чтобы измеряемые объемы составляли около 20—25 мл, а концентрации взаимодействующих растворов были примерно одинаковыми.

Расчет навески. Для установки титра раствора перманганата требуется очень небольшой объем раствора оксалата — около 100 мл. Однако лучше приготовить 250 мл его, так как измерение больших объемов связано с меньшими ошибками. Приготовление больших объемов (500—1000 мл) дало бы еще лучшие результаты, но связано с чрезмерным увеличением расхода веществ.

Расчет навески оксалата аммония для приготовления 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора ведут так же, как расчет навески KMnO_4 :

$$m = \mathcal{E} N V \text{ (если объем выражен в литрах)}$$

или

$$m = \frac{\mathcal{E} N V}{1000} \text{ (если объем выражен в миллилитрах)}$$

$$\mathcal{E}_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 71,056 \approx 71 \quad m = \frac{71 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} \approx 1,8 \text{ г}$$

Практически навеску следует взять несколько меньше — около 1,6—1,7 г, так как навеска рассчитанной величины без нагревания растворяется довольно долго.

Растворение оксалата. Раствор оксалата готовят следующим образом:

1. Вставляют в горло чистой мерной колбы небольшую чистую воронку с укороченным кончиком.
 2. Отвешивают на тарированном часовом стекле при помощи техно-химических весов 1,6 г свежеперекристаллизованного исходного вещества (оксалата аммония).
 3. Взвешивают стекло с навеской на аналитических весах, сбрасывают навеску через воронку в мерную колбу, а стекло с остатками навески снова взвешивают. Все данные записывают в лабораторный журнал.
 4. Тщательно обмывают воронку струей воды; перед тем как вынуть воронку, обмывают также над колбой наружную поверхность трубки воронки; если навеска забьет трубку воронки и вода через нее не будет проходить, то трубку прочищают запаянным стеклянным капилляром диаметром 1,5—2 мм, который затем тщательно споласкивают водой. На споласкивание воронки должно быть израсходовано 100—150 мл воды.
 5. Осторожно взбалтывая колбу круговыми движениями (так, чтобы капли раствора не попали на горло колбы выше метки), добиваются полного растворения навески.
 6. Доливают раствор дистиллированной водой (из промывалки или из бутылки, снабженной стеклянным спускным краном) так, чтобы мениск его находился на 0,5 см ниже метки.
 7. Осторожно, при помощи пипетки, доливают в колбу по каплям воду до тех пор, пока нижняя часть мениска не сольется с меткой. При этом соблюдают правила, приведенные на стр. 100—101.
 8. Если на горле колбы выше метки имеются капли воды, их следует удалить полоской фильтровальной бумаги, свернутой в трубку; после этого колбу закрывают пробкой (предпочтительнее пользоваться колбами с притертыми пробками).
 9. Перемешивают путем взбалтывания содержимое колбы в течение 3—5 мин.
 10. Если при доливании колбы вода будет перелита выше метки, то раствор выливают и повторяют всю работу снова, начиная ее с мытья колбы; так же поступают в том случае, если перед взятием из колбы части раствора его забыли перемешать.
- Заполнение бюретки.** Когда раствор исходного вещества готов, готовят бюретку, как указано на стр. 99. Перманганат заметно окисляет резину, поэтому бюреткой с резиновым наконечником в данном случае пользоваться нельзя. Все окисляющие растворы можно наливать только в бюретки, снабженные стеклянным краном.
- Если работающий пользуется данной бюреткой в первый раз, то ее следует предварительно проверить (см. стр. 112) и установить объем капли (см. стр. 105).

В приготовленную бюретку наливают 5—10 мл раствора перманганата так, чтобы он смочил ее стенки, и этот раствор выливают через кран, следя, чтобы кончик бюретки под краном оказался заполненным раствором перманганата. Споласкивание бюретки раствором перманганата повторяют еще 1—2 раза.

Если мокрую после мытья бюретку без ополаскивания сразу заполнить раствором перманганата, то его концентрация несколько уменьшится из-за оставшейся в бюретке воды и будет отличаться от концентрации раствора в бутылки.

Наконец, бюретку заполняют раствором перманганата несколько выше нулевого деления и закрывают ее колпачком.

При установке титра раствора перманганата титрование ведут «от установителя к окислителю», т. е. в колбу сначала наливают строго определенное количество раствора оксалата, а затем уже в нее прибавляют из бюретки раствор перманганата. В соответствии с этим из мерной колбы при помощи пипетки берут в три конические колбы по 20 или 25 мл приготовленного раствора оксалата. Для этого чистую пипетку опускают оттянутым концом в мерную колбу и засасывают немного раствора оксалата — около половины пипетки. Прикрыв указательным пальцем верхнее отверстие пипетки, поворачивают ее в разные стороны и ополаскивают раствором все ее стенки; потом раствор выливают. Затем берут из мерной колбы в каждую из приготовленных конических колб по одной порции раствора оксалата.

Емкость пипетки перед началом работы должна быть проверена.

После того как в колбы налит раствор оксалата, нужно создать условия, при которых нацело протекает реакция между оксалатом и перманганатом: первым условием является кислая среда, а вторым — температура титруемого раствора около 60°C.

Как показывает опыт, кислотность титруемого раствора должна быть не менее 0,5 н. Некоторый избыток кислоты реакции окисления оксалата не вредит. Для создания примерно такой концентрации следует взять 10 мл 4 н. раствора серной кислоты на 25 мл 0,1 н. раствора оксалата. В этом случае к концу титрования концентрация приблизительно будет равна:

$$\frac{4 \cdot 10}{60} \approx 0,7 \text{ н.}$$

где 60 — общий объем раствора в конце титрования (по 25 мл растворов оксалата и перманганата и 10 мл кислоты).

Выполняя перманганатометрические титрования, необходимо помнить, что перманганат в кислых более чем 0,05 н. растворах в присутствии накапливающихся в процессе его восстановления ионов Mn^{++} (а также в присутствии MnO_2) при сильном нагревании довольно легко разлагается с выделением кислорода, что ведет

к значительному изменению титра. Поэтому необходимо титр перманганата периодически проверять.

Требуемые количества серной кислоты отмеривают мерным цилиндром и вливают одновременно во все три колбы. Затем одну из колб нагревают приблизительно до 60 °С. Кипятить раствор не рекомендуется, так как щавелевая кислота при этом частично разлагается.

Установка уровня раствора в бюретке на нуль. Пока раствор в колбе нагревается, устанавливают уровень раствора перманганата в бюретке на нуль, т. е. выливают осторожно раствор перманганата из бюретки в подставленный под нее сосуд до тех пор, пока уровень раствора не будет совпадать с нулевым делением. Так как раствор перманганата сильно окрашен, установку на нуль и отсчеты лучше делать не по мениску, а по верхней кольцевой границе раствора.

Титрование оксалата. Колбу с подкисленным горячим раствором оксалата подставляют под бюретку так, чтобы конец последней примерно на 1 см входил в горло колбы, и приступают к титрованию. Чтобы удобнее было наблюдать изменение окраски в колбе, под нее следует подкладывать белую облицовочную плитку или лист белой бумаги.

Первое титрование выполняют грубо, приливая из бюретки сразу по 1 мл раствора, так как неизвестно, сколько миллилитров раствора перманганата потребуется, а прибавление большого объема раствора из бюретки по одной капле займет слишком много времени.

В процессе титрования содержимое колбы быстро остывает при добавлении холодного раствора перманганата. Поэтому по мере остывания колбу подогревают снова. Обычно подогревать титруемый раствор приходится 2 раза — в начале и в конце титрования. Титрование прекращают, когда прибавление очередной порции раствора перманганата вызывает уже исчезающую окраску содержимого колбы. Показания бюретки записывают в журнал и отмечают, что при этом раствор был перетитрован.

Первое, грубое титрование покажет, какой приблизительно объем устанавливаемого раствора требуется на титрование.

После первого титрования подогревают раствор оксалата во второй колбе, заполняют бюретку раствором перманганата и снова устанавливают уровень раствора в бюретке на нуль.

Второе титрование проводят с такой скоростью, чтобы раствор из бюретки вытекал «быстро» падающими, но отдельными, не сливающимися в струю каплями. Вначале титруют медленно, так как раствор обесцвечивается медленно, а затем быстрее. Если при грубом титровании было замечено, например, что после приливания из бюретки 23 мл перманганата раствор в колбе был еще бесцветным, а после приливания 24 мл уже густо окрасился, второе

титрование ведут быстро до 23 мл. После этого снова подогревают колбу и дотитровывают, медленно прибавляя раствор перманганата по одной капле. После прибавления каждой капли колбу взбалтывают кругообразными движениями, не поднимая ее над столом, дождаются полного обесцвечивания титруемого раствора и только тогда добавляют следующую каплю.

Если на внутренние стенки колбы будут попадать мелкие капли раствора перманганата, их следует смывать в колбу струей горячей дистиллированной воды из промывалки. Прибавляя при титровании в колбу дистиллированную воду, нужно ясно отдавать себе отчет в том, что это не отразится на расходе раствора перманганата. Хотя концентрация оксалата от разбавления уменьшится, но весовое количество его останется, конечно, тем же, следовательно, на титрование потребуется то же самое количество перманганата.

Выполняя титрование, необходимо научиться закрывать кран бюретки точно в момент отрывания капли от кончика бюретки, чтобы на нем не оставалась висеть следующая капля, объем которой уже вошел в отсчитываемый по бюретке общий объем.

В некоторых случаях приходится прибавлять из бюретки пол-капли. Для этого приоткрывают кран бюретки так, чтобы на ее кончике накопилась неполная капля, и, закрыв кран, снимают ее внутренней стенкой горла колбы и смывают в раствор.

Титрование заканчивают в тот момент, когда содержимое колбы примет едва заметный на белом фоне бледно-розовый цвет. Отсчет по бюретке делают тотчас же. Если почему-либо титрование велось быстро до самого конца, перед отсчетом выжидают 30 с для того, чтобы оставшийся на стенках бюретки раствор успел стечь, отчего уровень его несколько повышается.

Чтобы застраховаться от возможности перетитровывания, порчи раствора и напрасной потери времени, полезно в титруемый раствор опустить шариковую пипетку (см. рис. 43, б, в), что позволит вести титрование значительно быстрее. Когда раствор в колбе стабильно окрасится, пипетку несколько раз поднимают над его поверхностью, давая содержимому полностью вытекать, отчего окраска исчезнет. Заканчивают титрование, прибавляя перманганат по каплям, приподнимая пипетку. Этот способ можно применять и в других методах.

Отсчет по бюретке. Отсчет делают с точностью до сотых долей миллилитра, причем сотые отсчитывают на глаз.

Выполняя отсчет, нужно твердо помнить правило: *в момент отсчета показаний бюретки глаз работающего должен обязательно находиться на уровне раствора в бюретке* (см. рис. 61).

Если, устанавливая уровень раствора на нулевое деление бюретки, смотреть на него снизу вверх, а отсчет в конце титрования, когда уровень раствора в бюретке опустится, делать уже при пра-

வில்ном положении глаза, то можно допустить грубую ошибку в отсчете объема жидкости.

Оттитровав раствор во второй колбе, точно так же оттитровывают раствор в третьей и четвертой колбах. Если результаты этих титрований расходятся только на несколько сотых долей миллилитра, титрование заканчивают и приступают к расчету, взяв среднее из последних трех отсчетов.

Часто эти отсчеты отличаются один от другого более чем на 0,05 мл. Тогда в вымытую колбу наливают пипеткой пятую порцию раствора оксалата и титруют еще раз. Так делают до тех пор, пока не получат трех результатов, отличающихся друг от друга не более чем на 0,05 мл.

Вычисление титра. Предположим, что в результате титрования пяти порций раствора оксалата получены такие результаты:

1-е титрование	24 мл (грубое, сильно перетитровано)
2-е	»	23,45 мл
3-е	»	23,25 » (отбрасывается)
4-е	»	23,50 »
5-е	»	23,47 »

Сумма результатов 2-го, 4-го и 5-го титрований равна 70,42 мл. Среднее из них: $70,42 : 3 = 23,47$ мл. На основании этого среднего результата делают вычисление. Результаты 1-го и 3-го титрований отбрасывают и в расчет не принимают.

Сначала находят концентрацию приготовленного раствора оксалата, а по данным титрования его раствором перманганата — концентрацию раствора перманганата. На склянку с установленным раствором наклеивают этикетку, на которой указывают, какой это раствор, его *N*, *T* и *K*, дату установки и фамилию работающего.

Пример 1. Для установки титра раствора перманганата взята навеска 1,6540 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и растворена в мерной колбе емкостью 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора израсходовано 23,85 мл устанавливаемого раствора перманганата. Определить концентрацию раствора перманганата.

Для определения титра раствора оксалата нужно значение навески оксалата разделить на значение объема, в котором она растворена:

$$T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{1,6540}{250}$$

Для нахождения нормальности этого раствора нужно его титр умножить на 1000 (что покажет, сколько граммов вещества содержится в 1 л раствора) и полученную величину разделить на грамм-эквивалент данного вещества:

$$N_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}{71,06} = \frac{1,6540}{250} \cdot \frac{1000}{71,06} = \frac{1,6540 \cdot 4}{71,06} = 0,09311$$

Для нахождения нормальности раствора перманганата следует воспользоваться зависимостью между нормальностями и объемами этих растворов:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

или для данного примера:

$$\frac{N_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{KMnO}_4}} = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}; \quad \frac{0,09311}{N_{\text{KMnO}_4}} = \frac{23,85}{25}$$

Вместо приведенной пропорции для той же цели можно воспользоваться вытекающим из нее равенством:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

подставив в которое данные примера, получим

$$0,09311 \cdot 25 = N_{\text{KMnO}_4} \cdot 23,85$$

Из обоих равенств следует:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,09311 \cdot 25}{23,85} = 0,09757$$

Теперь вычислим поправочный коэффициент и титр раствора:

$$K_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,09757}{0,1} = 0,9757 \text{ к } 0,1 \text{ н.}$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,9757 \cdot 0,1 \cdot \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4}}{1000} = \frac{0,9757 \cdot 0,1 \cdot 31,61}{1000} = 0,003084 \text{ г/мл}$$

Установка титра методом отдельных навесок

Установить титр раствора KMnO_4 можно и методом отдельных навесок, т. е. навеску растворять не в мерной, а в конической колбе в произвольном объеме воды и титровать всю целиком. Навеска в этом случае должна приблизительно равняться массе того количества вещества, которое берут для отдельного титрования в предыдущем способе, т. е. 0,1 от навески, растворенной в мерной колбе емкостью 250 мл.

Пример 2. Рассчитать приблизительную навеску оксалата натрия, необходимую для установки титра 0,05 н. раствора перманганата методом отдельных навесок, если желательно, чтобы на ее титрование расходовалось около 25 мл раствора KMnO_4 .

Так как 25 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 эквивалентны 25 мл 0,05 н. раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, то

$$m = \frac{\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 0,05 \cdot 25}{1000} = \frac{67 \cdot 0,05 \cdot 25}{1000} \approx 0,08 \text{ г}$$

Техника титрования. В практической работе, конечно, нельзя быть уверенным в правильности полученного результата, оттитровав только одну навеску. Поэтому всегда берут не одну навеску исходного вещества, а несколько (3—4) или, как говорят, «серию навесок».

При работе по этому методу помещают три навески, взвешенные на аналитических весах, в три нумерованные конические колбы емкостью по 250 мл.

Для ускорения взвешивания пользуются не часовым стеклом, а «собачкой» (см. рис. 2). В тарированной «собачке» отвешивают сначала на техно-химических весах количество вещества, необходимое для трех навесок, а затем эту «собачку» взвешивают на аналитических весах. После этого отсыпают в приготовленную колбу, помеченную № 1, приблизительно (на глаз) $\frac{1}{3}$ всей навески и «собачку» взвешивают снова. Разность первого и второго взвешиваний даст массу навески в колбе № 1. Таким же образом отсыпают вторую, а затем и третью навески. При этом способе взятия навесок три навески берутся при помощи четырех взвешиваний, а не шести, как обычно.

В каждую из колб добавляют 50—100 мл воды и 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 .

Титрование ведут точно так же, как и в первом случае, но начинают его с самой маленькой навески. Такой порядок удобен тем, что, титруя следующую навеску, можно быстро приливать раствор перманганата до объема раствора, израсходованного на предыдущую навеску, и только далее титровать более осторожно.

Вычисление титра. В случае выполнения работы методом отдельных навесок титр вычисляют несколько иначе, чем прежде, так как здесь известен только объем израсходованного раствора перманганата и масса навески оксалата. Поэтому пользуются не соотношением объемов, а соотношением эквивалентов, т. е.:

$$\begin{aligned} & \mathfrak{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} - \mathfrak{E}_{\text{KMnO}_4} \\ & \text{Навеска Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - x \text{ г KMnO}_4 \\ x = & \frac{\text{Навеска Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \mathfrak{E}_{\text{KMnO}_4}}{\mathfrak{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = a \text{ г}; \quad T_{\text{KMnO}_4} = \frac{a}{V_{\text{KMnO}_4}} \end{aligned}$$

Сравнение методов установки титра

Описанные методы установки титра имеют свои преимущества и недостатки. Метод пипетирования является более быстрым, так как взятие раствора пипеткой занимает гораздо меньше времени, чем взвешивание отдельных навесок. Однако применение двух лишних (по сравнению со вторым методом) измерительных сосудов — пипетки и мерной колбы — понижает точность результата анализа, особенно при работе малоопытного аналитика. Поэтому метод

отдельных навесок, при котором пипетку не применяют, является более точным, особенно в случае взятия больших навесок, на титрование которых расходуются значительные объемы рабочего раствора.

§ 4. Записи в лабораторном журнале

Записи объемно-аналитических работ в лабораторном журнале ведут в общем так же, как и в весовом анализе. Образец записи приведен ниже.

Образец записи в лабораторном журнале

Работа № _____ Приготовление исходного раствора
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

I. Ход работы

Навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, взятую на аналитических весах, количественно переводят в мерную колбу, растворяют в воде и объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

II. Предварительные расчеты

Исходные данные:
 Емкость мерной колбы 250 мл;

$$\Theta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 63,03; \quad N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{KMnO}_4} \approx 0,1$$

Вычисление величины навески:

$$m = \frac{63,03 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} \approx 1,6 \text{ г}$$

$$\begin{array}{r} 6,3 \overline{) 4} \\ \underline{4} \\ 23 \\ \underline{20} \\ 30 \\ \underline{28} \\ 2 \end{array} \quad 1,57 \approx 1,6$$

III. Протокол анализа

1. Масса навески на техно-химических весах	1,6 г
2. Масса часового стекла с навеской на аналитических весах	11,8492 г
3. Масса часового стекла с остатками навески	10,2384 г
4. Навеска	1,6108 г

IV. Расчет результата

Расчет титра раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,6108}{250} = 0,006445 \text{ г/мл}$$

Расчет нормальности раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

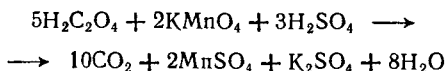
$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{T \cdot 1000}{\vartheta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,6108 \cdot 1000}{250 \cdot 63,03} = 0,1023$$

Работа № _____ Установка титра перманганата

I. Ход работы

25 мл исходного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ подкисляют 4 н. серной кислотой, нагревают и титруют устанавливаемым раствором перманганата до бледно-розовой окраски.

Уравнение реакции:



II. Предварительные расчеты

Расчет необходимого объема раствора H_2SO_4 .

Концентрация реактивной H_2SO_4 — 4 н.

Концентрация кислоты в титруемом растворе 0,5 н.

Объем раствора в колбе в конце титрования 60 мл

Отсюда

$$0,5 = \frac{4 \cdot x}{60} \quad x = \frac{0,5 \cdot 60}{4} = 7,5 \text{ мл}$$

Некоторое количество H_2SO_4 израсходуется на взаимодействие с реактивами, поэтому берут раствора кислоты несколько больше — 10 мл.

III. Протокол анализа

1. Объем исходного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	25 мл
2. Объем раствора KMnO_4 , израсходованного на 1-е титрование	24 »
3. Объем раствора KMnO_4 , израсходованного на 2-е титрование	24,12 »
4. Объем раствора KMnO_4 , израсходованного на 3-е титрование	24,17 »
5. Объем раствора KMnO_4 , израсходованного на 4-е титрование	24,15 »
6. Средний объем	24,15 »

$$\begin{aligned} - \lg 1,6108 &= 0,2071 \\ \lg 250 &= 2,3979 \\ \hline + \lg x_1 &= \bar{3},8092 \\ \lg 1000 &= 3 \\ \hline &0,8092 \\ - \lg 63,03 &= 1,7995 \\ \hline \lg x_2 &= \bar{1},0097 \\ x_1 &= 0,006445 \\ x_2 &= 0,1023 \end{aligned}$$

IV. Расчет результата установки титра раствора KMnO_4

Вспомогательные данные:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 31,61 \quad \lg \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 1,4998$$

Расчет:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,1023 \cdot 25}{24,15} = 0,1058$$

$$K_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,1058}{0,1} = 1,058 \text{ к } 0,1 \text{ н.}$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,1058 \cdot 3161}{1000} = 0,003346 \text{ г/мл}$$

$$\begin{array}{r} + \lg 0,1023 = \bar{1},0097 \\ \lg 25 = 1,3979 \\ \hline 0,4076 \\ - \lg 24,15 = 1,3829 \\ \hline \lg x_1 = \bar{1},0247 \\ x_1 = 0,1058 \\ + \lg 0,1058 = \bar{1},0247 \\ \lg 31,61 = 1,4998 \\ \hline 0,5245 \\ \lg 1000 = 3 \\ \hline \lg x_2 = \bar{3},5245 \\ x_2 = 0,003346 \end{array}$$

V. Дневник анализа

Работа выполнена « _____ » _____ 1975 г.

Затрачено _____ часов.

§ 5. Определение оксалата

Раствор оксалата, полученный от преподавателя или лаборанта, количественно переводят в мерную колбу, разбавляют до метки и тщательно перемешивают. В титровальные колбы берут пипеткой аликвотные части раствора и титруют раствором перманганата в таких же условиях, как и при установке титра.

Первое титрование, как и в предыдущей работе, проводят грубо; последующие — в начале быстро, а в самом конце — медленно, сливая раствор перманганата по одной капле и каждый раз дожидаясь полного обесцвечивания раствора.

Определение заканчивают, когда результаты трех титрований будут расходиться не более чем на 0,05 мл.

Расчет результата определения. Выбрав из всех полученных данных три результата, расходящиеся между собой не более чем на 0,05 мл, находят среднее их значение и приступают к расчету.

Определение велось методом пипетирования, поэтому расчет ведут на основании обратной пропорциональности нормальностей растворов их объемам в точке эквивалентности. Пропорцию составляют так же, как и при расчете титра раствора KMnO_4 (см. стр. 130), с той лишь разницей, что там известную концентрацию имел раствор оксалата, а искомую — перманганат, а в этом случае искомой является концентрация раствора оксалата.

§ 6. Анализ технической щавелевой кислоты

Навеску препарата растворяют в мерной колбе. Аликвотные части полученного раствора титруют раствором перманганата. На основании полученных данных определяют процентное содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Предварительные расчеты. Навеска образца должна быть рассчитана так, чтобы после ее растворения в мерной колбе получился приблизительно 0,1 н. раствор. Если емкость мерной колбы 250 мл, то навеска $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ должна быть:

$$m = \frac{\vartheta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} = \frac{63,03 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} \approx 1,6 \text{ г}$$

Расчет требуемого для титрования количества кислоты ведут так же, как при установке титра раствора перманганата.

Определение методом пипетирования

Навеску щавелевой кислоты взвешивают на часовом стекле сначала на техно-химических весах, а затем на аналитических. Точную навеску определяют по разности двух взвешиваний стекла — до и после сбрасывания навески в мерную колбу.

Воронку, через которую навеска ссыпана в колбу, тщательно отмывают дистиллированной водой и доливают воду в колбу до метки. После тщательного перемешивания раствора берут пипеткой три равные порции его в колбы для титрования, подкисляют рассчитанным количеством кислоты, нагревают и титруют перманганатом.

Расчет результата определения. Расчет результата отличается от предыдущего только тем, что заканчивается нахождением не весового количества щавелевой кислоты, а ее процентного содержания в образце, для чего найденную величину далее следует умножить на 100 и разделить на навеску.

Пример 1. Навеска 3,2240 г препарата щавелевой кислоты растворена в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 25 мл этого раствора израсходовано 22,80 мл раствора KMnO_4 , для которого $K = 1,1220$ к 0,1 н. Определить процентное содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в образце. Из условия задачи видно, что анализ ведется способом пипетирования, поэтому сначала определяют нормальность раствора щавелевой кислоты:

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1,1220 \cdot 0,1 \cdot 22,80}{25}$$

В 1 л раствора содержится щавелевой кислоты:

$$m = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \vartheta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1,1220 \cdot 0,1 \cdot 22,80 \cdot 45,02}{25}$$

а в 500 мл раствора

$$m_1 = \frac{m \cdot 500}{1000} = \frac{1,1220 \cdot 0,1 \cdot 22,80 \cdot 45,02 \cdot 500}{25 \cdot 1000}$$

Процентное содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в образце составит:

$$3,2240 - 100\%$$

$$m_1 - x$$

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{3,2240} = \frac{1,1220 \cdot 0,1 \cdot 22,80 \cdot 45,02 \cdot 500 \cdot 100}{25 \cdot 1000 \cdot 3,2240} = 71,44$$

Определение методом отдельных навесок

В этом случае поступают так же, как при установке титра раствора перманганата методом отдельных навесок (стр. 131). Отличие заключается только в том, что при расчете результатов известной величиной является концентрация раствора перманганата, а искомой — содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в навеске.

На титрование всей навески в этом случае должно расходоваться около 25 мл 0,1 н. раствора перманганата. Следовательно, в навеске должно содержаться столько же $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сколько ее содержится в 25 мл 0,1 н. раствора:

$$m = \frac{63 \cdot 0,1 \cdot 25}{1000} \approx 0,16 \text{ г}$$

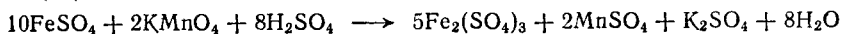
Так как придется провести 3—4 титрования, найденное число следует соответственно увеличить.

Навеску 0,5 г анализируемого образца щавелевой кислоты отвешивают в тарированной «собачке» или в маленькой пробирке на техно-химических весах. Затем «собачку» с навеской взвешивают на аналитических весах и около $\frac{1}{3}$ навески отсыпают в первую титровальную колбу емкостью 150—200 мл, после чего «собачку» взвешивают снова. Так же берут навески в две остальные колбы. В каждую из колб вливают по 50 мл воды и по 10 мл 4 н. раствора H_2SO_4 . Титрование проводят обычным способом.

Расчет результата определения. Для удобства вычисления сначала находят титр раствора перманганата по щавелевой кислоте и, умножая его на объем раствора перманганата, израсходованного на титрование навески, получают содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в навеске, после чего вычисляют ее процентное содержание.

§ 7. Определение Fe^{++} в закисных соединениях железа

Реакция окисления Fe^{++} -иона перманганатом. Соединения железа (II) легко окисляются перманганатом в кислой среде:



При окислении Fe⁺⁺-ионы переходят в Fe⁺⁺⁺-ионы, теряя один электрон, поэтому эквивалент соединений железа(II) в окислительно-восстановительных процессах равен молекулярному весу соединения, деленному на число атомов железа, входящих в его молекулу. Таким образом, эквивалент FeSO₄ или FeCl₂ равняется $M : 1 = M$, а эквивалент Fe₂(SO₄)₃ или Fe₂O₃ равен $M : 2$.

Нормальный потенциал системы Fe⁺⁺⁺/Fe⁺⁺ равен +0,77 В, а потенциал системы MnO₄⁻/Mn⁺⁺ равен +1,52 В, откуда разность потенциалов: $1,52 - 0,77 = 0,75$ В.

Реакция протекает в кислой среде без нагревания.

Окисление Fe⁺⁺-ионов кислородом воздуха. Ионы Fe⁺⁺ легко окисляются даже кислородом воздуха, поэтому оксидиметрические определения железа часто сопровождаются большими ошибками.

Для предупреждения этого явления точные определения ионов железа(II) следует вести в токе двуокиси углерода или азота. Можно также в титровальную колбу помещать кусочки не содержащего восстановителей кальцита или мрамора. Выделяющаяся из них под действием кислоты двуокись углерода вытесняет из колбы воздух и надежно защищает раствор от окисления.

Определение Fe⁺⁺ в сульфатах

Определение ионов железа(II) в растворе соли Мора FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O, или (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, проводится аналогично определению оксалата.

Изменение цвета в момент окончания титрования происходит не от бесцветного к бледно-розовому, как при титровании оксалата, а от светло-зеленого (цвет раствора соли железа(II) к золотисто-розовому (смесь цветов оранжево-желтого раствора соли железа III и бледно-розового — небольшого избытка перманганата).

Определяемый раствор не должен долго соприкасаться с воздухом во избежание частичного окисления Fe⁺⁺-ионов кислородом, поэтому титровать нужно быстро.

Переход окраски более отчетлив, если титровать в присутствии фосфорной кислоты, связывающей образующиеся Fe⁺⁺⁺-ионы в бесцветный комплекс, смещающий равновесие реакции вправо.

Выполнение определения. При определении железа (II) в солях сначала рассчитывают навеску, которая зависит от емкости мерной колбы (в случае применения метода пипетирования) и от концентрации рабочего раствора перманганата.

Взятую навеску сульфата железа(II) сыпают через воронку с широкой трубкой в мерную колбу и заливают 1 н. раствором серной кислоты до $\frac{3}{4}$ объема колбы. В дистиллированной воде сульфат железа(II) растворяется плохо, образуя осадок основной соли. Полученный раствор взбалтывают, дают ему охладиться, после чего добавляют воду до метки и тщательно перемешивают.

Титрование и расчет ведут обычным порядком.

Расчет результата определения. Предположим, навеска 7,8500 г образца соли Мора растворена в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 25 мл этого раствора расходуется 19,04 мл рабочего раствора KMnO_4 , титр которого 0,001616 г/мл. Определить процентное содержание железа в образце.

Для определения применен способ пипетирования, поэтому расчет ведут исходя из нормальностей растворов и их объемов.

Для вычисления процентного содержания железа в образце сначала пересчитывают T_{KMnO_4} на нормальность:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{T_{\text{KMnO}_4} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4}} = \frac{0,001616 \cdot 1000}{31,608}$$

Затем определяют нормальность анализируемого раствора (по железу):

$$\frac{N_{\text{KMnO}_4}}{N_{\text{Fe}^{++}}} = \frac{V_{\text{Fe}^{++}}}{V_{\text{KMnO}_4}} \quad N_{\text{Fe}^{++}} = \frac{0,001616 \cdot 1000 \cdot 19,04}{31,61 \cdot 25}$$

В 1 л раствора содержится Fe^{++} :

$$m_1 = N_{\text{Fe}^{++}} \mathcal{E}_{\text{Fe}^{++}} = \frac{0,001616 \cdot 1000 \cdot 19,04 \cdot 55,85}{31,61 \cdot 25}$$

а во взятой навеске образца (содержащейся в 500 мл раствора):

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot 500}{1000}$$

Отсюда процентное содержание железа (x) в образце:

$$\begin{aligned} x &= \frac{m_2 \cdot 100}{7,8500} = \frac{0,001616 \cdot 1000 \cdot 19,04 \cdot 55,85 \cdot 500 \cdot 100}{31,61 \cdot 25 \cdot 1000 \cdot 7,8500} = \\ &= \frac{0,1616 \cdot 19,04 \cdot 55,85 \cdot 20}{31,61 \cdot 7,8500} = 13,85 \end{aligned}$$

Если бы концентрация KMnO_4 была выражена через нормальность, то первое действие было бы излишним.

§ 8. Определение Fe^{+++} в окисных соединениях железа

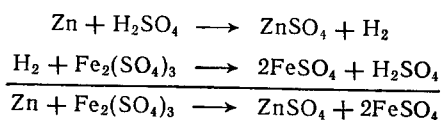
Непосредственно титровать раствором перманганата можно только растворы солей железа (II). В практической работе очень часто требуется определить железо именно в окисных соединениях, где оно трехвалентно. Например, при анализе сплавов, железных руд, минералов после растворения навески образцов в кислотах иногда получают раствор, содержащий трехвалентное железо или одновременно трех- и двухвалентное. В первом случае раствор не

титруется раствором перманганата, а во втором — оттитровываются только ионы железа (II). Поэтому для анализа таких растворов необходимо предварительно перевести железо из трехвалентного в двухвалентное, т. е. восстановить его, и только после восстановления титровать раствором перманганата. Тогда определяют содержание всего железа, или, как принято говорить, «общее содержание железа».

Выразив в процентах результаты определений до и после восстановления и вычтя из второго результата первый, можно вычислить содержание железа (III) в смеси.

Следовательно, есть возможность определить содержание в растворе как всего железа, так и двух- и трехвалентного железа отдельно.

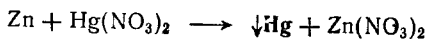
Восстановление Fe⁺⁺⁺-ионов цинком. Для восстановления Fe⁺⁺⁺-ионов в Fe⁺⁺-ионы применяют цинк или алюминий в сернокислой среде. Для этого собирают прибор, состоящий из круглодонной колбы, снабженной пробкой. Сквозь пробку проходит изогнутая стеклянная трубка, опущенная в стакан с насыщенным раствором бикарбоната натрия NaHCO₃. В колбу помещают анализируемый раствор, сильно подкисленный серной кислотой, и 15—20 г химически чистого цинка или алюминия. При восстановлении протекают следующие реакции:



Выделяющийся водород удаляется из колбы через трубку. Нагревание ускоряет реакцию и ведет к лучшему перемешиванию раствора. Восстановление продолжают до полного обесцвечивания раствора. После прекращения нагревания в колбе создается вакуум и в нее засасывается из стакана немного раствора NaHCO₃. Бикарбонат, реагируя с H₂SO₄, выделяет CO₂, которая заполняет колбу и защищает раствор от окисления кислородом воздуха.

Раствор, полученный после восстановления Fe⁺⁺⁺-ионов, можно или оттитровать весь (т. е. титровать по методу отдельных навесок) или перелить в мерную колбу, разбавить до метки, перемешать и титровать аликвотные части, взятые пипеткой в титровальные колбы (т. е. титровать по методу пипетирования). Следует отметить, что первый способ дает лучшие результаты.

Восстановление Fe⁺⁺⁺-ионов амальгамированным цинком. Цинк довольно быстро растворяется в кислоте, и часто восстановление не успевает пройти полностью. Поэтому цинковые стружки амальгируют, смачивая их раствором какой-либо соли ртути. При этом ртуть легко выделяется на поверхности цинка:



покрывая его слоем амальгамы. Иногда употребляют также жидкую амальгаму цинка или кадмия.

Восстановление амальгамированными металлами обычно ведут в приборе (рис. 67), называемом редуктором Джонса и представляющем собой стеклянную трубку диаметром 30—40 мм и длиной около 400 мм с краном в нижней части и расширением в верхней. Редуктор заполняют до расширения, на высоту около 300 мм, амальгамированным цинком. Нижний конец трубки вставляют в отверстие пробирки, закрывающей колбу Бунзена, соединенную с водоструйным насосом. Редуктор сначала промывают раствором кислоты, после чего вливают в него восстанавливаемый раствор.

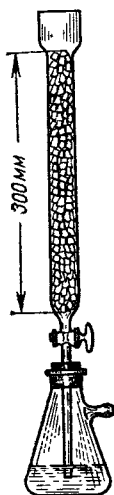
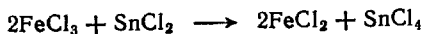


Рис. 67. Прибор для восстановления железа амальгамированными металлами (редуктор Джонса).

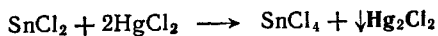
После окончания восстановления Fe^{+++} до Fe^{++} кран редуктора открывают, включают насос и отсасывают анализируемый раствор в колбу. Редуктор 2—3 раза промывают раствором кислоты, а затем водой, собирая промывные воды в ту же колбу.

Восстановленный раствор немедленно должен быть оттитрован раствором перманганата.

При перманганометрическом определении железа по Циммерману — Рейнгардту восстановление ведут хлоридом олова (II):



после чего избыток SnCl_2 окисляют солью ртути(II):



Восстановленный раствор титруют в присутствии смеси Рейнгардта, состоящей из раствора трех веществ — серной и фосфорной кислот и сульфата марганца (II).

Сульфат марганца здесь необходим для защиты Cl^- -иона от окисления перманганатом (что происходит в присутствии ионов железа), а фосфорная кислота играет роль комплексообразующего вещества, связывающего Fe^{+++} -ионы в бесцветный комплекс.

Определение общего содержания железа

Выполнение определения. Навеску испытуемого вещества (расчитанную таким образом, чтобы на ее титрование расходовалось 20—25 мл раствора перманганата) растворяют в воде или в соляной кислоте.

Растворение ведут в конической колбе емкостью 250—300 мл при умеренном нагревании на песочной бане. В случае применения

в качестве растворителя хлористоводородной кислоты эту операцию проводят под тягой. Во избежание быстрого выпаривания раствора и возможного его разбрызгивания в горло колбы вставляют небольшую воронку, накрытую часовым стеклом.

При растворении проб минерального сырья (железные руды) при этой операции на дне колбы часто остается нерастворимый темно-серый осадок. Для его растворения добавляют небольшое количество окислителя — азотной кислоты (плотность 1,40 г/см³), которую вносят по каплям, или сухого КСlO₃.

Растворение ведут до полного удаления свободного хлора, в чем убеждаются, внося в выделяющиеся пары иодкрахмальную бумагу, которая не должна синеть.

После растворения навески приступают к восстановлению железа одним из указанных методов. Восстановленный раствор количественно переводят в большую коническую колбу, сильно разбавляют водой (до 350—400 мл) и титруют раствором перманганата до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

§ 9. Перманганометрическое определение окислителей

Метод титрования перманганатом может быть применен при определении не только восстановителей, но и окислителей. В этих случаях используют особый прием, широко применяемый в объемном анализе и называемый методом *обратного титрования* или *«титрования по остатку»*.

Сущность этого приема заключается в следующем. Определенное количество анализируемого окислителя обрабатывают избыточным количеством восстановителя. При этом часть восстановителя вступает в реакцию с окислителем, полностью восстанавливая его, а другая, избыточная часть остается в растворе без изменения. Оттитровав перманганатом избыток восстановителя и вычтя найденное его количество из всего взятого, находят, сколько восстановителя вступило в реакцию с определяемым окислителем и сколько граммов последнего содержалось в образце.

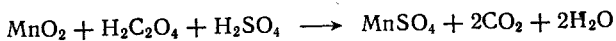
Например, некоторое количество определяемого окислителя обработано b граммами восстановителя. При титровании перманганатом оттитровано c граммов восстановителя. Следовательно $(b - c)$ граммов восстановителя вступили в реакцию с определяемым окислителем. Количество последнего вычисляют из соотношения:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{восст}} - \mathcal{E}_{\text{окисл}} \\ (b - c) - x \end{aligned}$$

Определение MnO_2 в пиролюзите

В качестве примера перманганометрического определения окислителей рассмотрим определение MnO_2 в техническом пиролюзите. Технический обогащенный пиролюзит представляет собой тяжелый черный порошок, содержащий 90—95% MnO_2 . Двоокись марганца является сильным окислителем. Нормальный потенциал системы Mn^{++++}/Mn^{++} равняется +1,28 В.

В качестве восстановителя при этом определении удобнее всего использовать оксалаты. Окисление образовавшейся щавелевой кислоты двуокисью марганца протекает по уравнению:



Определение может быть выполнено тремя способами.

Первый способ

Навески анализируемого образца пиролюзита и рассчитанного количества оксалата нагревают в растворе H_2SO_4 . Оставшийся избыток восстановителя оттитровывают перманганатом.

Выполнение определения. На тарированном часовом стекле на техно-химических весах взвешивают 0,3—0,5 г анализируемого образца пиролюзита. Затем взвешивают стекло с навеской на аналитических весах. Навеску высыпают через воронку в приготовленную коническую колбу емкостью 500 мл и взвешивают стекло. В таком же порядке берут по разности навеску какого-либо оксалата (лучше — оксалата натрия) вычисленной величины и вводят в ту же колбу. Не вынимая из колбы воронку, тщательно обмывают ее 100 мл 2 н. H_2SO_4 и накрывают часовым стеклом (см. рис. 5). Раствор нагревают до полного растворения навески, не допуская закипания, так как при кипячении щавелевая кислота частично разлагается.

Затем споласкивают из промывалки стекло и воронку, наливают в колбу 100 мл дистиллированной воды и титруют рабочим раствором перманганата, так же, как и при определении оксалата (стр. 135).

Перетитрование в данном определении недопустимо, поэтому перед титрованием в колбу полезно поместить шариковую пипетку (см. рис. 43б, в).

В том случае, если раствор будет перетитрован, дополнительно вводят в колбу небольшую навеску оксалата и после обесцвечивания раствора (при перемешивании) дотитровывают, не заполняя снова бюретку. При расчете обе навески суммируют.

Точность результата анализа в этом случае понижается.

Пример 1. Навеска образца пиролюзита массой 0,3890 г обработана кислым раствором оксалата аммония, содержащим 0,8940 г

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На титрование избытка оксалата израсходовано 78,62 мл рабочего раствора перманганата с поправкой $K = 1,0672$ к 0,05 н.

Определить содержание MnO_2 в образце.

Титр KMnO_4 равен:

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{1,0672 \cdot 0,05 \cdot 31,608}{1000}$$

На титрование израсходовано $m = T_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}$ граммов KMnO_4 . Этим количеством перманганата оттитровано оксалата:

$$\begin{aligned} \vartheta_{\text{KMnO}_4} - \vartheta_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} \\ 31,608 - 71,058 \end{aligned}$$

$$m - x_1$$

$$x_1 = \frac{1,0672 \cdot 0,05 \cdot 31,608 \cdot 78,62 \cdot 71,06}{1000 \cdot 31,608} = 0,2982 \text{ г}$$

Эту часть задачи можно решить проще, если сразу вычислить, сколько граммов $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответствует 78,62 мл раствора перманганата данной концентрации:

$$x_1 = \frac{1,0672 \cdot 0,05 \cdot 71,06 \cdot 78,62}{1000} = 0,2982 \text{ г}$$

Определив теперь, сколько граммов $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вступило в реакцию с MnO_2

$$0,8940 - 0,2982 = 0,5958 \text{ г}$$

узнаем, какому количеству MnO_2 эквивалентны 0,5958 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (т. е. сколько граммов MnO_2 содержалось в навеске):

$$\begin{aligned} \vartheta_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} - \vartheta_{\text{MnO}_2} \\ 71,06 - 43,47 \\ 0,5958 - x_2 \\ x_2 = \frac{0,5958 \cdot 43,47}{71,06} \end{aligned}$$

Процентное содержание MnO_2 (x) в образце составит:

$$x = \frac{x_2 \cdot 100}{m} = \frac{0,5958 \cdot 43,47 \cdot 100}{71,06 \cdot 0,3890} = 93,71$$

Второй способ

Второй способ проведения анализа отличается от первого только тем, что введение точно взвешенной навески оксалата заменяют введением определенного объема его раствора точно известной концентрации. Выполнение анализа в этом случае несколько ускоряется, но точность немного понижается.

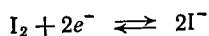
Третий способ

Определение методом пипетирования. Описанные способы, определения можно видоизменить, выполнив их по методу пипетирования. В этом случае навеску пиросульфата обрабатывают при нагревании в конической колбе определенным количеством раствора оксалата в кислой среде. По окончании растворения навески все содержимое колбы, в которой шло растворение, количественно переводят в мерную колбу, несколько раз ополаскивая первую колбу водой. Затем раствор в мерной колбе доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают, пипеткой отбирают определенный объем в три титровальные колбы и титруют раствором перманганата с соблюдением условий, обычных при титровании оксалатов.

В. ИОДОМЕТРИЯ

§ 10. Основные реакции метода иодометрии

Кроме перманганата, в качестве окислителя в оксидиметрическом методе объемного анализа широко применяют иод:



Из этого уравнения видно, что каждый атом иода присоединяет один электрон и, следовательно, эквивалент иода равен его атомному весу — 126,90.

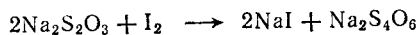
Нормальный потенциал системы $I_2/2I^-$ много ниже потенциала системы MnO_4/Mn^{++} и составляет только +0,53 В, вследствие чего иод окисляет гораздо меньшее число восстановителей по сравнению с перманганатом (в кислой среде).

Приведенная реакция обратима, и направление ее определяется условиями, в которых она протекает. Элементный иод проявляет окислительные свойства в средах, близких к нейтральной. Наоборот, в кислой среде большинство окислителей окисляет I^- -ион до иода.

В кислых растворах, особенно под воздействием света, иодиды окисляются даже кислородом воздуха, что часто является причиной значительных ошибок.

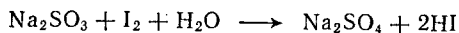
Необходимо отметить, что в соответствующих условиях как I^- -ионы, так и иод могут быть окислены до более высоких степеней окисления. Так, в щелочной среде иод легко самоокисляется до IO_3^- .

Окисление иодом тиосульфата. В иодометрии наибольшее значение имеет реакция взаимодействия иода с тиосульфатом, протекающая по уравнению



Продуктом реакции является тетраионат натрия $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ — натриевая соль тетраионовой кислоты. При этой реакции на один атом иода, приобретающий один электрон, приходится одна молекула тиосульфата, т. е. грамм-эквивалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равняется его мольному весу 248,18.

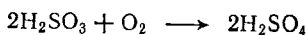
Окисление иодом сульфита. Окисление иодом сульфита идет по уравнению:



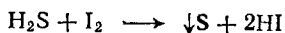
Реакция протекает количественно, но не моментально. Вследствие этого лучшие результаты дает прием обратного титрования, когда сульфит обрабатывают избытком рабочего раствора иода, а последний через некоторое время оттитровывают раствором тиосульфата.

При действии иода SO_3^{--} -ионы окисляются до SO_4^{--} -ионов, что связано с отдачей двух электронов, поэтому эквивалент сульфита равен $M:2$. Грамм-эквивалент безводного сульфита натрия равен $126,04 : 2 = 63,02$, а для кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет $252,15 : 2 = 126,08$.

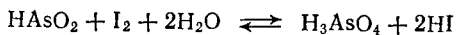
Прямое титрование сульфитов раствором иода обычно дает уменьшенные результаты, так как во время титрования часть сульфита окисляется кислородом воздуха:



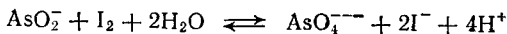
Окисление иодом сероводорода. При действии иода на сероводород и сульфиды S^{--} -ион отдает два электрона атомам иода, в результате чего выделяется сера:



Окисление иодом арсенита. Большое практическое значение имеет реакция окисления иодом арсенита — иона мышьяка (III), легко окисляющегося иодом до арсената — ион мышьяка (V):



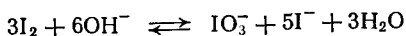
или



Все соединения мышьяка очень ядовиты и работа с ними требует большой осторожности.

Влияние реакции среды на полноту окисления AsO_2^- -ионов. Из приведенного уравнения реакции окисления арсенита видно, что в результате ее протекания накапливаются ионы водорода, вследствие чего реакция не доходит до конца. Для того чтобы взаимодействие между арсенитом и иодом прошло полностью, необходимо нейтрализовать накапливающуюся в растворе кислоту.

Однако для этой цели нельзя применять сильную щелочь, так как в сильно щелочной среде иод будет не только окислять арсенит, но и самоокисляться:

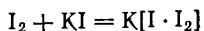


Эта побочная реакция мешает определить, сколько иода израсходовано на взаимодействие с арсенитом. Поэтому титрование арсенита следует проводить только в *очень слабощелочной среде*. Для нейтрализации свободной кислоты применяют бикарбонат натрия, в растворе которого концентрация OH^- -ионов настолько мала, что самоокисление иода не происходит, а реакция окисления арсенита протекает до конца.

Индикатор в иодометрии. Титрование обычно ведут в присутствии раствора крахмала, который иодом окрашивается в темно-синий цвет. Вследствие применения крахмала момент окончания титрования удастся определить весьма точно.

§ 11. Приготовление рабочего раствора иода

Иод малорастворим в воде (насыщенный раствор содержит ~0,03% иода). Такая концентрация недостаточна для большинства определений, поэтому для приготовления рабочего раствора пользуются хорошей растворимостью иода в концентрированных растворах KI , сопровождающейся образованием комплексного соединения:



Комплексный ион $[\text{I} \cdot \text{I}_2]^-$ или $[\text{I}_3]^-$, имея большую константу устойчивости, легко диссоциирует на I^- -ионы и I_2 и в растворах ведет себя так же, как I_2 . Для того чтобы иод хорошо растворялся, раствор KI должен быть в концентрации не ниже 10%.

Приготовление чистого препарата иода. Иод, употребляемый для приготовления рабочего раствора, не должен содержать значительных количеств примесей, из которых наиболее чистыми являются соединения его с другими галогенами: ICl , IBr , ICl_3 . Все они представляют собой твердые вещества различной устойчивости, выделяющие хлор или бром и поэтому имеющие иные эквиваленты, чем иод. Кроме того, продажные препараты иода всегда содержат значительные количества хлора. Все это делает необходимой очистку продажных препаратов иода возгонкой.

Все работы с иодом следует выполнять очень осторожно, так как рассыпанные кристаллы иода уже при комнатной температуре очень легко возгоняются, а пары иода отравляют воздух лаборатории и вызывают коррозию металлических частей приборов. От паров иода следует особенно оберегать весы. Поэтому все операции, связанные с пересыпанием иода, его возгонкой и т. п., нужно про-

водить только в вытяжном шкафу. Вносить иод в весовую комнату в открытых сосудах нельзя.

Перед очисткой иода вычисляют, какое количество возогнанного иода необходимо получить. Обычно для учебных работ требуется 250 мл 0,05 или 0,1 н. раствора.

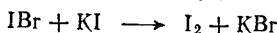
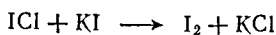
Отсюда определяют навеску (для 0,05 н. раствора):

$$m = \frac{127 \cdot 0,05 \cdot 250}{1000} \approx 1,6 \text{ г}$$

При работе всегда происходят потери, поэтому навеска неочищенного иода должна быть процентов на 50 больше рассчитанной, т. е. в данном случае около 2,5 г.

Для того чтобы взвесить требуемое количество иода, сначала на техно-химических весах тарируют пустую пробирку с подогнанной пробкой. В пробирку, в вытяжном шкафу, осторожно насыпают немного иода из реактивной банки, пробирку обтирают ватой как снаружи, так и внутри — около отверстия, закрывают пробкой и взвешивают на техно-химических весах с точностью $\pm 0,2$ — $0,3$ г. Затем взвешивают на часовом стекле около 0,5 г KI и около 2 г прокаленной CaO.

Иодид калия в данном случае служит для выделения иода из его соединений с бромом и хлором:



Прокаленную CaO вводят для поглощения влаги. Навески всех трех веществ высыпают в яшмовую или агатовую ступку (фарфоровые ступки для этой цели неудобны, так как на их шероховатых стенках остается много иода), быстро растирают пестиком и высыпают в коническую колбу из жаростойкого стекла с плотно подогнанной корковой пробкой, сквозь которую внутрь колбы проходит обычная пробирка (рис. 68).

В пробирку прибора для возгонки наливают холодную воду, закрывают пробкой так, чтобы пробирка не доставала до дна колбы сантиметра на два, и нагревают дно и стенки колбы в пламени горелки. Во время нагревания колбу нужно быстро вращать, не вынимая из пламени, так чтобы одновременно одинаково прогревались все части стенок и дна ее, в противном случае колба лопнет. Нагревание продолжают до тех пор, пока все пространство внутри колбы не заполнится темно-фиолетовыми парами иода. Тогда прибор ставят в вытяжном шкафу на асбестированную сетку и дают ему остыть.

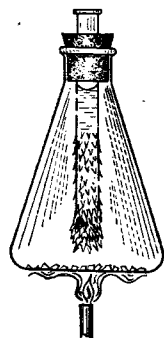


Рис. 68. Прибор для возгонки иода.

В это время взвешивают сначала на техно-химических, а затем на аналитических весах высушенный и охлажденный бюкс, переносят его в вытяжной шкаф, осторожно (чтобы не стряхнуть осевших кристаллов иода) вынимают из прибора пробирку и стряхивают в бюкс весь осевший на ней иод. Бюкс закрывают крышкой и снова взвешивают на аналитических весах. Если масса иода окажется недостаточной, прибор нагревают еще раз (не добавляя иода) и снова стряхивают с пробирки иод в тот же бюкс. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не будет получено достаточное количество возогнанного иода.

При выполнении этой части работы нужно особенно внимательно следить за тем, чтобы кристаллы иода не попали на наружную поверхность бюкса. Кристаллики иода, оказавшиеся на наружной поверхности бюкса, следует снять плотно свернутым ватным тампоном.

Приготовление рабочего раствора. Для приготовления рабочего раствора иода подготавливают чистую мерную колбу, воронку и стакан для раствора иодида калия.

В стакан помещают взвешенное на техно-химических весах (на часовом стекле) количество KI , в 3—4 раза большее навески возогнанного иода. Если навеска иода составляла около 1,5 г, то KI потребуется взять около 5—6 г. Так как раствор KI должен иметь концентрацию 10—15%, в стакан наливают около 50 мл дистиллированной воды, в которой иодид быстро растворяется.

Затем открывают бюкс, наливают в него больше половины приготовленного раствора KI и быстро закрывают крышкой. Перемешивая раствор осторожными кругообразными движениями бюкса (чтобы не смочить крышку), добиваются полного растворения иода. Если на дне будут обнаружены черные частицы иода, кругообразными движениями бюкса собирают их в центре, сюда же насыпают около 0,5 г KI и некоторое время не перемешивают раствор. Тогда вокруг нерастворившихся кристалликов иода создается зона раствора KI высокой концентрации, в котором они быстро растворятся. Затем приступают к переведению полученного раствора в мерную колбу, что необходимо выполнить быстро и аккуратно.

Чистую мерную колбу со вставленной в ее горло воронкой ставят перед собой на стол, открывают бюкс и по короткой стеклянной палочке сливают его содержимое в воронку. Положив стеклянную палочку в бюкс, споласкивают их несколько раз над воронкой сначала оставшимся в стакане раствором KI , а затем водой. После этого содержимое колбы перемешивают и объем раствора доводят до метки.

Титр раствора рассчитывают обычным способом путем деления навески иода на емкость колбы и, если требуется, по титру находят нормальность и поправку.

Устойчивость титра раствора иода. Полученный раствор иода сохраняется в течение длительного времени без изменения концентрации, если его не оставлять открытым и защищать от действия света. Хранят раствор иода в колбе с притертой пробкой.

Рабочий раствор иода при концентрации не выше 0,1 н. и содержании KI не менее 4% весьма устойчив. При более высоких концентрациях, вследствие летучести иода, титр раствора может значительно изменяться.

Рабочий раствор иода иногда готовят сначала приблизительно требуемой нормальности, а затем уже устанавливают титр по установленному раствору тиосульфата, но этот способ менее точен, так как требует нескольких измерений, каждое из которых имеет какую-то погрешность.

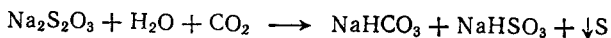
Применение рабочего раствора иода. Рабочий раствор иода довольно редко употребляют для прямого титрования растворов. В большинстве же случаев иодометрические определения проводят приемом *обратного титрования*. К точно измеренному объему раствора восстановителя прибавляют рабочий раствор иода, а затем избыток последнего оттитровывают рабочим раствором тиосульфата.

По разности результатов двух титрований (после приведения растворов к одинаковой концентрации) рассчитывают количество восстановителя, содержащегося в анализируемом растворе.

§ 12. Приготовление рабочего раствора тиосульфата

Кристаллическому тиосульфату натрия соответствует формула $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Состав даже чистого препарата тиосульфата практически этой формуле не соответствует, поэтому сначала готовят приблизительно 0,1 н. раствор, а затем уже точно устанавливают его концентрацию.

Изменение титра раствора тиосульфата натрия. При приготовлении раствора тиосульфата натрия нужно принимать во внимание, что при взаимодействии растворенного тиосульфата с двуокисью углерода воздуха происходит его частичное разложение:

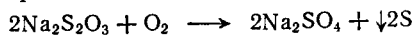


Вследствие выделения серы раствор сначала мутнеет, а затем на дне сосуда собирается белый осадок.

Из приведенного уравнения видно, что при разложении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ получается NaHSO_3 . Эквивалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равен его молекулярному весу, а эквивалент NaHSO_3 равен половине его молекулярного веса, так как NaHSO_3 , теряя два электрона, далее окисляется до NaHSO_4 . Таким образом, разложение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ под действием CO_2 приводит к уменьшению нормальности раствора, а к ее

увеличению. Равновесие этой реакции можно сместить влево, прибавляя к раствору тиосульфата карбонат натрия.

Тиосульфат натрия окисляется также кислородом воздуха:



Поэтому раствор тиосульфата следует защищать от действия воздуха и для растворения его применять прокипяченную дистиллированную воду.

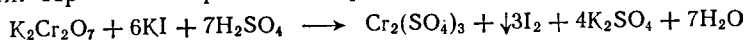
Особенно большое влияние на процесс разложения тиосульфата оказывают микроорганизмы, которые, попадая в раствор, вызывают очень быстрое изменение его титра. Поэтому для сохранения постоянства титра необходимо защищать раствор от действия воздуха.

Приготовление раствора тиосульфата натрия. Для приготовления 0,1 н. раствора тиосульфата натрия берут на большом часовом стекле или в стакане на техно-химических весах навеску тиосульфата из расчета 0,1 г-экв на 1 л раствора. Навеску сыпают через воронку для порошков в чисто вымытую склянку и заливают свежеперегнанной или прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой.

Установка титра раствора тиосульфата натрия. Установку титра раствора тиосульфата можно проводить различными способами. Например, в качестве исходного вещества можно взять иод и установить титр раствора тиосульфата по раствору иода в иодиде калия. В этом случае порядок титрования значения не имеет — можно титровать определенный объем раствора тиосульфата, или наоборот. Обычно титр раствора тиосульфата устанавливают по бихромату калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Бихромат, являясь сильным окислителем ($E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}/2\text{Cr}^{+++}} = +1,36\text{В}$), окисляет тиосульфат. Однако, поскольку взаимодействие между этими веществами зависит от ряда различных условий, оно не может быть выражено одним определенным химическим уравнением. Поэтому непосредственно титровать тиосульфат бихроматом нельзя.

В данном случае применяют объемно-аналитический прием, носящий название *титрования методом замещения*. Этот прием заключается в следующем. Определенную навеску (или определенный объем раствора известной концентрации) бихромата обрабатывают в кислой среде произвольным, но обязательно избыточным количеством иодида калия, окисляющегося с выделением эквивалентного количества иода, который оттитровывают тиосульфатом натрия. При этом происходит реакция, выражаемая уравнением:



Из приведенного уравнения можно найти значение грамм-эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Валентность хрома изменяется при этой реакции

от шести до трех, значит, каждый его атом приобретает 3 электрона. Но в молекуле бихромата содержится 2 атома хрома и превращение $K_2Cr_2O_7$ в $Cr_2(SO_4)_3$ связано с приобретением 6 электронов. Отсюда эквивалент бихромата калия равен:

$$\frac{M}{6} = \frac{294,19}{6} = 49,03$$

Каждый эквивалент бихромата при взаимодействии с иодидом калия выделяет один эквивалент иода, на титрование которого расходуется один эквивалент тиосульфата. Таким образом, в конечном счете эквивалент бихромата соответствует эквиваленту тиосульфата.

При этом определении вместо бихромата в реакцию с тиосульфатом вступает легко титрующийся иод, откуда и метод получил название «титрование методом замещения».

Бихромат калия является прекрасным исходным веществом для установки титра растворов тиосульфата, так как он хорошо перекристаллизуется из водного раствора и образует кристаллы без кристаллизационной воды, т. е. обладает постоянным составом. Бихромат весьма устойчив и не разлагается при нагревании до очень высоких температур. Поэтому после перекристаллизации его можно высушивать в сушильном шкафу при 150—200 °С, не опасаясь изменения состава его. Единственным недостатком бихромата как исходного вещества для установки титра является малый грамм-эквивалент.

Наилучшие результаты при установке титра раствора тиосульфата по бихромату получаются при работе методом отдельных навесок.

Расчет навески. Размер навески устанавливают так, чтобы на титрование выделенного ею иода расходовалось около 25 мл раствора тиосульфата. При этом исходят из того, что $Э_{K_2Cr_2O_7}$ выделяет $Э_{I_2}$, а $Э_{I_2}$ соответствует $Э_{Na_2S_2O_3}$, т. е. $Э_{K_2Cr_2O_7}$ соответствует $Э_{Na_2S_2O_3}$. Поэтому в навеске должно содержаться столько граммов $K_2Cr_2O_7$, сколько его содержится в 25 мл раствора бихромата той же нормальности, которую имеет устанавливаемый раствор тиосульфата.

Техника установки титра. Установку титра тиосульфата проводят в такой последовательности.

1. В тарированную на техно-химических весах «собачку» (или маленькую пробирку) берут достаточное для четырех навесок количество бихромата. Бихромат удобно насыпать в «собачку» через маленькую воронку с широкой тонкостенной трубкой. Для удобства разделения навески на четыре части на внешней стенке «собачки» по высоте, занимаемой бихроматом, ставят тушью на примерно равных расстояниях друг от друга три маленькие точки.

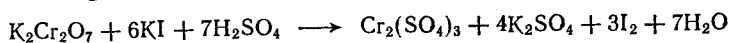
2. «Собачку» с навеской взвешивают на аналитических весах и насыпают по $\frac{1}{4}$ части бихромата в три приготовленные пронумерованные колбы емкостью не менее 250 мл, взвешивая «собачку» после каждого отсыпания. Последнюю четвертую часть навески оставляют в «собачке» на случай, если данные, полученные при титровании трех навесок, не дадут сходящихся результатов. Все результаты взвешиваний тотчас же записывают в лабораторный журнал.

3. Во все три колбы сразу наливают по 10—15 мл дистиллированной воды.

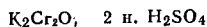
4. Отвешивают на техно-химических весах иодид калия в количестве, равном учетверенной массе бихромата, находящегося во всех трех колбах.

5. Подготавливают к титрованию бюретку, споласкивают ее 2—3 раза устанавливаемым раствором тиосульфата и заполняют им эту бюретку.

6. В колбу с наименьшей навеской насыпают приблизительно $\frac{1}{3}$ часть взвешенного иодида калия и приливают пятикратный, по сравнению с рассчитанным, объем 2 н. раствора серной кислоты. Объем H_2SO_4 находят согласно уравнению



из которого видно, что на 1 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ требуется 7 моль H_2SO_4 или 7000 мл 1 М (т. е. 2 н.) раствора H_2SO_4 :



300 г — 7000 мл

навеска — x >

Если взята навеска около 0,1 г, то

$$x = \frac{0,1 \cdot 7000}{300} = \frac{7}{3} \approx 2,3 \text{ мл}$$

Практически возьмем $2,3 \cdot 5 = 12$ мл 2 н. раствора H_2SO_4 , так как концентрация кислоты не должна быть меньше 0,2 н.

Колбу с навеской $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, обработанной KI и H_2SO_4 , покрывают стеклом, чтобы предупредить улетучивание иода (лучшие результаты получаются при использовании колб с притертыми пробками), и выдерживают в темном месте (в шкафу для хранения посуды) в течение 10 мин, так как реакция между бихроматом и иодидом калия протекает не моментально. Течение этой реакции на свету сопровождается выделением некоторого дополнительного количества иода в результате окисления KI кислородом воздуха, чего не происходит в темноте.

7. Устанавливают уровень раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в бюретке на нуль, вынимают колбу с раствором из шкафчика и, убедившись, что весь иод растворился (см. стр. 148), приливают к раствору иода около

100 мл воды и начинают титрование. По мере титрования раствор постепенно светлеет; когда он станет светло-желтым, в колбу наливают 2—3 мл раствора крахмала, отчего содержащее ее принимает темно-синюю окраску, и дотитровывают, перемешивая раствор после прибавления каждой капли тиосульфата, до исчезновения синей окраски.

Как видно из уравнения (см. стр. 152), наряду с бесцветными продуктами реакции образуются Cr^{+++} -ионы, окрашивающие оттитрованный раствор в зеленый цвет. Поэтому в момент окончания титрования цвет раствора изменяется не от синего к бесцветному, а от синего к светло-зеленому. Для того чтобы уменьшить интенсивность зеленой окраски и сделать изменение окраски более заметным, перед началом титрования раствор очень сильно разбавляют водой.

В конце титрования раствор тиосульфата следует приливать очень осторожно — по одной капле, все время перемешивая титруемый раствор.

Иногда оттитрованный раствор при стоянии вновь приобретает синюю окраску, что происходит вследствие выделения иода из KI под влиянием кислорода воздуха. Этому процессу способствует слишком большой избыток кислоты и иодида калия. Вообще большой избыток KI приводит к завышенным результатам, и его следует избегать.

Значительно искажает результаты титрования также применение не свежеприготовленного индикатора — раствора крахмала.

Иод и иодид калия являются дорогими веществами, поэтому все растворы после титрования надо собирать в специальные бутылки (для последующей регенерации)

§ 13. Иодометрическое определение восстановителей способом прямого титрования

Определение тиосульфата

В качестве примера прямого титрования рабочим раствором иода рассмотрим определение тиосульфата.

Навеску образца, точная масса которой определена (по разности) на аналитических весах, растворяют в воде в мерной колбе емкостью 250—500 мл. Навеску предварительно рассчитывают так, чтобы раствор был приблизительно 0,1 н. Аликвотную часть раствора берут пипеткой в титровальную колбу, туда же добавляют 1—2 мл раствора крахмала и титруют приготовленным раствором иода до появления светло-синей окраски, не исчезающей при взбалтывании раствора в течение 1 мин.

Расчет ведут исходя из концентрации рабочего раствора иода и объемов растворов, участвовавших в титровании.

Пример. Навеска 6,8920 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворена в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 25 мл этого раствора затрачено 25,20 мл рабочего раствора иода, для которого $K = 1,1020$ к 0,05 н. Определить процентное содержание безводного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в образце.

Найдя нормальность раствора тиосульфата

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{1,1020 \cdot 0,05 \cdot 25,20}{25}$$

узнаем содержание тиосульфата в навеске (т. е. содержание в 500 мл раствора):

$$m_1 = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 158,11 \cdot 500}{1000}$$

После этого нетрудно вычислить процентное содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 (x)$ в навеске (m_2) образца:

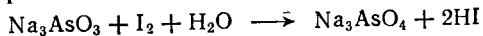
$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2} = \frac{1,1020 \cdot 0,05 \cdot 25,20 \cdot 158,11 \cdot 500 \cdot 100}{25 \cdot 1000 \cdot 6,8920} = 63,71$$

Таким образом, при расчете результатов анализа исходят из концентрации рабочего раствора и его объема, израсходованного на титрование аликвотной части раствора навески. Значение навески вводят только в последней стадии расчета для пересчета содержания определяемой составной части в проценты.

Определение арсенита

Определение соединений мышьяка вследствие крайней их ядовитости проводят при соблюдении всех правил техники безопасности.

Окисление арсенита иодом протекает согласно уравнению



Анализ арсенита выполняют аналогично определению тиосульфата, с той лишь разницей, что для нейтрализации образующейся кислоты перед титрованием добавляют бикарбонат.

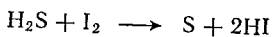
Навеску образца, содержащую примерно столько арсенита, сколько его содержится в 25 мл раствора той же нормальности, что и рабочий раствор иода, растворяют в 50 мл воды в конической колбе емкостью 250 мл. К полученному раствору добавляют 1 г бикарбоната натрия (NaHCO_3) и 1—2 мл крахмала, после чего титруют рабочим раствором иода до появления синей окраски раствора, не исчезающей при взбалтывании.

В случае анализа мышьяковистого ангидрида его образец растворяют не в воде, в которой он нерастворим, а в 1 н. растворе едкого натра и нейтрализуют кислотой до слабокислой реакции.

Определение сероводорода и сульфидов

Небольшие количества сероводорода определяют прямым титрованием раствора иода, например в водах минеральных источников. При больших концентрациях лучшие результаты дает способ обратного титрования.

Сероводород окисляется иодом согласно уравнению



При определении сульфидов в растворах малых концентраций рабочий раствор иода также готовят малой концентрации — около 0,01 н. или 0,05 н.

Ход определения такой же, как в предыдущих примерах. В титровальную колбу берут пипеткой (об отборе пипеткой летучих и ядовитых жидкостей см. стр. 102) определенный объем анализируемого раствора, содержащего небольшое количество H_2S , и титруют 0,01 н. раствором иода. Если рабочий раствор иода 0,1 н., то его разбавляют в 10 раз, пользуясь пипеткой и мерной колбой. Например, пипеткой берут 25 мл раствора иода и переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, после чего доливают ее водой до метки. После перемешивания наполняют бюретку приготовленным раствором и титруют, как обычно.

§ 14. Иодометрическое определение восстановителей способом обратного титрования

Для получения более надежных результатов определяемый восстановитель сначала обрабатывают определенным избыточным количеством раствора иода, а затем избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата.

Определение сульфита и сульфида

Если взяты приблизительно 0,1 н. растворы тиосульфата и иода, а определение ведется методом пипетирования, то предварительные расчеты в этом определении очень просты. Навеска образца сульфита должна быть такой, чтобы получился 0,1 н. раствор. Объем раствора иода должен быть в 2 раза больше объема титруемого раствора восстановителя. В этом случае приблизительно половина взятого объема раствора иода останется в избытке и на ее оттитровывание пойдет примерно равный объем раствора тиосульфата.

Для выполнения анализа точную навеску сульфита растворяют в мерной колбе, 25 мл этого раствора пипеткой отбирают в титровальную колбу и обрабатывают 50 мл раствора иода (взятого пипеткой емкостью 50 мл). Избыток иода оттитровывают раствором

тиосульфата до появления светло-желтой окраски раствора и, прибавив раствор крахмала, дотитровывают до обесцвечивания.

Точно так же проводится определение этим методом и других восстановителей (см. стр. 145).

§ 15. Иодометрическое определение окислителей

Иодометрическое определение окислителей может быть выполнено титрованием по методу замещения, так же как при установке титра тиосульфата по бихромату (стр. 150).

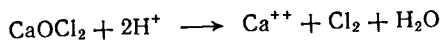
Навеску окислителя растворяют и обрабатывают в кислой среде избытком иодида калия. При этом окислитель выделяет строго эквивалентное количество иода, оттитровываемое рабочим раствором тиосульфата. Каждый эквивалент тиосульфата соответствует эквиваленту определяемого окислителя.

Иодометрические определения окислителей могут быть выполнены как методом пипетирования, так и методом отдельных навесок. Последний способ дает более надежные результаты.

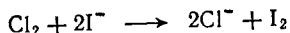
Определение «активного» хлора в белильной извести

Белильная известь, или технический гипохлорит кальция, содержит в своем составе гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и хлорид кальция CaCl_2 . Соответственно этому состав белильной извести может быть приближенно выражен формулой CaOCl_2 .

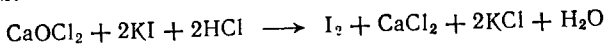
В кислой среде белильная известь выделяет свободный «активный» хлор



который при обработке белильной извести в кислой среде иодидом калия окисляет I^- -ионы:



Оба эти процесса могут быть выражены одним суммарным уравнением:



Выделяющееся количество иода эквивалентно содержащемуся в образце «активному» хлору.

Для определения «активного» хлора методом отдельных навесок сначала рассчитывают навеску образца, учитывая приблизительное содержание в нем хлора.

Выполнение определения. Навеску образца взвешивают сначала на техно-химических, а затем на аналитических весах в пробирке, плотно закрытой пробкой, и высыпают в коническую колбу

емкостью 100 мл. В колбу наливают 5 мл дистиллированной воды и навеску быстро растирают в кашицу стеклянной палочкой, сплюсненной на конце в виде маленького плоского пестика. Палочку тщательно споласкивают небольшим количеством воды, собирая воду в ту же колбу, и вынимают из колбы. Затем в колбу насыпают около 1,5 г иодида калия и наливают 15 мл 2 н. раствора HCl , после чего колбу закрывают часовым стеклом и ставят на 10 мин в темное место.

Через 10 мин колбу вынимают, выделившийся иод титруют раствором тиосульфата до светло-желтой окраски. Затем прибавляют 1—2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Расчет результата определения. Предположим, навеска 0,2607 г образца белильной извести растворена в воде и обработана иодидом калия в кислой среде. На титрование выделившегося иода израсходовано 25,95 мл рабочего раствора тиосульфата ($T = 0,02487$ г/мл). Сколько процентов активного хлора содержал образец?

Рассчитав, сколько граммов тиосульфата израсходовано на титрование

$$m_1 = VT = 25,95 \cdot 0,02487$$

узнаем, скольким граммам хлора эквивалентны m_1 граммов тиосульфата:

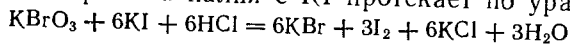
$$x = \frac{m_1 \vartheta_{\text{Cl}}}{\vartheta_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} = \frac{25,95 \cdot 0,02487 \cdot 35,453}{248,18}$$

Теперь вычислим процентное содержание хлора (x_1) в навеске (m_2) образца:

$$x_1 = \frac{x \cdot 100}{m_2} = \frac{25,95 \cdot 0,02487 \cdot 35,453 \cdot 100}{248,18 \cdot 0,2607} = 35,37$$

Определение бромата

Броматы — соли бромноватой кислоты — сильные окислители и легко выделяют иод из KI в кислой среде. Эта реакция используется для их иодометрического определения, которое аналогично описанному определению активного хлора в белильной извести. Взаимодействие бромата калия с KI протекает по уравнению:



из которого следует, что $\mathcal{E}_{\text{KBrO}_3} = \frac{M}{6} = \frac{167,00}{6} = 27,83$.

Бромат калия хорошо растворим в воде, и его чистые препараты дают растворы, не изменяющие своего титра в течение очень длительного времени, поэтому KBrO_3 используется в качестве рабочего раствора в оксидиметрическом методе — броматометрии (см. стр. 161).

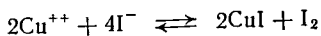
Выполнение определения. Значение грамм-эквивалента бромата калия очень небольшое, поэтому определение лучше выполнять методом пипетирования. Навеску анализируемого образца бромата, рассчитанную так, чтобы из нее можно было приготовить 200—250 мл приблизительно 0,1 н. раствора, взвешивают сначала на техно-химических, а затем на аналитических весах (на часовом стекле) и через воронку высыпают в мерную колбу, которая на половину заполнена дистиллированной водой. Когда навеска полностью растворится, раствор доливают до метки и тщательно перемешивают, переворачивая колбу вверх дном и вращая одновременно вокруг оси. В титровальную колбу отбирают из колбы аликвотную часть раствора, добавляют около 1 г KI и 10—15 мл 2 н. хлористоводородной кислоты и через 10 мин (после выстаивания в темноте) титруют рабочим раствором тиосульфата, добавив, когда содержимое колбы пожелтеет, раствор крахмала, как и в предыдущих определениях.

Расчет результатов анализа ведут так же, как при перманганатометрическом определении щавелевой кислоты (см. стр. 135).

Аналогичным способом определяют содержание и многих других окислителей. Например, используя реакцию выделения иода бихроматом, можно проводить анализ соединений хрома (VI) точно так же, как это делалось при установке титра тиосульфата по бихромату.

§ 16. Иодометрическое определение меди

Иодометрическое определение меди основано на реакции



Хотя нормальный потенциал системы $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$, равный 0,17 В, ниже потенциала системы $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (0,53 В), равновесие может быть смещено вправо вследствие малой растворимости CuI .

Выделяющийся иод оттитровывают раствором тиосульфата. Для смещения равновесия реакции вправо необходим значительный избыток иодида калия.

При анализе навеску соли меди, взятую для получения 0,1 н. раствора, растворяют в воде или кислоте и, переведя раствор в мерную колбу, доливают воду до метки. К взятому пипеткой в титровальную колбу объема этого раствора добавляют 3—4 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , 2 г иодида калия и сразу же титруют раствором тиосульфата, не обращая внимания на выпадающий осадок. Под конец

титрования прибавляют 1—2 мл раствора крахмала и дотитровывают до обесцвечивания раствора.

Аналогично, т. е. титрованием по методу замещения, можно определять содержание соединений железа (III), перекиси и прочие окислители.

При анализе технических продуктов и природных соединений необходимо учитывать, что определению меди этим методом мешают окисные соединения железа, также выделяющие иод из иодида калия, и закисные соединения мышьяка и сурьмы, взаимодействующие с иодом.

§ 17. Связь иодометрии с другими титриметрическими методами

Иодометрические методы дают возможность проводить многочисленные определения как способом прямого, так и способом обратного титрования. Описанный выше прием «титрования методом замещения» дает возможность связать иодометрический метод с перманганатометрическим. Такое объединение различных методов при анализе имеет очень важное практическое значение в тех случаях, когда приходится в одном и том же образце определять различные составные части путем титрования разными рабочими растворами. Если титры применяемых рабочих растворов установлены различными методами, а следовательно, с различными погрешностями, то могут быть получены несравнимые результаты анализов. Поэтому в подобных случаях удобно устанавливать концентрации рабочих растворов или один по другому или при помощи одного и того же исходного вещества.

Например, если в одном и том же образце чугуна серу определяют иодометрически, а хром перманганатометрически, титры растворов иода и перманганата следует установить при помощи одного и того же титрованного раствора тиосульфата.

Установив титры растворов перманганата и иода по одному и тому же раствору тиосульфата, можно считать, что допущенные в обоих случаях погрешности одинаковы, а следовательно, результаты анализов, полученные при помощи этих растворов, будут правильны относительно друг друга, т. е. сравнимы.

Г. ДРУГИЕ ОКСИДИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

§ 18. Хроматометрия

Для объемно-аналитического определения восстановителей в качестве окислителя может быть применен бихромат калия. Оксидиметрический метод, основанный на применении этого окислителя, носит название *хроматометрии*.

Бихромат отличается от других окислителей очень высокой устойчивостью. Он не окисляет случайных примесей органических веществ, как перманганат, и титр его раствора не меняется неопределенно долгое время, если только устранена возможность испарения воды. Вторым преимуществом бихромата является то, что его раствором можно титровать ионы железа (II) в присутствии ионов хлора, которые бихроматом не окисляются.

Рабочий раствор бихромата готовят растворением точной навески химически чистого препарата в мерной колбе.

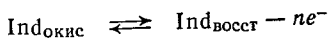
Точку эквивалентности в хроматометрии определяют при помощи индикатора дифениламина, при малейшем избытке бихромата окрашивающего раствор в синий цвет.

Дифениламин является характерным представителем окислительно-восстановительных индикаторов, имеющих весьма важное значение в современном объемном анализе.

Такие индикаторы, являясь окислительно-восстановительными системами, изменяют свой цвет в результате перехода восстановленной формы в окисленную.

Окислительно-восстановительные индикаторы часто называют *редокс-индикаторами*.

Каждый окислительно-восстановительный индикатор представляет собой окислительно-восстановительную систему, состоящую из восстановленной формы индикатора ($\text{Ind}_{\text{восст}}$) и окисленной ($\text{Ind}_{\text{окис}}$):



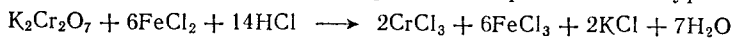
где n — число переданных электронов.

Такая система каждого окислительно-восстановительного индикатора имеет определенный нормальный окислительно-восстановительный потенциал, который, например, для дифениламина равен $+0,76$ В. Восстановленная форма дифениламина бесцветная, окисленная — окрашена в синий цвет.

Если к раствору восстановителя с некоторым нормальным потенциалом, равным E_0 , прибавить окислительно-восстановительный индикатор с нормальным потенциалом E'_0 бóльшим, чем E_0 , и начать приливать окислитель с еще бóльшим окислительно-восстановительным потенциалом E''_0 , то вследствие того, что наиболее энергично протекает реакция между системами с наибольшей разностью нормальных потенциалов, сначала будет окисляться определяемый восстановитель (так как по условию $E''_0 - E_0$ больше, чем $E'_0 - E_0$). Только после того, как будет окислен весь восстановитель с потенциалом E_0 , может начаться окисление индикатора с потенциалом E'_0 , сопровождающееся изменением цвета. Если индикатор подобран правильно, окраска его начнет изменяться только тогда, когда все определяемое вещество будет уже окислено.

Определение железа

Реакция окисления железа бихроматом протекает по уравнению



При помощи бихромата можно определять железо в его рудах или солях. Для анализа образец растворяют, железо восстанавливают одним из способов, описанных в разделе «Перманганатометрия», и титруют раствором бихромата в кислой среде в присутствии дифениламина или дифениламиносульфоната натрия.

В конце титрования в растворе накапливаются Fe^{+++} -ионы, которые окисляют индикатор, вызывая преждевременное появление синей окраски. Для предотвращения этого в титруемый раствор добавляют 85%-ную фосфорную кислоту, связывающую Fe^{+++} -ионы в прочный комплекс и таким образом удаляющую их из сферы реакции. Титрование ведут до изменения зеленой окраски раствора в серо-зеленую, после чего очень медленно дотитровывают до появления фиолетово-синего оттенка.

§ 19. Броматометрия

В качестве окислителя в оксидиметрии часто применяется бромат калия.

Приготовление рабочего раствора бромата калия. Бромат калия перекристаллизовывают из водного раствора и высушивают в сушильном шкафу при температуре около 150°C . Если препарат достаточно чист, то для приготовления рабочего раствора точно взятую навеску его растворяют в мерной колбе. В противном случае сначала готовят раствор приблизительной нормальности, а затем устанавливают его титр по тиосульфату или мышьяковистому ангидриду. При установке титра раствора бромата калия по тиосульфату пользуются титрованием по методу замещения, выполняя его точно так же, как при определении бромата (стр. 157).

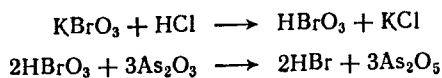
Расчет ведут на основании соотношения

$$\frac{N_{\text{KBrO}_3}}{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{KBrO}_3}}$$

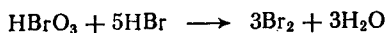
Определение мышьяка

При помощи рабочего раствора бромата калия чаще всего определяют мышьяк и сурьму в тех соединениях, в которых они имеют низшую валентность. Подобные определения основаны на том, что определяемый элемент окисляется до высшей валентности, а бромат восстанавливается до бромида.

Реакция протекает в кислой среде:



В точке эквивалентности прибавленный бромат количественно окислит As_2O_3 до As_2O_5 . Следующая избыточная капля бромата реагирует с накопившимся в растворе HBr :



Выделившийся бром обнаруживают или по появлению желтой окраски раствора, или по обесцвечиванию прибавленных в качестве индикатора азокрасителей, разрушаемых бромом. Таким образом, первая избыточная капля бромата изменяет окраску раствора.

Для броматометрического определения арсенита в растворе берут пипеткой определенный объем раствора в титровальную колбу, подкисляют 20 мл HCl ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$), прибавляют 5—6 капель индикатора метилового оранжевого, немного нагревают содержимое колбы и титруют раствором бромата, все время перемешивая раствор. В том месте, где в титруемый раствор падают капли раствора бромата, создается временный избыток BrO_3^- , что сопровождается выделением свободного брома (далее реагирующего с арсенитом), индикатор по мере титрования разрушается и концентрация его в растворе к концу титрования понижается. Поэтому в конце титрования добавляют в титровальную колбу еще несколько капель индикатора.

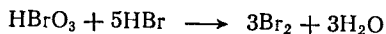
Титрование обязательно повторяют несколько раз и при повторных опытах в конце титрования выжидают несколько секунд после прибавления каждой капли раствора. В момент окончания титрования бледно-розовая окраска раствора резко переходит в бледно-желтую. Если титрование выполняют при хорошем дневном освещении, то вполне удовлетворительные результаты можно получить и без индикатора.

Определение сурьмы

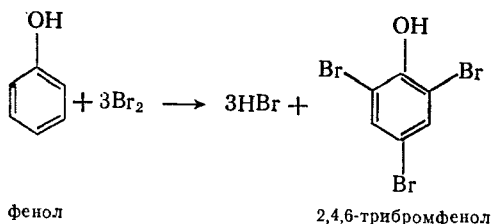
Точно так же, как и мышьяк, определяют сурьму в ее сплавах и в соединениях сурьмы (III). При растворении сплавов совершенно необходимо применять химические реагенты, не способные окислять сурьму, во избежание получения заниженных результатов определения. К потерям часто ведет также длительное нагревание и кипячение при растворении сплава в хлористоводородной кислоте, так как хлористые соединения сурьмы летучи. Этим методом обычно определяют сурьму в баббитах, растворяя навеску сплава в концентрированной серной кислоте.

§ 20. Бромат-бромидный метод (бромометрия)

При выполнении определений бромат-бромидным методом для титрования применяют смесь бромата с бромидом ($\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$). В результате происходящей между ними реакции в кислом растворе выделяется бром, который в момент выделения броморирует органические соединения, находящиеся в титруемом растворе:



Бромат-бромидным методом определяют фенол, анилин и другие окси- и аминопроизводные бензола. Если к определяемому фенолу добавить KBr , создать кислую среду и титровать броматом, то весь выделяющийся бром будет вступать в реакцию с органическим соединением:



Как видно из уравнения, одна молекула фенола реагирует с шестью атомами брома. Следовательно, эквивалент фенола равен $M/6$.

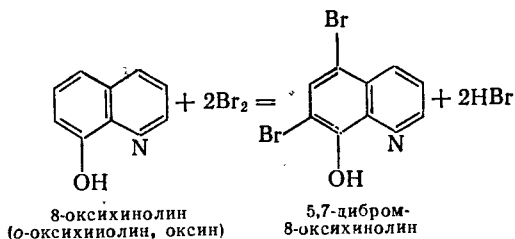
Определение фенола

Для выполнения анализа навеску около 0,1 г фенола растворяют в горячей воде в конической колбе емкостью 250 мл. Добавляют 10—20 мл раствора HCl ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$), а затем 100—150 мл воды и 10 мл 20%-ного раствора KBr . Горячий раствор титруют 0,1 н. раствором бромата до светло-желтой окраски или до тех пор, пока капля титруемого раствора не будет вызывать окрашивания иодкрахмальной бумаги. Потери определяемого вещества на эти пробы с «внешним индикатором» совершенно незначительны, так как капли берутся маленькие, а общий объем титруемого раствора сравнительно с их объемом очень велик — около 200 мл. Кроме того, концентрация фенола в растворе в конце титрования незначительна.

При титровании фенола выделяется белый осадок трибромфенола, который титрованию не мешает.

Определение при помощи 8-оксихинолина

Большое значение в современном количественном анализе имеет применение 8-оксихинолина (о-оксихинолин, или оксин):



Оксин количественно осаждает из раствора ионы некоторых металлов: алюминия, магния, железа, никеля, кобальта, цинка, меди, марганца. Он образует с металлами соединения, в которых водород гидроксильной группы замещен одним эквивалентом металла.

Каждая молекула оксина реагирует с 4 атомами брома, а в молекуле осаждаемой соли содержится n остатков молекул оксина, поэтому каждый атом металла соответствует $4n$ атомам брома. Например, атому алюминия будут соответствовать $3 \cdot 4 = 12$ атомов брома, или две молекулы KBrO_3 , так как эквивалент брома равен его атомному весу, а эквивалент бромата — $1/6$ его молекулярного веса.

Определение алюминия

8-Оксихинолин по сравнению с другими осадителями, обычно применяемыми в количественном анализе, обладает рядом очень ценных достоинств. Главное достоинство этого реактива заключается в том, что его можно применять для осаждения ионов различных металлов в присутствии других ионов. Так, ведя осаждение оксином из слабокислого раствора, переводят в осадок алюминий, но присутствующие одновременно ионы щелочноземельных металлов — кальция, магния, бериллия — остаются в растворе. В аммиачной среде оксин осаждает алюминий и магний. В присутствии же винной кислоты он осаждает медь, кадмий, цинк, магний, но не осаждает алюминия.

Кроме того, осадки оксихинолятов металлов — кристаллические вещества; их легко можно отделить от раствора и быстро промыть. Наконец, в осадке оксихинолята содержится очень небольшое количество определяемого металла, вследствие чего возможные небольшие потери осадка вызывают очень незначительную погрешность, и определения, выполненные этим методом, весьма точны. Например, при осаждении оксином алюминия масса полученного осадка в 17 раз больше массы содержащегося в навеске алюминия.

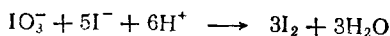
Поэтому осаждение оксидом особенно удобно при незначительном содержании определяемого металла в образце.

Определения при помощи оксида можно вести как гравиметрическим, так и титриметрическим методом. Работая весовым методом, взвешивают высушенный при 100—150 °С осадок оксихиолята или предварительно прокаливают его до постоянной массы, причем он превращается в окись определяемого металла. В титриметрическом методе осадок растворяют и оттитровывают бромат-бромидным способом.

§ 21. Применение в оксидиметрии иодатов, солей церия и титана

Оксидиметрическое определение кислот. Иодат калия в качестве окислителя можно использовать для косвенного определения кислот.

Реакция протекает согласно уравнению



Количество израсходованного KIO_3 (а также выделившегося иода) строго эквивалентно количеству кислоты. Определение содержания кислоты в растворе (установку его титра) можно выполнить различными способами.

Например, навеску KIO_3 растворяют в воде и обрабатывают избытком раствора KI и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Полученный раствор титруют определяемым раствором кислоты в присутствии метилового красного. Пока в растворе имеется KIO_3 , среда его будет нейтральная; первая избыточная капля кислоты сделает раствор кислым и окрасит метиловый красный в красный цвет. Вместо этого можно определенный объем раствора определяемой кислоты обработать избытком KI и KIO_3 и выделившийся иод оттитровать раствором тиосульфата.

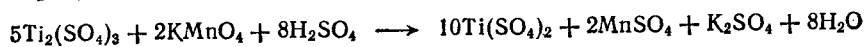
Этот способ определения кислот ценен тем, что объединяет оксидиметрический метод с методом нейтрализации.

Цериметрия. В качестве окислителя могут быть использованы также соли церия (IV), так как Ce^{4+} легко восстанавливается до Ce^{3+} , в результате чего происходит обесцвечивание желтого раствора (соли трехвалентного церия бесцветны, а соли четырехвалентного церия окрашены в желтый цвет). Для приготовления рабочего раствора берут соль $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Титр раствора устанавливают по оксалату натрия или аммония.

Цериевые соли применяют в качестве окислителя в тех же случаях, что и перманганат, но они отличаются большей устойчивостью.

Титанометрия. В качестве восстановителя в оксидиметрии иногда употребляют соли трехвалентного титана (титанометрия), так как Ti^{+++} очень легко окисляется до Ti^{++} . Ионы Ti^{+++} являются более сильным восстановителем, чем Sn^{++} -ионы.

Хлористоводородная соль титана(III) в растворах очень устойчива, но сернокислая не изменяет титра в течение 20 ч, и с ее растворами можно работать в открытых бюретках. Рабочий раствор сульфата титана готовят из продажного препарата и восстанавливают титан жидкой амальгамой цинка, после чего титр раствора устанавливают по перманганату калия:



А. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

§ 1. Особенности установления точки эквивалентности в методе нейтрализации

Методом нейтрализации называется метод объемного анализа, основанный на применении реакции взаимодействия ионов H^+ и OH^- . По сравнению с другими объемно-аналитическими методами этот метод отличается большей трудностью определения точки эквивалентности.

На первый взгляд кажется, что если слить вместе эквивалентные количества (например, одинаковые объемы растворов одинаковой концентрации) кислоты и щелочи, то полученный раствор будет иметь строго нейтральную среду. Однако такой результат наблюдается не во всех случаях. В ряде случаев в точке эквивалентности наблюдается слабокислая или щелочная среда. Следовательно, в методе нейтрализации титрование заканчивают в различных средах в зависимости от силы нейтрализуемых кислот и оснований. Поэтому, если во всех случаях титровать до нейтральной среды, то раствор окажется или недотитрованным или перетитрованным, что приведет к совершенно неправильным результатам.

Проследим, как будет изменяться среда раствора в колбе при титровании 20 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором $NaOH$.

В начале титрования в колбе находится раствор слабой кислоты, т. е. среда кислая. По мере прибавления раствора $NaOH$ среда будет становиться менее кислой и, наконец, станет нейтральной. Как будто бы в этот момент титрование следует закончить. Но в действительности к этому моменту оказывается израсходовано не 20 мл 0,1 н. $NaOH$, а значительно меньше, т. е. слитые количества кислоты и щелочи еще не эквивалентны и раствор недотитрован. Когда же будет прилито эквивалентное количество $NaOH$, т. е. все 20 мл, реакция раствора в колбе сделается слабощелочной и только в этот момент кислота нацело превратится в ацетат натрия, а титрование будет закончено.

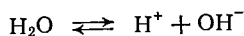
Нетрудно сообразить, что если раствор $NaOH$ титровать раствором уксусной кислоты и закончить титрование в нейтральной среде, то раствор окажется сильно перетитрованным, так как в этом случае титрование нужно было закончить в слабощелочной среде.

Из сказанного вытекает, что, приступая к титрованию по методу нейтрализации, предварительно следует решить два вопроса:

1) при какой степени кислотности или щелочности раствора необходимо закончить данное титрование;

2) каким образом практически узнать, что степень кислотности (щелочности) титруемого раствора в колбе уже достигла требуемого значения.

Для решения первого вопроса прежде всего необходимо точно выражать степень кислотности или щелочности раствора, так как качественной оценки как «слабощелочной» или «слабокислый» раствор здесь совершенно недостаточно. С этой целью рассмотрим состояние равновесия системы:



Второй вопрос разрешим, познакомившись с теорией индикаторов.

§ 2. Значения $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в водных растворах электролитов

Как было показано ранее (см. книга I, «Качественный анализ», гл. IV, § 3), в воде и водных растворах:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

Согласно этому выражению *произведение концентраций ионов H^+ и OH^- есть величина постоянная, равная 10^{-14} (при 20—25 °C)*. Эта величина называется *ионным произведением воды*. В химически чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, т. е.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Как было указано ранее (см. книга I, «Качественный анализ», гл. IV, § 4), обычно вместо значений $[\text{H}^+]$ применяют отрицательный логарифм этой величины, называемый *показателем водородных ионов (рН) или водородным показателем*:

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

Для чистой воды или нейтрального водного раствора

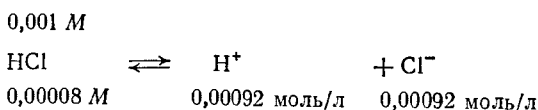
$$\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$$

Во всяком водном растворе $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, отсюда:

В нейтральном растворе	$\text{pH} = \text{pOH} = 7$
В кислом растворе	$\text{pH} < \text{pOH}; \text{pH} < 7$
В щелочном растворе	$\text{pH} > \text{pOH}; \text{pH} > 7$

§ 3. Значения pH растворов сильных кислот и оснований

Разбавленные растворы сильных кислот и щелочей можно считать практически диссоциированными нацело, так как степень диссоциации их приближается к единице. Так, 0,001 н. (0,001 М) раствор HCl диссоциирован на 92%, т. е. равновесие реакции диссоциации хлористоводородной кислоты можно практически считать смещенным полностью вправо:



При общей концентрации HCl, равной 0,001 М, концентрация недиссоциированных молекул HCl составляет всего 0,00008 М.

Таким образом, *концентрация ионов в разбавленных растворах сильных кислот приблизительно равняется общей концентрации растворов этих кислот:*

$$[\text{H}^+] \approx C_{\text{кисл}} \text{ и } \text{pH} = -\lg C_{\text{кисл}} = \text{p}C_{\text{кисл}}$$

Пример 1. Чему равняется pH 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты?

Запишем 0,1 в виде $1 \cdot 10^{-1}$ или, просто, 10^{-1} ; $\lg 10^{-1} = -1$, а $-\lg 10^{-1} = 1$. Таким образом, для 0,1 н. раствора HCl $\text{pH} = 1$.

Таким образом, если концентрация раствора сильной кислоты выражается единицей, умноженной на 10 с каким-либо показателем степени, pH этой кислоты равняется этому показателю, взятому с обратным знаком.

Несколько сложнее нахождение pH растворов, когда их концентрация выражается не единицей, а другим числом. В этих случаях следует помнить, что любое число a равно 10 в степени, равной логарифму этого числа:

$$a = 10^{\lg a}$$

Пример 2. Найти pH 0,05 н. раствора HCl.

Здесь $[\text{H}^+] = 0,05 = 5 \cdot 10^{-2}$, но $5 = 10^{\lg 5}$, а $\lg 5 = 0,6990 \approx 0,7$. Следовательно:

$$[\text{H}^+] = 10^{0,7} \cdot 10^{-2} = 10^{-2+0,7} = 10^{-1,3} \quad \text{pH} = 1,3$$

Правило вычисления pH можно сформулировать так: *для перехода от $[\text{H}^+]$ к pH нужно от числа десятичных знаков дроби, выражающей $[\text{H}^+]$, отнять логарифм значащей цифры.*

Например, $[\text{H}^+] = 0,0002$ н.; число десятичных знаков дроби 4, а \lg значащей цифры 2 равен 0,3. Отсюда:

$$\text{pH} = 4 - 0,3 = 3,7$$

Для более быстрого нахождения логарифмов с точностью до второго знака очень удобно пользоваться таблицей двузначных логарифмов:

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	0	04	08	11	15	18	20	23	26	28	1
2	30	32	34	36	38	40	42	43	45	46	2
3	48	49	51	52	53	54	56	57	58	59	3
4	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	4
5	70	71	72	72	73	74	75	76	76	77	5
6	78	79	79	80	81	81	82	83	83	84	6
7	85	85	86	86	87	88	88	89	89	90	7
8	90	91	91	92	92	93	94	94	95	95	8
9	95	96	96	97	97	98	98	99	99	—	9
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

Для приближенных расчетов можно пользоваться только первым вертикальным рядом логарифмов, помеченным сверху «0».

При помощи этой таблицы можно быстро находить результаты любого вычисления с точностью до двух значащих цифр.

Для растворов сильных щелочей рН находят так же, как для кислот, с той лишь разницей, что сначала находят значение рОН, а по нему рН, зная, что $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$. Таким образом, для разбавленных растворов сильных оснований:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}} \text{ и } \text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн}}$$

где $C_{\text{осн}}$ — концентрация основания, равная $[\text{OH}^-]$;
 $\text{p}C_{\text{осн}}$ — обратный логарифм $C_{\text{осн}}$.

Пример 3. Найти рН 0,001 н. раствора КОН.

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}} = 0,001 \text{ моль/л} \quad 0,001 = 1 \cdot 10^{-3} = 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = \text{p}C_{\text{осн}} = 3$$

$$\text{pH} = 14 - 3 = 11$$

Пример 4. Найти рН 0,0025 н. раствора КОН.

$$[\text{OH}^-] = 0,0025 \text{ моль/л} \quad 0,0025 = 2,5 \cdot 10^{-3} = 10^{\lg 2,5} \cdot 10^{-3} = 10^{-3+0,4} = 10^{-2,6}$$

$$\text{pOH} = 2,6; \quad \text{pH} = 14 - 2,6 = 11,4$$

Или, проще: десятичных знаков 4; $\lg 25 = 1,4$. Отсюда:

$$\text{pOH} = 4 - 1,4 = 2,6, \text{ а } \text{pH} = 14 - 2,6 = 11,4$$

Иногда приходится делать обратные вычисления, т. е. по данному значению pH раствора находить концентрацию ионов водорода. В этих случаях исходят из того, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

Пусть требуется определить концентрацию ионов водорода в растворе, pH которого 2,8. Если $-\lg[\text{H}^+] = +2,8$, то $\lg[\text{H}^+] = -2,8$, а следовательно, $[\text{H}^+] = 10^{-2,8}$. Поскольку выражение числа в такой форме неудобно, его лучше представить в виде десятичной дроби. Для этого показатель степени $-2,8$ напомним в виде двух слагаемых, одно из которых является целым числом, близким к данному: $-2,8 = (-3) + (+0,2)$. Тогда это выражение можно будет записать: $[\text{H}^+] = 10^{(0,2)+(-3)}$ или (так как сложение показателей производят при перемножении чисел) $[\text{H}^+] = 10^{0,2} \cdot 10^{-3}$.

Выразим первый сомножитель в виде смешанной десятичной дроби, помня, что $a = 10^{\lg a}$. Для этого по таблице антилогарифмов найдем число, логарифм которого равен 0,2. Это число (с округлением до двух значащих цифр) равно 1,6, т. е. $10^{0,2} = 1,6$. Подставив это значение в предыдущее выражение, найдем:

$$[\text{H}^+] = 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,0016 \text{ моль/л}$$

В случае сильнощелочных растворов, pH которых больше 10, чтобы не оперировать числами со многими нулями, удобнее находить концентрацию не H^+ -ионов, а OH^- -ионов.

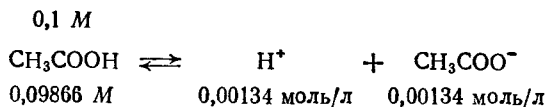
Так, если pH раствора 12,7, то лучше сначала перейти от pH к pOH и найти концентрацию OH^- -иона:

$$\text{pOH} = 14 - 12,7 = 1,3$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-1,3} = 10^{-2+0,7} = 10^{0,7} \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-2} = 0,05 \text{ г-ион/л}$$

§ 4. Значения pH растворов слабых кислот и оснований

Слабые кислоты и основания диссоциируют очень мало. Например, если 0,1 н. (0,1 M) раствор HCl диссоциирован на ~90%, то раствор уксусной кислоты CH_3COOH той же концентрации диссоциирован всего на 1,34%. Другими словами, равновесие реакции



смещено почти полностью влево, т. е. главная масса молекул остается недиссоциированной.

Согласно закону действия масс

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_{\text{кисл}} \quad (1)$$

Из этого уравнения легко определить $[H^+]$, которая равна $[CH_3COO^-]$, а концентрация недиссоциированных молекул практически близка к общей концентрации, т. е. $[CH_3COOH] \approx C_{\text{кисл}}$. Подставив эти обозначения в уравнение (1), получим

$$\frac{[H^+]^2}{C_{\text{кисл}}} = K_{\text{кисл}}$$

откуда:

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}} \quad (2)$$

Прологарифмировав это выражение

$$\lg [H^+] = \frac{\lg K_{\text{кисл}} + \lg C_{\text{кисл}}}{2}$$

и изменив все знаки на обратные, получим:

$$-\lg [H^+] = \frac{(-\lg K_{\text{кисл}}) + (-\lg C_{\text{кисл}})}{2}$$

где $-\lg [H^+] = \text{pH}$; $-\lg K_{\text{кисл}} = \text{p}K_{\text{кисл}}$ и

$$-\lg C_{\text{кисл}} = \text{p}C_{\text{кисл}}$$

Следовательно

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{кисл}} + \text{p}C_{\text{кисл}}}{2} \quad (3)$$

т. е. *pH* раствора слабой кислоты равен полусумме обратных логарифмов константы электролитической диссоциации и концентрации данной кислоты.

Пример 1. Найти *pH* 0,1 н. раствора CH_3COOH .

$$C_{\text{кисл}} = 0,1 = 10^{-1}, \text{ т. е. } \text{p}C_{\text{кисл}} = 1$$

$$K_{\text{кисл}} = 1,8 \cdot 10^{-5} = 10^{\lg 1,8} \cdot 10^{-5} = 10^{0,26} \cdot 10^{-5} = 10^{-5+0,26} = 10^{-4,74}$$

Следовательно

$$\text{p}K_{\text{кисл}} = 4,74; \quad \text{pH} = \frac{4,74 + 1}{2} = 2,87$$

Аналогичным образом выводят формулу для определения *pOH* слабых оснований. Например, для NH_4OH :

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_{\text{осн}}$$

где $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации NH_4OH .

Так как $[NH_4^+] = [OH^-]$, а $[NH_4OH] = C_{\text{осн}}$ (общая концентрация NH_4OH), после подстановки этих значений в формулу получаем:

$$\frac{[OH^-]^2}{C_{\text{осн}}} = K_{\text{осн}}; \quad [OH^-] = \sqrt{K_{\text{осн}} C_{\text{осн}}}$$

Наконец, прологарифмировав это выражение, сменив знаки на обратные и введя обозначения «р», получим:

$$pOH = \frac{pK_{осн} + pC_{осн}}{2} \quad pH = 14 - \frac{pK_{осн} + pC_{осн}}{2}$$

Пример 2. Найти pH 0,2 н. раствора NH_4OH .

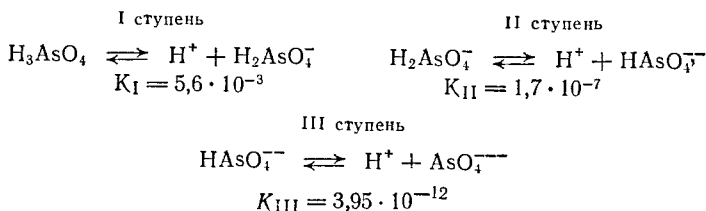
$$K_{осн} = 1,8 \cdot 10^{-5} = 10^{\lg 1,8} \cdot 10^{-5} = 10^{0,26} \cdot 10^{-5} = 10^{-4,74}$$

$$C_{осн} = 0,2 = 2 \cdot 10^{-1} = 10^{\lg 2} \cdot 10^{-1} = 10^{0,3} \cdot 10^{-1} = 10^{-0,7}$$

$$pK_{осн} = 4,74 \quad pC_{осн} = 0,7$$

$$pOH = \frac{4,74 + 0,7}{2} = 2,72 \quad pH = 14 - 2,72 = 11,28$$

Многоосновные кислоты при вычислении pH можно рассматривать как одноосновные, так как они диссоциируют постепенно в несколько ступеней, причем наиболее значительно выражена диссоциация в первой ступени. Например, трехосновная мышьяковая кислота диссоциирует в три ступени, и каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации:



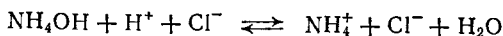
Очевидно, что почти все H^+ -ионы, находящиеся в растворе, образовались в результате диссоциации H_3AsO_4 по первой ступени.

§ 5. Значения pH растворов гидролизующихся солей

При титровании слабого основания сильной кислотой в точке эквивалентности (т. е. в момент, когда будут слиты точно эквивалентные объемы и кислоты и щелочи) раствор образующейся соли не будет нейтрален, т. е. pH не будет равен 7.

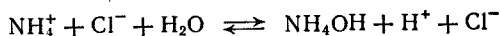
Поэтому для того чтобы узнать, при каком значении pH следует в этом случае закончить титрование, необходимо научиться находить pH раствора образующейся соли.

Так, при титровании раствора аммиака хлористоводородной кислотой имеем равновесие:

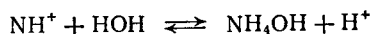


В полученном растворе NH_4^+ -ионы будут соединяться с ионами OH^- , которые в очень небольшом количестве всегда присутствуют

в воде, и реакция частично пойдет в обратном направлении, т. е. будет происходить гидролиз NH_4Cl :



Если не принимать во внимание Cl^- -ионов, то реакцию можно написать так:



Следовательно, положительно заряженные ионы слабого основания присоединяют OH^- -ионы воды, в результате чего освобождаются H^+ -ионы и среда раствора становится кислой, причем концентрация водородных ионов возрастает.

Чем слабее основание, тем больше равновесие сдвигается слева направо. Отсюда вытекает, что $[\text{H}^+]$ в растворе определяется способностью к диссоциации слабого основания, т. е. значением его константы диссоциации:

$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (1)$$

Так как в это выражение не входит интересующая нас величина $[\text{H}^+]$, для вывода формулы разделим на него почленно выражение ионного произведения воды:

$$\begin{aligned} K_{\text{H}_2\text{O}} &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}} &= \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \end{aligned} \quad (2)$$

Сократив в числителе и знаменателе $[\text{OH}^-]$, получим:

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (3)$$

Отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабого основания носит название константы гидролиза и обозначается $K_{\text{гидр}}$:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}}$$

Частное от деления одной постоянной величины на другую есть также величина постоянная. Поэтому $K_{\text{гидр}}$ — величина постоянная, она характеризует способность соли данного основания подвергаться гидролизу.

Для окончательного вывода произведем в уравнении (3) несколько замен. Из уравнения реакции гидролиза NH_4Cl видно, что при образовании каждой молекулы NH_4OH получается один H^+ -ион. Следовательно, $[\text{H}^+] = [\text{NH}_4\text{OH}]$. Кроме того, так как все

соли в разбавленных растворах диссоциированы очень хорошо, $[\text{NH}_4^+]$ можно считать равной концентрации всей образовавшейся соли NH_4Cl , т. е. $[\text{NH}_4^+] = C_{\text{соли}}$. После такой замены уравнение (3) примет вид:

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соли}}}$$

откуда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}}}} \quad (4)$$

Для получения значения pH логарифмируем это выражение, меняем знаки на обратные и все отрицательные логарифмы выражаем через p:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \text{p}C_{\text{соли}} - \text{p}K_{\text{осн}}}{2} \quad (5)$$

Здесь

$$\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14 \quad \text{и} \quad \frac{\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = 7$$

Исключив это целое число из дроби, получим в окончательном виде выражение для pH раствора соли, образованной любым слабым основанием и любой сильной кислотой:

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}C_{\text{соли}} - \text{p}K_{\text{осн}}}{2} \quad (6)$$

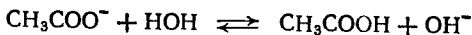
Формула для определения pH в растворе соли, образованной анионами слабой кислоты и катионами сильного основания (например, CH_3COONa), выводится аналогично только что выведенной, только вместо $K_{\text{осн}}$ здесь следует взять $K_{\text{кисл}}$, так как в этих формулах $[\text{H}^+]$ определяется константа диссоциации слабого компонента. Разделив выражение $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ на уравнение закона ионного равновесия, примененного к диссоциации CH_3COOH , и проведя сокращение, получим равенство:

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}} = K_{\text{гидр}}$$

из которого вытекает

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}}$$

так как из уравнения гидролиза CH_3COONa



следует, что $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$, а $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$.

Из уравнения ионного произведения воды находим

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2}{[\text{H}^+]^2}$$

и, следовательно:

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2}{[\text{H}^+]^2 C_{\text{соли}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}}$$

откуда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_{\text{кисл}} - \text{p}C_{\text{соли}}}{2} \quad (7)$$

Пример 1. Найти значение pH для 0,1 н. раствора NH_4Cl (для NH_4OH $K_{\text{осн}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

$$C_{\text{соли}} = 0,1 = 10^{-1}, \quad \text{a} \quad \text{p}C_{\text{соли}} = 1$$

$$K_{\text{осн}} = 1,79 \cdot 10^{-5}; \quad \text{p}K_{\text{осн}} = 5 - \lg 1,79 = 5 - 0,26 = 4,74$$

Подставляем эти данные в формулу (6):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1 - 4,74}{2} = \frac{15 - 4,74}{2} = 5,13$$

Пример 2. При каком значении pH нужно закончить титрование 0,1 н. раствора NH_4OH раствором HCl той же концентрации?

Рассчитаем концентрацию соли ($C_{\text{соли}}$) в точке эквивалентности. Так как оба раствора 0,1 н., то при титровании будут слиты равные объемы их. Следовательно, в титровальной колбе к моменту эквивалентности объем по сравнению с исходным увеличится вдвое. Поэтому $C_{\text{соли}}$ будет уже не 0,1 н., а вдвое меньше, т. е. 0,05 н. Следовательно

$$C_{\text{соли}} = 0,05 = 5 \cdot 10^{-2}; \quad \text{p}C_{\text{соли}} = 2 - \lg 5 = 2 - 0,7 = 1,3$$

По данным предыдущего примера $\text{p}K_{\text{осн}} = 4,74$. Поэтому

$$\text{pH} = 7 + \frac{1,3 - 4,74}{2} = \frac{15,3 - 4,74}{2} = 5,28$$

Пример 3. При каком значении pH следует закончить титрование 0,2 н. раствора CH_3COOH раствором NaOH , концентрация которого 0,1 н.?

Концентрация второго раствора вдвое меньше, чем первого, объем израсходованного раствора NaOH будет в 2 раза больше взятого объема CH_3COOH . Поэтому в момент окончания титрования объем в титровальной колбе увеличится в 3 раза и концентрация CH_3COONa будет равна не 0,2 н., а в 3 раза меньше, т. е. $\sim 0,07$ н. Следовательно

$$C_{\text{соли}} = 0,07 = 7 \cdot 10^{-2}; \quad \text{p}C_{\text{соли}} = 2 - \lg 7 = 2 - 0,85 = 1,15$$

Соответственно для CH_3COOH :

$$K_{\text{кисл}} = 1,85 \cdot 10^{-5}; \quad pK_{\text{кисл}} = 5 - \lg 1,8 = 5 - 0,26 = 4,74$$

Согласно формуле (7):

$$\text{pH} = 7 + \frac{4,74 - 1,15}{2} = 7 + \frac{3,59}{2} = 8,80$$

Нетрудно вывести формулы для нахождения $[\text{H}^+]$ и pH раствора соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием.

Для вывода формулы здесь придется воспользоваться значениями $K_{\text{осн}}$ и $K_{\text{кисл}}$. Произведя ряд последовательных преобразований, получим:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}}}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{pK_{\text{кисл}} - pK_{\text{осн}}}{2} \quad (8)$$

В случае равенства $K_{\text{кисл}} = K_{\text{осн}}$ (как, например, для NH_3 и CH_3COOH) дробная часть формулы обратится в 0 и pH будет равен 7.

§ 6. Значения pH растворов солей и оснований в присутствии их солей

В процессе титрования *сильной кислоты сильной щелочью* в титровальной колбе будет находиться сильная, т. е. очень хорошо диссоциированная кислота в присутствии так же сильно диссоциированной соли, причем концентрации обоих веществ будут сравнительно невелики. В этих условиях анион соли (или катион в случае щелочи) не будет оказывать практически заметного влияния на $[\text{H}^+]$ в случае титрования кислоты или на $[\text{OH}^-]$ в случае титрования щелочи.

Поэтому при титровании сильной кислоты сильной щелочью (или наоборот) концентрация ионов H^+ (или концентрация OH^-), а следовательно, и pH в титруемом растворе будет определяться только количеством оставшейся неоттитрованной кислоты (или щелочи) и не зависит от концентрации образовавшейся соли.

При титровании *слабой кислоты сильной щелочью* образующаяся в растворе соль, в отличие от предыдущего случая, будет оказывать существенное влияние на равновесие диссоциации кислоты, так как образуется буферная смесь.

В буферном растворе, содержащем слабую кислоту и ее соль (см. книга 1, «Качественный анализ», гл. IV, § 8):

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{pH} = pK_{\text{кисл}} + pC_{\text{кисл}} - pC_{\text{соли}} \quad (9)$$

При титровании слабого основания сильной кислотой в титруемом растворе возникает смесь слабого основания с его солью, образованной сильной кислотой. В этом случае

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{осн}} C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}} C_{\text{осн}}}$$

$$\text{pH} = 14 - (\text{p}K_{\text{осн}} + \text{p}C_{\text{осн}} - \text{p}C_{\text{соли}}) \quad (10)$$

Пример 1. К 20 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH прилито 5 мл 0,1 н. раствора NaOH . Определить pH полученного раствора.

Найдем концентрацию оставшейся неоттитрованной CH_3COOH . Так как 5 мл 0,1 н. раствора NaOH соответствуют 5 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH , неоттитрованными остаются $20 - 5 = 15$ мл 0,1 н. раствора CH_3COOH . Однако количество CH_3COOH , отвечающее 15 мл 0,1 н. ее раствора, будет заключаться не в 15 мл, а в объеме $20 + 5 = 25$ мл. Следовательно

$$C_{\text{кисл}} = \frac{0,1 \cdot 15}{25} = 0,06 \text{ н.}$$

Определим теперь $C_{\text{соли}}$. Количество CH_3COONa , образовавшееся при нейтрализации CH_3COOH 5 мл 0,1 н. раствора NaOH и эквивалентное 5 мл 0,1 н. раствора, также будет заключаться в 25 мл раствора:

$$C_{\text{соли}} = \frac{0,1 \cdot 5}{25} = \frac{0,1}{5} = 0,02 \text{ н.}$$

Перейдем от $C_{\text{кисл}}$ и $C_{\text{соли}}$ к $\text{p}C_{\text{кисл}}$ и $\text{p}C_{\text{соли}}$:

$$C_{\text{кисл}} = 0,06 = 6 \cdot 10^{-2}; \quad \text{p}C_{\text{кисл}} = 2 - \lg 6 = 2 - 0,78 = 1,22$$

$$C_{\text{соли}} = 0,02 = 2 \cdot 10^{-2}; \quad \text{p}C_{\text{соли}} = 2 - 0,3 = 1,7$$

Зная, что $\text{p}K_{\text{кисл}} = 4,74$ (по предыдущим примерам) и подставив найденные значения в формулу (9), получим:

$$\text{pH} = 4,74 + 1,22 - 1,7 = 4,26$$

Пример 2. Чему равен pH титруемого раствора в тот момент, когда к 20 мл 0,1 н. раствора NH_4OH прилито 10 мл 0,1 н. раствора HCl ?

Так как неоттитрованного 0,1 н. раствора NH_4OH осталось $20 - 10 = 10$ мл, то соответствующее количество NH_4OH заключается не в 10 мл, а в $20 + 10 = 30$ мл раствора:

$$C_{\text{осн}} = \frac{0,1 \cdot 10}{30} = 0,03 = 3 \cdot 10^{-2}; \quad \text{p}C_{\text{осн}} = 2 - \lg 3 = 2 - 0,48 = 1,52$$

$$C_{\text{соли}} = \frac{0,1 \cdot 10}{30} = 0,03; \quad \text{p}C_{\text{соли}} = 1,52$$

Таблица 1. Формулы для вычисления рН и рОН различных растворов

Раствор	[H ⁺]	рН	[ОН ⁻]	рОН
Сильная кислота	$\frac{C_{\text{кисл}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$	$pC_{\text{кисл}}$	—	—
Сильная щелочь	$\frac{C_{\text{осн}}}{K_{\text{осн}}}$	$14 - pC_{\text{осн}}$	$C_{\text{осн}}$	$pC_{\text{осн}}$
Слабая кислота	$\sqrt{\frac{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}}}$	$\frac{pK_{\text{кисл}} + pC_{\text{кисл}}}{2}$	—	—
Слабая щелочь	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{осн}}}{K_{\text{осн}}}}$	$14 - \frac{pK_{\text{осн}} + pC_{\text{осн}}}{2}$	$\sqrt{K_{\text{осн}} C_{\text{осн}}}$	$\frac{pK_{\text{осн}} + pC_{\text{осн}}}{2}$
Соль, образованная: слабым основанием и сильной кислотой	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}}}}$	$7 + \frac{pC_{\text{соли}} - pK_{\text{осн}}}{2}$	—	—
	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}}$	$7 + \frac{pK_{\text{кисл}} - pC_{\text{соли}}}{2}$	—	—
	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}}}$	$7 + \frac{pK_{\text{кисл}} - pC_{\text{осн}}}{2}$	—	—
Слабым основанием и слабой кислотой	$\frac{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$	$pK_{\text{кисл}} + pC_{\text{кисл}} - pC_{\text{соли}}$	—	—
Слабое основание + его соль	$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}}}$	$14 - (pK_{\text{осн}} + pC_{\text{осн}} - pC_{\text{соли}})$	$\frac{K_{\text{осн}} C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$	$pK_{\text{осн}} + pC_{\text{осн}} - pC_{\text{соли}}$

Зная, что $pK_{\text{осн}} = 4,74$, путем подстановки найденных значений в формулу (10) получаем:

$$pH = 14 - (4,74 + 1,52 - 1,52) = 9,26$$

Все выведенные формулы сопоставлены в табл. 1, которой и следует пользоваться при определении pH растворов.

§ 7. Кривые титрования

По мере приливания к кислоте раствора щелочи степень кислотности титруемого раствора изменяется и реакция среды переходит из кислой в нейтральную, а затем в щелочную. Следовательно, pH титруемого раствора зависит от объема прилитого рабочего раствора и его концентрации. Эту зависимость очень удобно выражать графически, откладывая по одной оси координат значения pH, а по другой — соответствующие им объемы прилитого рабочего раствора.

Кривая, выражающая изменение значения pH титруемого раствора в зависимости от объема прилитого рабочего раствора, называется кривой титрования.

Концентрация H^+ -ионов изменяется при титровании в крайне широком промежутке значений. Например, при титровании 0,1 н. H_2SO_4 раствором NaOH значение $[H^+]$ изменится от 10^{-1} до 10^{-7} . Изменение показателя степени при 10 на одну единицу соответствует изменению в 10 раз, поэтому в приведенном примере $[H^+]$ изменяется в 1 000 000 раз. Конечно, откладывать такие значения на графике невозможно. Отсюда особенно ясным становится преимущество выражения степени кислотности растворов в виде pH, значение которого в приведенном примере изменяется только в 7 раз.

Подготовим сетку для построения кривых титрования (рис. 69) и по оси абсцисс будем откладывать объемы прилитого рабочего раствора в миллилитрах, а по оси ординат — значения pH. Горизонтальную линию, проходящую через точку, соответствующую $pH = 7$, назовем *линией нейтральности*, а вертикальную, проходящую через точку, соответствующую объему рабочего раствора, затраченного на титрование (например, 20 мл), *линией эквивалентности*. В тех случаях, когда нормальности титруемого и рабочего растворов одинаковы, эта линия соответствует и объему титруемого раствора и объему рабочего раствора, израсходованному к моменту окончания титрования (в точке эквивалентности).

Построение кривой титрования. Построить кривую титрования — это значит нанести на график следующие точки:

1) исходную точку титрования — соответствующую значению pH титруемого раствора до начала титрования. Эта точка нахо-

дится всегда на вертикальной линии, соответствующей 0 мл рабочего раствора;

2) точку эквивалентности, показывающую, при каком значении рН должно быть закончено титрование. Эта точка всегда лежит на линии эквивалентности;

3) нанести промежуточные точки кривой, показывающие, как изменится рН раствора в процессе титрования.

Эти точки наносят на сетку, пользуясь выведенными ранее формулами для определения рН различных растворов (см. табл. 1).

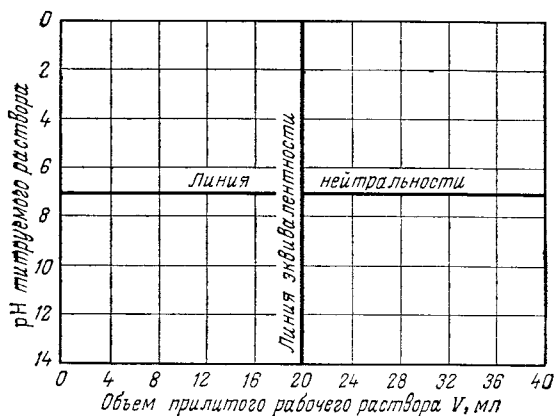


Рис. 69. Сетка для построения кривых титрования.

Очевидно, что форма кривой титрования будет определяться характером взаимодействия титруемого и рабочего растворов. Рассмотрим основные типы кривых титрования.

§ 8. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Проследим, как изменяется кислотность раствора HCl при титровании его раствором NaOH . Пусть в титровальной колбе находится 20 мл 0,1 н. раствора HCl , а в бюретке — также 0,1 н. раствор NaOH .

Исходная точка кривой титрования. Найдем сначала исходную точку кривой титрования, т. е. рН раствора до начала титрования, и нанесем ее на сетку графика (рис. 70). Для титрования взят 0,1 н. раствор HCl , поэтому рН раствора в титровальной колбе равен 1. Следовательно, координаты исходной точки кривой титрования будут: рН = 1 и $V = 0$.

Конечная точка кривой. Теперь определим конечную точку кривой титрования, или точку эквивалентности. Так как нормальность

обоих растворов равна 0,1, то на титрование 20 мл раствора HCl будет израсходовано также 20 мл раствора NaOH. Следовательно, на оси объемов нужно найти точку, соответствующую 20 мл. В точке эквивалентности pH раствора равен 7, потому что в этот момент NaOH полностью нейтрализует HCl и в растворе будет находиться соль NaCl, образованная анионами сильной кислоты и катионами сильной щелочи. Такая соль не подвергается гидролизу, и поэтому среда раствора будет строго нейтральной. Таким образом, координаты точки эквивалентности данной кривой титрования будут: $V = 20$; $pH = 7$.

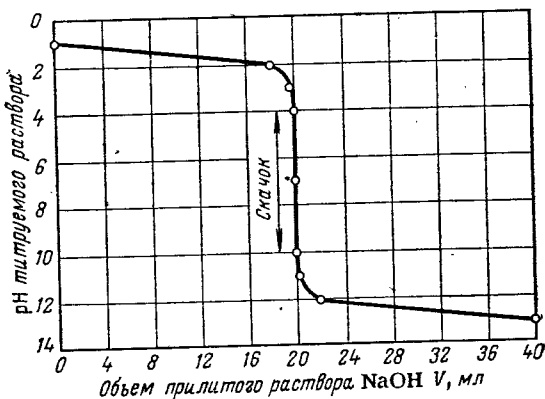


Рис. 70. Кривая титрования сильной кислоты (0,1 н. HCl) сильным основанием (0,1 н. NaOH).

Промежуточные точки. Определив две точки — исходную и конечную, выясним, какой вид должна иметь линия, соединяющая их, т. е. как будет изменяться кислотность титруемого раствора в процессе титрования. Будем наносить на график точки через каждую единицу значения pH.

В исходной точке $pH = 1$, т. е. $[H^+] = [HCl] = 0,1$ н. Следующая точка кривой должна соответствовать значению $pH = 2$ и $[H^+] = [HCl] = 0,01$ н., т. е. концентрация HCl должна понизиться в 10 раз. Очевидно, что для того чтобы осталась 0,1 взятого для титрования количества HCl, т. е. $20 \cdot 0,1 = 2$ мл, необходимо оттитровать $20 \cdot 0,9 = 18$ мл раствора HCl, на что израсходуется 18 мл раствора NaOH.

Следовательно, координаты первой промежуточной точки будут: $pH = 2$; $V = 18$. Отсюда видно, что в начале титрования кислотность раствора уменьшается очень медленно: из бюретки вылито 18 мл NaOH из 20, а значение pH изменилось только на 1 единицу (от 1 до 2).

Для того чтобы понизить концентрацию кислоты еще в 10 раз — с 0,01 н. до 0,001 н. и получить значение $pH = 3$, нужно оттитровать $\frac{9}{10}$ оставшегося количества HCl , т. е. $2 \cdot 0,9 = 1,8$ мл, на что потребуется 1,8 мл раствора $NaOH$. К этому моменту будет израсходовано $18 + 1,8 = 19,8$ мл раствора $NaOH$. Таким образом, координаты второй промежуточной точки будут: $pH = 3$; $V = 19,8$. Положение этой точки показывает, что кривая титрования между точками, соответствующими 18 и 19,8 мл прилитой щелочи, имеет резкий перегиб и далее pH начинает быстро увеличиваться.

Чтобы получить следующую точку кривой титрования, требуется опять оттитровать $\frac{9}{10}$ оставшегося количества HCl , т. е. $0,2 \cdot 0,9 = 0,18$ мл, на что будет израсходовано 0,18 мл раствора $NaOH$. Таким образом, координаты третьей промежуточной точки: $pH = 4$; $V = 18 + 1,8 + 0,18 = 19,98$. Следовательно, из 20 мл HCl , взятых для титрования, в этой точке остается неоттитрованным только 0,02 мл HCl .

Если бы к титруемому раствору можно было прибавить 0,02 мл раствора $NaOH$, то вся кислота была бы нейтрализована и pH раствора стал бы равным 7, т. е. возрос бы сразу на 3 единицы. Это и была бы точка эквивалентности, показывающая, что титрование закончено. Но практически при титровании добавляем рабочий раствор целыми каплями, а объем капли равен 0,04 мл. Приливая целую каплю — 0,04 мл 0,1 н. раствора $NaOH$, прибавляем на 0,02 мл больше, чем требуется для достижения точки эквивалентности, т. е. получим в титровальной колбе не нейтральный, а очень слабощелочной раствор. Поэтому pH раствора изменится по сравнению с третьей промежуточной точкой, в которой $pH = 4$, не на 3 единицы (до $pH = 7$), а на 6 единиц, до значения $pH = 10$, соответствующего слабощелочной среде.

Можно рассчитать pH раствора, находящегося в титровальной колбе в этот момент, другим способом.

В колбе слиты 20 мл 0,1 н. раствора HCl и 20,02 мл 0,1 н. раствора $NaOH$, т. е. в ней содержится $40,02 \approx 40$ мл раствора, в котором заключаются избыточные 0,02 мл 0,1 н. раствора $NaOH$. Следовательно, в этом растворе $[NaOH] = [OH^-]$ во столько раз меньше 0,1 н., во сколько раз 0,02 меньше 40:

$$[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 0,02}{40} = \frac{0,002}{4 \cdot 10} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10} = 0,5 \cdot 10^{-4} \approx 10^{-4}$$

$$pOH = 4; \quad pH = 14 - 4 = 10$$

Точность расчета не намного уменьшится, если не учитывать, что к концу титрования объем раствора в титровальной колбе возрос с 20 до 40 мл, и вести расчет на исходные 20 мл.

Последняя капля прибавленной щелочи вызвала изменение pH сразу на 6 единиц, т. е. $[H^+]$ сразу уменьшилась в $10^6 = 1\,000\,000$ раз,

поэтому на этом участке кривая заняла вертикальное положение относительно оси объемов.

Такое резкое изменение рН, вызванное прибавлением последней капли рабочего раствора, носит название *скачка титрования* и соответствует вертикальному участку кривой титрования. Размер скачка титрования имеет очень важное значение, так как чем больше интервал изменения рН, тем с большей точностью можно провести титрование.

Практически при достижении этой точки титрование заканчивается. Но если продолжить приливание щелочи к титруемому раствору, то щелочность его, т. е. $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]$, продолжала бы расти, приближаясь к 0,1 н., причем это увеличение шло бы таким же путем, каким шло уменьшение кислотности, т. е. вторая половина кривой была бы такой же пологой, как первая.

Таким образом, кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью характеризуется следующими особенностями.

1. Исходная точка титрования лежит в сильноокислой среде.
2. Точка эквивалентности лежит на линии нейтральности.
3. В начале титрования рН изменяется очень медленно. Резкое изменение начинается только при приливании последней 0,1 части рабочего раствора.
4. Скачок титрования (при титровании 0,1 н. раствора кислоты) очень велик — от рН = 4 до рН = 10.

Расчет точек кривой титрования можно свести в таблицу, как, например, это сделано в табл. 2.

Таблица 2. Построение кривой титрования сильной кислоты сильной щелочью

(20 мл 0,1 н. раствора HCl титруется 0,1 н. раствором NaOH)

Объем прилитого раствора щелочи, мл	Объем оставшейся кислоты, мл	Нормальность оставшейся кислоты	$[\text{H}^+]$	рН	Точки кривой
0	20	0,1	10^{-1}	1	Исходная Промежуточные
18	$20 - 18 = 2$	0,01	10^{-2}	2	
19,8	$20 - 19,8 = 0,2$	0,001	10^{-3}	3	
19,98	$20 - 19,98 = 0,02$	0,0001	10^{-4}	4	
20	0	—	10^{-7}	7	Точка эквивалентности
Избыток 0,02 мл	—	Щелочь 0,0001 н.	10^{-10}	10	Практический конец титрования

Если бы титрование шло в обратном порядке, т. е. в титровальной колбе находилась бы щелочь, а в бюретке кислота, то кривая титрования сохранила бы тот же вид, но исходная точка титрования находилась бы в нижней части графика при рН = 13.

§ 9. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

Рассмотрим титрование 20 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH также 0,1 н. раствором NaOH .

Исходная точка кривой титрования. Исходная точка кривой титрования 0,1 н. раствора CH_3COOH лежит значительно ниже исходной точки кривой титрования 0,1 н. раствора HCl . Это объясняется тем, что уксусная кислота диссоциирована почти в 100 раз меньше, чем хлористоводородная кислота (степень электролитической диссоциации 0,1 н. раствора CH_3COOH $\alpha \approx 1\%$; для 0,1 н. раствора HCl $\alpha \approx 90\%$). Отсюда $[\text{H}^+]$ в 0,1 н. растворе CH_3COOH также в 100 раз меньше, чем в 0,1 н. растворе HCl , и рН будет равен не 1, а 3.

Более точное значение рН исходной точки кривой титрования найдем по формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{кисл}} + \text{p}C_{\text{кисл}}}{2}$$

$$K_{\text{кисл}} = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad \text{p}K_{\text{кисл}} = 4,74$$

$$C_{\text{кисл}} = 0,1; \quad \text{p}C_{\text{кисл}} = 1$$

$$\text{pH} = \frac{4,74 + 1}{2} = 2,87 \approx 3$$

Точка эквивалентности. Теперь определим рН в точке эквивалентности. В момент окончания титрования будут слиты эквивалентные количества растворов CH_3COOH и NaOH . Следовательно, в титровальной колбе будет находиться раствор соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием. Для раствора такой соли (см. табл. 1).

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_{\text{кисл}} - \text{p}C_{\text{соли}}}{2}$$

В данном случае, как и в предыдущем, $\text{p}K_{\text{кисл}} = 4,74$; концентрация соли по сравнению с 0,1 н. уменьшится в 2 раза:

$$C_{\text{соли}} = 0,05 \text{ н.} \quad \text{p}C_{\text{соли}} = 2 - \lg 5 = 1,3$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{4,74 - 1,3}{2} = 8,72 \approx 9$$

Промежуточные точки. Определив начальную и конечную точки титрования, рассчитаем промежуточные точки. Эти точки кривой будут соответствовать одновременному присутствию в растворе неоттитрованной слабой кислоты и соли, образовавшейся в результате ее частичной нейтрализации. Следовательно, для расчета можно воспользоваться формулами для нахождения значений $[\text{H}^+]$ и рН в растворах слабой кислоты в присутствии ее соли

(см. табл. 1):

$$[H^+] = \frac{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}; \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} + \text{p}C_{\text{кисл}} - \text{p}C_{\text{соли}}$$

Рассчитаем первую промежуточную точку, соответствующую 5 мл прилитого 0,1 н. раствора NaOH. Определим сначала количество (в миллилитрах 0,1 н. раствора) оставшейся кислоты. Оно будет равно $20 - 5 = 15$ мл, так как 5 мл 0,1 н. раствора NaOH оттитровало 5 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH , причем образовалось эквивалентное количество CH_3COONa — также 5 мл 0,1 н. раствора. Объем раствора в титровальной колбе увеличился до $20 + 5 = 25$ мл, в котором и содержится оставшаяся CH_3COOH . Следовательно, $C_{\text{кисл}}$ в титровальной колбе составляет не 0,1 н., а

$$\frac{0,1 \cdot 15}{25} = 0,06 \text{ н.}; \quad \text{p}C_{\text{кисл}} = 2 - \lg 6 = 2 - 0,78 = 1,22$$

Теперь определим концентрацию образовавшейся соли в этот момент титрования. Как мы видели выше, 0,1 н. раствора CH_3COONa образовалось 5 мл, но это количество соли также находится в общем объеме 25 мл. Поэтому

$$C_{\text{соли}} = \frac{0,1 \cdot 5}{25} = 0,02 \text{ н.}; \quad \text{p}C_{\text{соли}} = 2 - \lg 2 = 2 - 0,3 = 1,7$$

Следовательно

$$\text{p}K_{\text{кисл}} = 4,74; \quad \text{p}C_{\text{кисл}} = 1,22; \quad \text{p}C_{\text{соли}} = 1,7$$

Подставив все эти данные в формулу для нахождения pH раствора, получим для первой промежуточной точки:

$$\text{pH} = 4,74 + 1,22 - 1,7 = 4,26$$

Следующую точку кривой титрования рассчитаем для момента, в котором будет прилито 10 мл раствора NaOH:

$$C_{\text{кисл}} = \frac{0,1 \cdot (20 - 10)}{(20 + 10)} = 0,03 \text{ н.}$$

$$\text{p}C_{\text{кисл}} = 2 - \lg 3 = 2 - 0,48 = 1,52$$

$$C_{\text{соли}} = \frac{0,1 \cdot 10}{30} = 0,03 \text{ н.}; \quad \text{p}C_{\text{соли}} = 1,52$$

$$\text{pH} = 4,74 + 1,52 - 1,52 = 4,74$$

Рассчитаем теперь pH третьей промежуточной точки для $V = 15$ мл:

$$C_{\text{кисл}} = \frac{0,1 \cdot (20 - 15)}{(20 + 15)} = 0,014 \text{ н.}$$

$$\text{p}C_{\text{кисл}} = 3 - \lg 14 = 3 - 1,15 = 1,85$$

$$C_{\text{соли}} = \frac{0,1 \cdot 15}{35} = 0,04 \text{ н.}; \quad \text{p}C_{\text{соли}} = 2 - \lg 4 = 2 - 0,6 = 1,4$$

$$\text{pH} = 4,74 + 1,85 - 1,4 = 5,19$$

Расчет дальнейших точек кривой титрования 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором NaOH приведен в табл. 3, и на основании данных, указанных в графах « V_{NaOH} » и pH , построена кривая, изображенная на рис. 71.

При дальнейшем титровании pH раствора будет определяться только избытком 0,1 н. раствора NaOH .

Таким образом, кривая титрования слабой кислоты сильной щелочью характеризуется следующими признаками:

1) исходная точка титрования лежит в менее кислой среде, чем при титровании сильной кислоты;

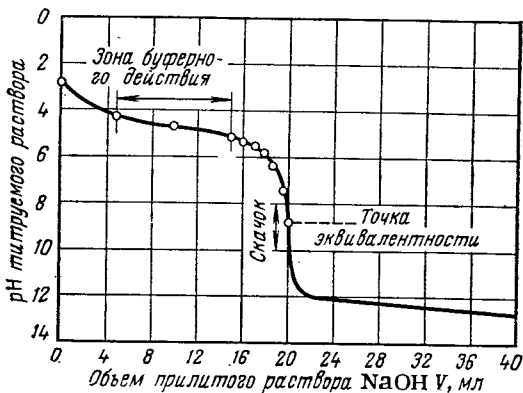


Рис. 71. Кривая титрования слабой кислоты (0,1 н. CH_3COOH) сильным основанием (0,1 н. NaOH).

- 2) точка эквивалентности лежит в слабощелочной среде;
- 3) средняя часть кривой титрования является более полой, чем на кривой титрования сильной кислоты;
- 4) скачок титрования невелик — от $\text{pH} = 8$ до $\text{pH} = 10$ и соответственно этому вертикальная часть кривой значительно меньше, чем в случае титрования сильной кислоты.

Буферное действие CH_3COO^- -ионов. Рассматривая эту кривую, нетрудно заметить, что она гораздо более сглажена, чем кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью, и не имеет такого резкого перегиба.

Если при титровании раствора HCl щелочью для изменения pH на единицу пришлось прибавить 18 мл рабочего раствора, то в этом случае достаточно было приблизительно 4 мл (см. рис. 71).

Разница объясняется тем, что при титровании сильной кислоты сильной щелочью концентрация H^+ -ионов уменьшается только в результате их соединения с ионами OH^- .

В случае же титрования слабой кислоты сильной щелочью H^+ -ионы соединяются не только с OH^- -ионами, но и с анионами

Таблица 3. Данные для построения кривой титрования слабой кислоты сильной щелочью

V_{NaOH} мл	$V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ мл	Объем рас- твора в кол- ве, мл	$C_{\text{кисл}}$	$pC_{\text{кисл}}$	$C_{\text{соли}}$	$pC_{\text{соли}}$	Расчет pH раствора ($pK_{\text{кисл}}=4,74$)	pH	Точка кривой
0	20	20	0,1 н.	1	—	—	$\frac{4,74 + 1}{2}$	2,87	Исходная
5	15	25	$\frac{0,1 \cdot 15}{25} = 0,06$ н.	1,22	$\frac{0,1 \cdot 5}{25} = 0,02$ н.	1,7	$4,74 + 1,22 = 1,7$	4,26	1 промежуточная
10	10	30	$\frac{0,1 \cdot 10}{30} = 0,03$ н.	1,52	$\frac{0,1 \cdot 10}{30} = 0,03$ н.	1,52	$4,74 + 1,52 = 1,52$	4,74	2
15	5	35	$\frac{0,1 \cdot 5}{35} = 0,014$ н.	1,85	$\frac{0,1 \cdot 15}{35} = 0,04$ н.	1,4	$4,74 + 1,85 = 1,4$	5,19	3
16	4	36	$\frac{0,1 \cdot 4}{36} = 0,011$ н.	1,96	$\frac{0,1 \cdot 16}{36} = 0,044$ н.	1,36	$4,74 + 1,96 = 1,36$	5,34	4
17	3	37	$\frac{0,1 \cdot 3}{37} = 0,008$ н.	2,1	$\frac{0,1 \cdot 17}{37} = 0,046$ н.	1,34	$4,74 + 2,1 = 1,34$	5,50	5
18	2	38	$\frac{0,1 \cdot 2}{38} = 0,005$ н.	2,3	$\frac{0,1 \cdot 18}{38} = 0,047$ н.	1,33	$4,74 + 2,3 = 1,33$	5,71	6
19	1	39	$\frac{0,1 \cdot 1}{39} = 0,0026$ н.	2,6	$\frac{0,1 \cdot 19}{39} = 0,049$ н.	1,31	$4,74 + 2,6 = 1,31$	6,03	7
19,95	0,05	~ 40	$\frac{0,1 \cdot 0,05}{40} = 0,0001$ н.	4	$\frac{0,1 \cdot 20}{40} = 0,05$ н.	1,30	$4,74 + 4 = 1,3$	7,44	8
20	0	40	—	—	$\frac{0,1 \cdot 20}{40} = 0,05$ н.	1,30	$7 + \frac{4,74 - 1,3}{2}$	8,72	Эквивалент- ность
20,05	Избыток NaOH 0,05	~ 40	$C_{\text{осн}} = \frac{0,1 \cdot 0,05}{40} = 0,0001$ н.	$pC_{\text{осн}} = 4$	—	—	$14 - 4$	10,0	Конечная

(в данном случае с CH_3COO^- -ионами), вследствие чего в начале титрования $[\text{H}^+]$ убывает гораздо быстрее, и кривая титрования более резко изгибается вниз.

Такое влияние CH_3COO^- -ионов, вызывающих сглаживание кривой титрования, носит название *буферного действия*.

Значение $[\text{H}^+]$ в растворе слабой кислоты в присутствии ее соли определяется формулой (см. табл. 1):

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

Отсюда следует, что если концентрация кислоты в растворе будет равна концентрации соли, то

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 1; \quad [\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}}$$

Это означает, что если в такой смеси $C_{\text{кисл}}$ и $C_{\text{соли}}$ имеют близкие значения, то pH раствора будет оставаться постоянным даже при прибавлении довольно значительных количеств кислоты и щелочи. Как раз такое соотношение между $C_{\text{кисл}}$ и $C_{\text{соли}}$ наблюдается при титровании слабой кислоты сильным основанием во второй промежуточной точке (см. рис. 71).

Точно такая же закономерность в отношении $[\text{OH}^-]$ наблюдается для смесей растворов слабых оснований и их солей, например $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Смеси, составленные из растворов слабой кислоты и ее соли (или слабого основания и его соли), носят название *буферных растворов* или *буферных смесей* (см. книга 1, «Качественный анализ», гл. IV, § 8).

§ 10. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

В качестве примера рассмотрим титрование 20 мл 0,1 н. раствора NH_3 также 0,1 н. раствором HCl .

В отличие от всех предыдущих случаев здесь в титровальной колбе находится не кислота, а основание. Поэтому кривая титрования пойдет не сверху вниз, а наоборот — снизу вверх, так как исходная точка титрования будет соответствовать pH 0,1 н. раствора NH_4OH . Далее, промежуточным точкам будет соответствовать смесь слабого основания с его солью, т. е. так же, как и у предыдущей кривой, буферный раствор, pH которого будет близок к $\text{p}K_{\text{осн}}$. Буферное действие в этом случае будет оказывать ион NH_4^+ , реагирующий с ионами OH^- с образованием NH_4OH .

Наконец, точка эквивалентности на этой кривой должна соответствовать pH соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, т. е. будет лежать в слабокислой среде.

Таким образом, характерные признаки кривой титрования слабого основания сильной кислотой (рис. 72) следующие:

- 1) исходная точка лежит в слабощелочной среде;
- 2) точка эквивалентности лежит в слабокислой среде;
- 3) средняя часть кривой пологая вследствие буферного действия иона NH_4^+ ;
- 4) скачок титрования небольшой — приблизительно между $\text{pH} = 4$ и $\text{pH} = 6$.

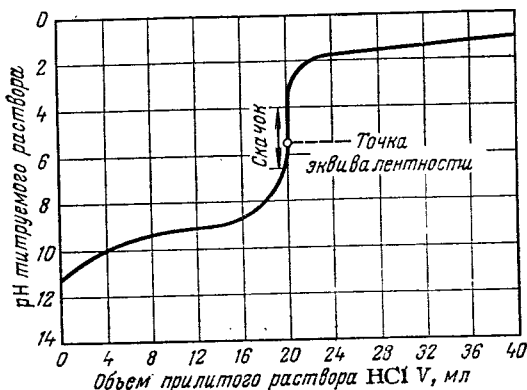


Рис. 72. Кривая титрования слабого основания (0,1 н. NH_3) сильной кислотой (0,1 н. HCl).

Для лучшего усвоения материала этого раздела полезно самостоятельно рассчитать все точки кривой титрования слабого основания сильной кислотой, все расчеты свести в таблицу, аналогичную табл. 3, и построить кривую титрования, сравнив ее с рис. 72.

§ 11. Сравнение кривых титрования

Кривые титрования одноосновных кислот. Рассматривая ветви всех полученных кривых, расположенные выше и ниже точки эквивалентности, можно заметить, что они делятся на два типа: I тип — ветви с крутым изгибом, соответствующие сильной кислоте или щелочи, и II тип — сглаженные ветви, соответствующие слабой кислоте или основанию. Так, на кривой титрования сильной кислоты сильной щелочью (рис. 73, а) обе ветви «крутые», а кривая титрования слабой кислоты сильной щелочью (рис. 73, б) образована верхней пологой ветвью, относящейся ко II типу, и нижней — крутой I типа. Наконец, в кривой титрования слабого основания сильной кислотой (рис. 73, в) нижняя ветвь пологая, а верхняя крутая.

Нетрудно заметить, что ветви кривых I типа, соответствующие сильным компонентам, увеличивают область скачка, а ветви кривых II типа, соответствующие слабым компонентам, уменьшают его. Поэтому кривая *a* (рис. 73) с обеими ветвями I типа имеет самый большой скачок титрования. Кривые *b* и *в* состоят из разных ветвей I и II типа и поэтому имеют гораздо меньший скачок. Таким образом, в случае наличия слабого компонента скачок всегда уменьшается. Если же титровать слабое основание слабой кислотой, то кривая титрования будет состоять из обеих ветвей II типа (рис. 73, *г*) и совсем не будет иметь вертикальной части, т. е. в этом случае не будет наблюдаться заметный скачок титрования. При титровании слабого основания слабой кислотой рН титруемого раствора изменяется настолько постепенно, что установить точно момент, когда следует прекратить титрование (т. е. точку эквивалентности), практически невозможно, поэтому такое титрование никогда не применяют.

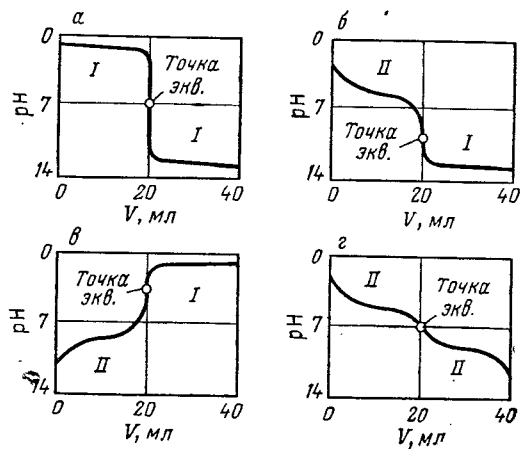
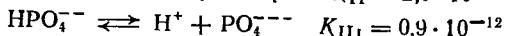
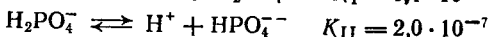


Рис. 73. Кривые титрования:

a—сильной кислоты сильным основанием; *б*—слабой кислоты сильным основанием; *в*—слабого основания сильной кислотой; *г*—слабой кислоты слабым основанием.

Кривые титрования многоосновных кислот. Многоосновные кислоты, как известно, диссоциируют последовательно, по ступеням. Для сильных кислот такая ступенчатая диссоциация не отражается на характере кривых титрования, которые имеют такой же вид, как для одноосновных кислот. Поэтому кривые титрования одноосновной хлористоводородной и двухосновной серной кислоты имеют одну точку эквивалентности.

Совсем другая картина наблюдается при титровании слабых многоосновных кислот. Возьмем в качестве примера ортофосфорную кислоту H_3PO_4 , диссоциирующую в три ступени, причем каждой ступени соответствует своя константа диссоциации:



В этом случае имеется как бы смесь трех кислот с тремя различными константами диссоциации. Поэтому при титровании таких

кислот для каждой ступени диссоциации имеется своя точка эквивалентности, характеризующаяся перегибом кривой. Так, кривая титрования фосфорной кислоты раствором едкой щелочи должна иметь три точки эквивалентности и три соответствующих им скачка титрования (рис. 74). Однако все эти перегибы кривой не резки, особенно второй и третий. Практически представляется возможным более или менее точно установить только первую точку эквивалентности; вторая плохо заметна, а третья точка эквивалентности, в сущности говоря, совсем отсутствует. Это объясняется гидролизом образующегося при титровании K_3PO_4 :

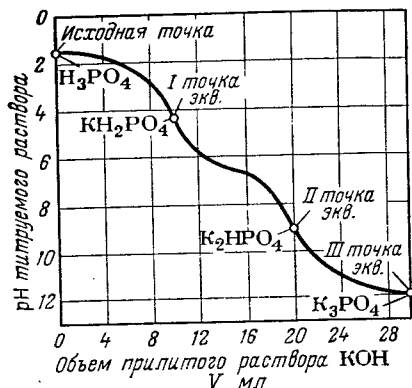


Рис. 74. Кривая титрования фосфорной кислоты (0,1 н. раствор) раствором едкой щелочи (0,1 н. KOH).

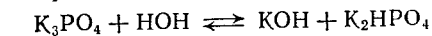
удаётся установить лишь в том случае, когда константы диссоциации разных ступеней отличаются между собой не менее чем в 10^6 раз.

§ 12. Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации

Пользуясь выведенными в предыдущих параграфах формулами и зная химические свойства участвующих в титровании веществ, можно с вполне достаточной точностью рассчитать, при каком значении pH титруемого раствора следует закончить титрование. Для того чтобы иметь возможность выполнить титрование по методу нейтрализации, необходимо определить, в какой именно момент титрования содержимое титровальной колбы примет рассчитанное значение pH. Очевидно, что в этот момент в растворе должны произойти какие-то изменения, которые можно установить или непосредственным наблюдением или, в более сложных случаях, при помощи измерительных приборов.

Чаще всего момент окончания титрования устанавливают по изменению цвета прибавляемого в небольшом количестве к титруемому раствору индикатора.

Индикатором в методе нейтрализации называется *вещество, изменяющее свой цвет в определенном интервале значений pH среды, в которую оно введено.*



Конечный раствор мало отличается по щелочности от рабочего раствора. Обычно точки эквивалентности, соответствующие отдельным ступеням диссоциации многоосновной кислоты,

Способностью изменять свой цвет в зависимости от степени кислотности или щелочности среды обладают многие органические вещества, причем в зависимости от их специфических свойств изменение цвета происходит при различных значениях рН.

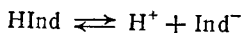
В различных случаях титрование нужно заканчивать при разных значениях рН, и поэтому необходимо знать, при каких титрованиях какие именно индикаторы следует применять.

Для того чтобы при выборе индикатора не допустить грубых ошибок, необходимо прежде всего выяснить химическое строение индикаторов и причины, вызывающие изменение их цвета.

Существует несколько теорий, объясняющих изменение окраски индикаторов. Одну из них, наиболее доступно объясняющую это явление, мы и рассмотрим.

Изменение окраски индикаторов. Большинство индикаторов представляет собой слабые органические кислоты или основания. Поэтому молекулу индикатора можно изобразить в виде HInd или IndOH .

Если индикатор является кислотой, то в растворе он должен диссоциировать на ионы



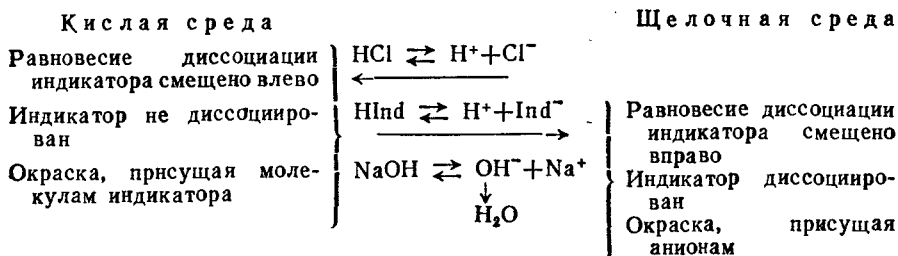
причем эта реакция обратима.

Главной особенностью индикаторов, которая дает возможность применять их для указанной выше цели, является то, что их анионы (или катионы в случае основного индикатора) и недиссоциированные молекулы имеют различную окраску.

Согласно *ионной теории* индикаторов изменение цвета индикатора вызывается смещением равновесия диссоциации. Если это равновесие смещено влево, то в растворе преобладают недиссоциированные молекулы индикатора, и окраска раствора соответствует окраске молекул. При смещении равновесия диссоциации вправо в растворе будут преобладать ионы индикатора, и раствор примет цвет аниона. Наконец, если в растворе будут приблизительно в равных количествах одновременно находиться и молекулы, и ионы индикатора, раствор будет иметь смешанную окраску.

Что же определяет состояние равновесия этой реакции и смещает его? В соответствии с законом действия масс концентрация недиссоциированных молекул и анионов индикатора определяется концентрацией ионов H^+ , т. е. рН раствора, в котором находится индикатор. Увеличение $[\text{H}^+]$ ведет к уменьшению $[\text{Ind}^-]$ и увеличению $[\text{HInd}]$. Уменьшение $[\text{H}^+]$ приводит к обратному явлению. Очевидно, что введение в раствор кислоты будет увеличивать $[\text{H}^+]$ и смещать равновесие диссоциации индикатора влево. Введение щелочи, наоборот, будет уменьшать $[\text{H}^+]$ (вследствие связывания H^+ -ионов OH^- -ионами в молекулу H_2O) и смещать равновесие

диссоциации индикатора вправо. Сказанное можно изобразить схемой:

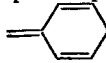


Следовательно, если в недиссоциированном состоянии индикатор окрашен в красный цвет, а возникающие при его диссоциации анионы — в желтый, то в кислоте индикатор приобретает красную окраску, а в щелочи — желтую.

Согласно *хромофорной теории* индикаторов изменение их окраски связано с обратимой перегруппировкой атомов в молекуле органического соединения. Такая обратимая перегруппировка в органической химии называется *таутомерией*. Если в результате *таутомерного изменения строения* в молекуле органического соединения появляются особые группировки (обычно с чередующимися двойными и одинарными связями), называемые *хромофорами*, органическое вещество приобретает окраску. Когда таутомерное превращение ведет к изменению строения хромофора — окраска изменяется; если же после перегруппировки молекула не содержит более хромофора — окраска исчезает.

Таким образом, один и тот же индикатор может существовать в двух формах с разным строением молекул, причем эти формы могут переходить одна в другую, и в растворе между ними устанавливается равновесие.

В качестве примера можно рассмотреть структурные изменения в молекуле фенолфталеина под действием растворов щелочей и кислот (при различных значениях pH). Реакция, в результате которой благодаря таутомерной перестройке структуры молекулы фенолфталеина в ней возникает хромофорная группировка

, обуславливающая появление окраски, протекает согласно следующему уравнению:



Смещение равновесия между таутомерными формами происходит постепенно. Поэтому и цвет индикатора изменяется не сразу, а переходя через смешанную окраску к цвету анионов. Практически, когда частиц окрашенной формы меньше 10%, их цвет не обнаруживается. Окраска становится наиболее резкой, когда окрашенных частиц больше 90%.

Процесс изменения окраски индикатора в зависимости от степени его диссоциации схематически показан в табл. 4.

Таблица 4. Изменение окраски индикатора в зависимости от степени его диссоциации

Степень диссоциации индикатора %	В растворе содержится		Раствор окрашен в цвет
	молекул	ионов	
> 10, но < 50	Много	Очень мало	Молекул
< 10	Много	Мало	Молекул с оттенком цвета ионов
> 50, но < 90	Мало	Много	Смешанный Ионов с оттенком цвета молекул
> 90	Очень мало	Много	Ионов

Интервал перехода индикаторов. Если бы все индикаторы являлись кислотами или основаниями одинаковой силы, то равновесие реакций их диссоциации смешалось бы при одной и той же $[H^+]$, а следовательно, они все меняли бы свою окраску при одном и том же значении рН. Однако различные индикаторы являются кислотами или основаниями различной силы и характеризуются различными константами диссоциации.

Константу диссоциации индикатора обозначают $K_{\text{инд}}$:

$$K_{\text{инд}} = \frac{[H^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (1)$$

Чем больше $K_{\text{инд}}$, тем труднее смещается ионное равновесие.

При каком же именно значении рН будет меняться цвет индикатора? Это легко рассчитать, пользуясь уравнением ионного равновесия индикатора и данными табл. 4.

Согласно табл. 4, индикатор будет иметь промежуточную смешанную окраску тогда, когда концентрация ионов будет равна концентрации недиссоциированных молекул индикатора, т. е. при

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 1$$

При этом условии из уравнения (1) получим: $[H^+] = K_{\text{инд}}$ и $\text{pH} = \text{p}K_{\text{инд}}$. Следовательно, индикатор имеет смешанную окраску,

если рН среды, в которой он находится, равен $pK_{\text{инд}}$. Но изменение окраски индикатора происходит не сразу, а постепенно. К цвету молекул индикатора начинает примешиваться цвет его ионов еще тогда, когда $[\text{Ind}^-] = 10\%$, а $[\text{HInd}] = 90\%$, т. е. при соотношении

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{10}{90} = \frac{1}{9} \approx \frac{1}{10}$$

Подставив это значение в уравнение (1), получим:

$$[\text{H}^+] \frac{1}{10} = K_{\text{инд}} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{инд}} \cdot 10}{1}$$

$$pH = pK_{\text{инд}} - 1$$

Закончится же изменение окраски индикатора, когда

$$\frac{[\text{Ind}]}{[\text{HInd}]} = \frac{90}{10} \approx 10$$

откуда, также после подстановки в уравнение (1),

$$[\text{H}^+] \cdot 10 = K_{\text{инд}} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{инд}}}{10}$$

$$pH = pK_{\text{инд}} + 1$$

Таким образом, при добавлении щелочи к кислоте изменение окраски индикатора начнется при $pH = pK_{\text{инд}} = 1$, и новую окраску индикатор приобретает при $pH = pK_{\text{инд}} + 1$.

После этого, сколько бы щелочи ни добавляли, окраска больше изменяться не будет, так как изменение окраски вызывается уменьшением количества недиссоциированных молекул и увеличением количества ионов, а при $pH = pK_{\text{инд}} + 1$ уже подавляющее большинство молекул HInd диссоциировано и число их в растворе больше увеличиваться не может.

Интервал значений рН, в котором индикатор изменяет свою окраску, называется интервалом перехода индикатора.

Интервал перехода индикатора определяется значением его константы диссоциации, а $K_{\text{инд}}$ у различных индикаторов разные, поэтому интервалы перехода различных индикаторов лежат в разных областях шкалы рН, причем интервал перехода каждого индикатора равен приблизительно двум единицам рН.

В табл. 5 приведены основные данные о некоторых чаще всего применяемых индикаторах, а на рис. 75 — интервалы перехода рН.

Наряду с индикаторами, имеющими один интервал перехода, существуют и другие, способные менять свою окраску в нескольких

рН	Метиловый оранжевый	Метиловый красный	Нейтральный красный	Фенол- фталеин
0				
1				
2	Розовый	Красный	Желтый	
3	3,1			
4		4,2	Красный	
5	4,4			Бесцветный
6			6,8	
7		6,2		
8	Желтый		8	
9		Желтый		
10			Желто-оранжевый	10
11				Магентовый
12				
13				
14				

Рис. 75. Интервалы перехода некоторых индикаторов.

интервалах pH. Например, метиловый фиолетовый (фиолетовые чернила) имеет три окраски, причем каждая из этих окрасок соответствует своему значению pH:

pH среды		Окраска индикатора	
От 0,13 до 0,5		желтая	переходит в зеленую
» 1 » 1,5		зеленая	» в синюю
» 2,0 » 3,0		синяя	» в фиолетовую

Смешивая растворы различных индикаторов, можно получить «универсальные» индикаторы, изменяющие свою окраску на всем протяжении шкалы pH (см. книга I, «Качественный анализ», гл. IV, § 7).

§ 13. Определение pH среды при помощи индикаторов

Каким же образом можно при помощи индикатора определить pH неизвестного раствора?

Предположим, что к раствору прибавили каплю индикатора метилового оранжевого, отчего раствор приобрел желтую окраску. Из рис. 75 видно, что желтая окраска метилового оранжевого соответствует значениям pH от 4,4 до 14, т. е. взятый раствор может быть и слабокислым (pH = 4,4—7), и нейтральным (pH = 7), и слабощелочным (pH = 7—10), и даже сильнощелочным (pH > 10). Таким образом, в приведенном случае при помощи индикатора метилового оранжевого получим очень мало сведений о кислотности исследуемого раствора. Можно только сказать, что данный раствор не является сильнокислым.

Рассмотрим второй случай — исследуемый раствор от прибавления метилового оранжевого окрасился в розовый цвет. В этом случае на основании того же рис. 75 можно сделать более определенный вывод, а именно, что этот раствор сильнокислый, так как если бы он был слабокислым или щелочным, то от метилового оранжевого он стал бы желтым. Хотя это заключение более определенное, чем в первом случае, тем не менее и такая точность анализа удовлетворить не может.

Наконец, рассмотрим третий случай, когда раствор от прибавления метилового оранжевого окрасился в промежуточный — оранжевый цвет. Зная, что метиловый оранжевый имеет оранжевую окраску только в интервале pH между 3,1 и 4,4, можно сказать, что pH раствора больше 3,1 и меньше 4,4. На основании этого примера можно сделать вывод: *индикатор только в том случае указывает определенное значение pH раствора, когда это значение pH соответствует переходной окраске индикатора, т. е. его интервалу перехода.*

Таким образом, для определения различных значений рН растворов требуется не один индикатор, а целый набор их. С помощью таких наборов индикаторов можно определять реакцию среды растворов с точностью до 0,1—0,3 единицы рН.

Интервалы перехода индикаторов, приведенные на рис. 75, перекрывают большую часть шкалы рН (от 3 до 10), т. е. как раз тот интервал значений рН, в котором обычно заканчивается большинство титрований. Поэтому в обычной практике вполне можно удовлетвориться четырьмя или даже тремя из приведенных индикаторов. Определение нейтральной точки ($\text{pH} = 7$) при титровании совсем не обязательно.

При пользовании индикаторами не следует забывать, что сами индикаторы в большинстве случаев являются кислотами. Например, метиловый оранжевый более сильная кислота, чем уксусная. Поэтому прибавление индикатора к титруемому раствору в больших количествах поведет к значительным ошибкам, так как рабочий раствор будет расходоваться также на нейтрализацию H^+ -ионов индикатора, протекающую с образованием хорошо диссоциирующей соли. Кроме того, чем выше концентрация индикатора, тем меньше будет резкость изменения его цвета, что также приведет к увеличению ошибки определения.

Выбор индикатора. Приступая к титрованию, необходимо сначала рассчитать значение рН, при котором следует закончить титрование раствора. В соответствии с этим значением рН и выбирают индикатор, так как нужно, чтобы индикатор изменял цвет при значении рН, отвечающем точке эквивалентности данного титрования. Например, если точка эквивалентности при титровании уксусной

Таблица 5. Характеристика наиболее употребительных индикаторов

Индикатор	$K_{\text{инд}}$	$\text{p}K_{\text{инд}}$	Интервал перехода рН	Цвет		
				сильнокислая среда	сильнощелочная среда	при $\text{pH} = \text{p}K_{\text{инд}}$
Тропеолин 00	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2	1,3—3,2	Красный	Желтый	Оранжевый
Метиловый оранжевый	$1,8 \cdot 10^{-4}$	4	3,1—4,4	Розовый	»	То же
Метиловый красный	10^{-5}	5	4,2—6,2	Красный	»	»
Лакмус	—	—	5—8	»	Синий	Фиолетовый
Нейтральный красный	10^{-7}	7	6,8—8,0	»	Желтый	Оранжевый
Фенолфталеин	$2 \cdot 10^{-10}$	10	8,2—10	Бесцветный	Малиновый	Розовый
Ализаринновый желтый	10^{-12}	12	11—13	Желтый	Сиреневый	Лиловый

кислоты едким натром лежит около $pH = 9$, то для выполнения этого титрования нужно взять индикатор с интервалом перехода также около 9. По табл. 5 находим, что таким индикатором является фенолфталеин (интервал перехода между $pH=8$ и $pH=10$). Прибавив каплю раствора фенолфталеина к титруемой уксусной кислоте, получим бесцветный раствор, к которому нужно прибавлять щелочь до тех пор, пока он не окрасится в розовый цвет.

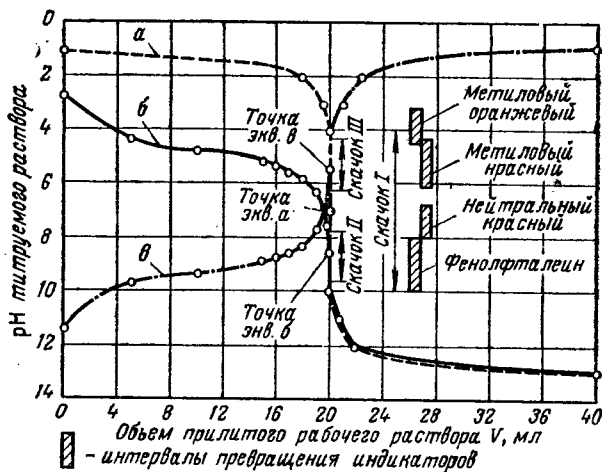


Рис. 76. Кривые титрования:

а — сильной кислоты сильным основанием; б — слабой кислоты сильным основанием; в — слабого основания сильной кислотой. Заштрихованы интервалы переходов индикаторов.

В этот момент pH раствора будет равен 9, что и укажет на достижение эквивалентного соотношения между кислотой и щелочью. Тогда титрование нужно прекратить и сделать отсчет по бюретке.

В действительности нет необходимости подыскивать индикатор, для которого pH интервала превращения строго соответствует pH точки эквивалентности данного титрования. Как показывают кривые титрования, точка эквивалентности лежит приблизительно в середине скачка pH , а этот скачок наступает при изменении pH раствора от прибавления последней капли рабочего раствора. Поэтому от прибавления последней капли изменяет цвет все индикаторы, интервал перехода которых соответствует скачку титрования.

Из сказанного вытекает главное правило выбора индикатора. Титрование в методе нейтрализации следует выполнять в присутствии такого индикатора, интервал перехода которого заключается в интервале скачка pH на кривой титрования данного вещества.

Поскольку все виды титрований, встречающиеся в методе нейтрализации, сводятся к трем основным типам, которым соответствуют три типа кривых титрования (рис. 76), рассмотрим вопрос о выборе индикатора для каждого из этих случаев.

Титрование сильной кислоты сильным основанием. Как показывает кривая (а) титрования сильной кислоты сильным основанием, последняя капля рабочего раствора щелочи в этом случае вызывает очень резкое изменение рН (от 4 до 10). В указанных пределах значений рН наблюдается изменение окраски большинства рассматриваемых индикаторов. Следовательно, в этом случае применение любого из перечисленных выше индикаторов (см. табл. 5 и рис. 76), кроме первого и последнего, приведет к приблизительно одинаковому результату.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. При титровании слабой кислоты сильным основанием (кривая б) скачок титрования наблюдается в пределах от 8 до 10 единиц рН, а потому выбор индикатора более ограничен. В этом случае можно воспользоваться только фенолфталеином, для которого область перехода окраски лежит в интервале от 8 до 10 единиц рН.

Чтобы показать, какие ошибки могут возникнуть вследствие неправильного выбора индикатора, рассмотрим в качестве примера случай титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии различных индикаторов.

Предположим, что для этой цели мы воспользовались метиловым оранжевым с интервалом перехода от 3,1 до 4,4 единиц рН. Как показывает кривая (см. рис. 71, стр. 187), до начала титрования $\text{pH} = 2,87$. Следовательно, прибавленный метиловый оранжевый окрасит раствор в розовый цвет. Но уже в самом начале титрования значение рН раствора становится равным 3, т. е. после приливания всего около 0,5 мл рабочего раствора раствор примет желтоватый оттенок, так как верхняя граница интервала перехода метилового оранжевого составляет 3,1. Зная, что рабочего раствора израсходовано еще очень мало, мы, конечно, продолжим титрование дальше, однако после приливания 6 мл рабочего раствора титруемый раствор приобретает значение $\text{pH} = 4,4$ и станет желтым (так как для метилового оранжевого 4,4 — нижняя граница интервала перехода). Это означает, что при продолжении титрования цвет раствора больше изменяться не будет, поэтому титрование приходится прекратить, хотя израсходовано всего 6 мл рабочего раствора вместо требуемых 20 мл. Найденное количество CH_3COOH окажется в 3—4 раза меньше действительно заключающегося в титруемом растворе.

Пример. Какую ошибку допустит аналитик, если он будет вести титрование 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии метилового красного?

Для получения ответа на этот вопрос нужно на графике кривой

данного титрования (см. рис. 71, стр. 187) из точек оси ординат (т. е. pH), соответствующих верхней и нижней границам интервала превращения метилового красного (4,2 и 6,2), провести линии, параллельные оси абсцисс, до пересечения с кривой. Из точек пересечения опустить перпендикуляры на ось абсцисс, на которой отложены объемы. Полученные точки на оси абсцисс будут соответствовать объему раствора NaOH, израсходованного при титровании. Таким образом, найдем, что при титровании до pH = 4,2 — верхней границы интервала перехода метилового красного (желтовато-розовый цвет) — должно быть израсходовано 4 мл 0,1 н. раствора NaOH, а при титровании до pH = 6,2 — нижней границы (желтый цвет) — будет прибавлено 18,5 мл вместо 20, т. е. на 1,5 мл меньше требуемого количества. Ошибка будет равна:

$$\frac{20 - 100\%}{1,5 - x\%} \quad x = \frac{1,5 \cdot 100}{20} = 7,5\%$$

Конечно, такая ошибка в аналитической работе совершенно недопустима.

Титрование слабого основания сильной кислотой. Форма соответствующей кривой титрования (см. рис. 76, кривая в) показывает, что в этом случае скачок pH происходит в интервале значений pH от 4 до 6. Следовательно, наиболее подходящим индикатором будет метиловый красный с областью перехода от 4,2 до 6,2 единиц pH.

Титрование со «свидетелем». Точность титрования во многом зависит от точности определения цвета титруемого раствора! Поэтому при титровании полезно пользоваться так называемым *свидетелем*, т. е. образцовым раствором, имеющим такую же окраску, как та, при которой нужно закончить титрование. При титровании «свидетель» ставят около сосуда с титруемым раствором для сравнения их окраски. «Свидетель» обязательно должен быть приготовлен в сосуде такой же формы и емкости, как тот, в котором проводят титрование. Оба сосуда должны быть сделаны из одинакового стекла. Объем образцового раствора должен быть равен объему титруемого раствора в конце титрования. Индикатор к «свидетелю» и титруемому раствору нужно прибавлять в одинаковом количестве — по 1 капле на 25 мл раствора.

Применение светофильтров при титровании. Определение окраски индикатора часто затрудняется вследствие плохого освещения. Особенно трудно различать желтые оттенки растворов при электрическом освещении. Поэтому лучше всего, чтобы лаборатория была оборудована лампами дневного света, который меньше искажает цвета.

При работе в вечернее время при обычном электрическом освещении хорошие результаты дает применение *светофильтров*. Све-

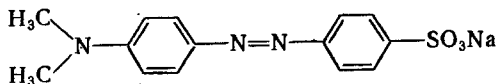
тофильтром называется пластинка из окрашенного стекла, сквозь которую или на фоне которой рассматривают окрашенный раствор. При использовании светофильтра растворы приобретают цвета, лучше различаемые при вечернем освещении. Например, метиловый оранжевый при титровании без светофильтра меняет цвета в последовательности: розовый — оранжевый — желтый. При рассматривании через синий светофильтр розовый цвет становится фиолетовым, оранжевый — серым, а желтый — зеленым.

Вместо употребления светофильтра можно к индикатору прибавить синий краситель — индигокармин. Такой индикатор носит название «вечернего» и с успехом применяется при работе в вечерних и ночных сменах.

Смешанные индикаторы. Для повышения резкости перехода окраски употребляют также смешанные индикаторы, состоящие из смеси нескольких веществ, изменяющих окраску с изменением величины рН. Например, применяют смеси: 3 части 0,1%-ного раствора бромкрезолового зеленого с 2 частями 0,1%-ного раствора метилового красного. При рН = 5,1 окраска раствора, титруемого в присутствии этой смеси, резко изменяется из красной (в кислой среде) в зеленую. Смесь одной части крезолового красного с 3 частями тимолового голубого при рН = 8,2 имеет ярко-красную окраску, а при рН = 8,4 — фиолетовую.

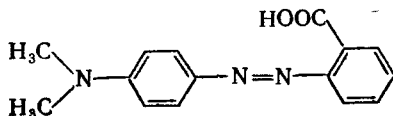
Характеристика наиболее употребительных индикаторов. Обычно при выполнении анализов методом нейтрализации употребляют следующие индикаторы.

Метиловый оранжевый — натриевая соль *n*-диметиламиноазобензолсульфо кислоты



Этот индикатор можно употреблять для титрований с участием сильной кислоты, так как область перехода его 3,1—4,4 рН. Метиловый оранжевый дает не очень резкий переход окрасок и поэтому удобен для титрования растворов с концентрацией выше 0,5 н. Индикатор приготавливают растворением 2 г сухого красителя в 1 л воды. Его часто употребляют в смеси с индигокармином (1 г метилового оранжевого + 2,5 г индигокармина в 1 л воды). Для титрования берут 1—2 капли индикатора на каждые 20—25 мл титруемого раствора.

Метиловый красный — *n*-диметиламиноазобензолкарбоновая кислота:



Область перехода метилового красного лежит в интервале $\text{pH} = 4,2-6,2$. Применяют его при титрованиях с точкой эквивалентности, более близкой к линии нейтральности. Метилоранж дает более резкий переход окрасок, чем метиловый оранжевый. Для титрования берут не больше одной капли 0,2%-ного спиртового раствора на 25 мл конечного объема. При больших количествах индикатора изменение окраски заметить труднее.

Фенолфталеин. Область перехода этого индикатора при pH от 8,2 до 10. Применяют его при титрованиях, в которых участвует слабая кислота. Фенолфталеин легко обесцвечивается под действием двуокиси углерода, а потому он неприменим для определений, сопровождающихся выделением CO_2 . При стоянии растворы, оттитрованные до розовой окраски фенолфталеина, снова обесцвечиваются; это нужно принимать во внимание при титровании.

Фенолфталеин употребляют в виде 1%-ного спиртового раствора.

Б. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

§ 14. Рабочие растворы кислот

Рабочими растворами в методе нейтрализации обычно являются растворы сильных кислот и щелочей.

Из кислот чаще всего употребляют для этой цели хлористоводородную (соляную) и серную кислоты. Рабочий раствор HCl дает возможность выполнять более разнообразные определения, так как большинство солей хлористоводородной кислоты хорошо растворимы. Преимущество H_2SO_4 в ее нелетучести, что важно в работах, связанных с длительным кипячением.

Сначала готовят приблизительно 0,1 н. рабочие растворы указанных кислот, а затем устанавливают титр по исходным веществам.

Приготовление 0,1 н. раствора H_2SO_4 . Концентрированная хлористоводородная кислота сильно дымит, выделяя HCl , поэтому в учебных лабораториях удобнее пользоваться серной кислотой. Эта кислота поступает на склады лабораторий в 40—50 кг бутылях в виде тяжелой маслянистой жидкости плотностью 1,84 г/см³.

Если концентрированная H_2SO_4 находится в большой тяжелой бутылке, то сначала отливают некоторое ее количество в склянку емкостью 2—3 л, пользуясь сифоном и нагнетательной грушей (см. книга I, «Качественный анализ», рис. 21, стр. 38). Ни в коем случае нельзя отливать концентрированную H_2SO_4 из тяжелых бутылей, наклоняя их.

В целях безопасности концентрированную H_2SO_4 следует держать в лаборатории в «расходных» склянках емкостью 100—250 мл.

Для приготовления 0,1 н. раствора H_2SO_4 лучше сначала разбавить ее в 3—4 раза. Для этого в вытяжной шкаф ставят фарфоровый стакан емкостью 1 л, наполовину налитый дистиллированной водой, в которую осторожно из небольшой склянки вливают около $\frac{1}{4}$ части стакана серную кислоту, размешивая раствор стеклянной палочкой. Когда раствор охладится, его наливают в высокий цилиндр и измеряют плотность сначала ареометром со шкалой от 1,00 до 1,84, а затем более точным вторым ареометром в соответствии с показаниями первого.

При пользовании ареометром необходимо соблюдать все необходимые в этом случае правила и помнить, что верхняя часть ареометра сделана из тонкостенного стекла (0,1—0,3 мм), тогда как нижняя часть наполнена тяжелой дробью. Поэтому ареометры (без футляра) можно держать за верхнюю часть только в вертикальном положении и опускать их в раствор, придерживая рукой.

Измерив плотность раствора, сливают через воронку весь раствор в склянку и на этикетке указывают найденную по таблицам концентрацию в процентах.

Из H_2SO_4 найденной концентрации готовят рабочий раствор, которого для всех учебных работ требуется 1—1,5 л.

Чтобы рассчитать, сколько имеющегося раствора серной кислоты потребуется для приготовления рабочего раствора, сначала определяют, сколько граммов H_2SO_4 потребуется для приготовления этого раствора ($\mathcal{E}_{H_2SO_4} = 49$).

Для приготовления 1 л 0,1 н. раствора H_2SO_4 требуется

$$(\mathcal{E}_{H_2SO_4} \cdot 0,1 \cdot 1) \text{ г } H_2SO_4$$

для приготовления 2 л 0,1 н. раствора H_2SO_4 потребуется в 2 раза больше H_2SO_4 , т. е.

$$(\mathcal{E}_{H_2SO_4} \cdot 0,1 \cdot 2) \text{ г } H_2SO_4$$

Чтобы вычислить, сколько граммов исходного раствора серной кислоты потребуется для приготовления рабочего раствора, величину $(\mathcal{E}_{H_2SO_4} \cdot 0,1 \cdot 2)$ г делят на концентрацию исходного раствора (в %) и умножают на 100:

$$m = \frac{\mathcal{E}_{H_2SO_4} \cdot 0,1 \cdot 2 \cdot 100}{C_{H_2SO_4}} \text{ г}$$

Для перехода от весовых единиц к объемным пользуются формулой:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

где ρ — плотность раствора.

Приготовление рабочего раствора кислоты. В чистую склянку, сполоснутую дистиллированной водой, наливают около 0,5 л дистиллированной воды. Затем туда же наливают рассчитанный и

отмеренный мерным цилиндром объем исходного раствора кислоты, доливают дистиллированной водой до требуемого объема (предварительно отметив его уровень), перемешивают и наклеивают этикетку установленной формы.

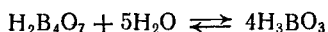
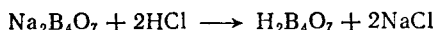
§ 15. Установка титра раствора кислоты

Для установки титра приготовленного раствора кислоты можно применять разнообразные исходные вещества, имеющие обычно постоянный состав и создающие в растворе щелочную среду. Чаще всего применяют для этой цели тетраборат натрия (буру) и карбонат натрия (сода).

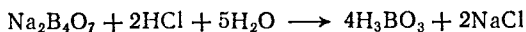
УСТАНОВКА ТИТРА КИСЛОТЫ ПО ТЕТРАБОРАТУ НАТРИЯ

Наиболее удобным исходным веществом для установки титра кислот является $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — натриевая соль тетраборной кислоты (тетраборат натрия), кристаллизующаяся с 10 молекулами воды.

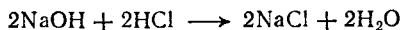
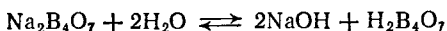
С кислотами тетраборат натрия реагирует по уравнению



или



Реакцию взаимодействия тетрабората натрия с кислотой можно также рассматривать, как реакцию нейтрализации продуктов гидролиза $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:



Образующиеся в результате гидролиза OH^- -ионы нейтрализуются H^+ -ионами кислоты, титр которой устанавливается.

Тetraборат натрия прочно удерживает кристаллизационную воду, очень медленно выветривается и потому имеет вполне определенный химический состав. Препараты с обозначением «х. ч.», выпуск которых датирован текущим годом, можно употреблять без перекристаллизации, если только банку ранее не вскрывали. Во всех остальных случаях препарат необходимо перекристаллизовать. Но при перекристаллизации нельзя допускать нагревания выше 70°C , так как в этом случае наряду с 10-водным кристаллогидратом $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ образуется 5-водный, и препарат теряет постоянство состава.

Предварительные расчеты. Размер отдельной навески тетрабората натрия рассчитывают, исходя из того, что на его титрование

должно расходоваться около 25 мл 0,1 н. раствора устанавливаемой кислоты. Следовательно, в каждой навеске должно содержаться столько же граммов тетрабората натрия, сколько его содержится в 25 мл 0,1 н. раствора.

Как видно из уравнения реакции, эквивалент $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равен половине ее молекулярного веса:

$$\text{Э}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{381,37}{2} = 190,69$$

Поэтому навеска должна составлять:

$$\frac{191 \cdot 0,1 \cdot 25}{1000} \approx 0,5 \text{ г}$$

Для установления титра потребуется около 2 г тетрабората натрия, так как предстоит провести четыре титрования.

Взятие навески. Для взятия навески готовят большую «собачку» или небольшую чистую и сухую пробирку с пробкой, тарируют ее на техно-химических весах и на них же отвешивают в ней 2,0 г буры. Затем готовят четыре чистые нумерованные и сухие снаружи титровальные колбы емкостью 100 мл. Сухими должны быть также горла колб. Колбы ставят около аналитических весов слева и взвешивают пробирку с тетраборатом натрия. Затем $\frac{1}{4}$ навески (определяют на глаз) отсыпают в первую колбу и пробирку взвешивают снова. Потом в другую колбу отсыпают $\frac{1}{3}$ оставшейся буры, снова взвешивают пробирку и т. д. Все результаты взвешивания записывают в журнал с обязательным указанием, в какой колбе находится каждая навеска. Для того чтобы навески были более одинаковы, можно измерить высоту насыпанного в пробирке тетрабората натрия полоской бумаги и разделить ее черточками на 4 части. По этой полоске бумаги легко проверить, достаточно ли буры отсыпано в колбу.

После взятия навесок во все колбы наливают произвольное количество (но не более 50 мл) дистиллированной воды, готовят бюретку для титрования и заполняют ее рабочим раствором кислоты, не забыв сполоснуть ее рабочим раствором и заполнить им кончик бюретки под краном.

Выбор индикатора. Прежде чем приступить к титрованию, необходимо выбрать индикатор. Для этого нужно рассчитать рН титруемого раствора в точке эквивалентности. Как показывает уравнение реакции, в этой точке тетраборат натрия превратится в H_3BO_3 . Так как H_3BO_3 — слабая кислота, для вычисления рН воспользуемся формулой

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{кисл}} + \text{p}C_{\text{кисл}}}{2}$$

Борная кислота трехосновная, однако 2-й и 3-й ступенями диссоциации можно пренебречь и взять значение $K_{\text{кисл}}$ для 1-й ступени, т. е. $K_{\text{кисл}} = 6 \cdot 10^{-10}$. Концентрацию кислоты ($C_{\text{кисл}}$) будем считать равной 0,1 н. Подставив эти данные в формулу, учитывая, что $pK_{\text{кисл}} = -\lg 6 \cdot 10^{-10} = 10 - \lg 6$, получим:

$$pH = \frac{(10 - 0,78) + 1}{2} = 5,11$$

Следовательно, в качестве индикатора при этом титровании следует применить метиловый красный (интервал перехода 4,2—6,2 единиц рН).

Выполнение определения. Удобнее начинать титрование с той колбы, в которой находится наименьшая навеска. Если навеска еще не полностью растворилась, то раствор следует нагреть до полного ее растворения, а после этого прибавить 2 капли индикатора.

Для большей точности определения точки эквивалентности готовят «свидетель», для чего в колбу такой же формы, что и титровальные, наливают 75 мл воды, в которой растворяют 0,3 г х. ч. H_3BO_3 и 0,1 г NaCl.

Титрование ведут до появления оранжевого оттенка в желтой окраске титруемого раствора.

Первое титрование приходится проводить очень медленно, чтобы не перетитровать, так как неизвестно, сколько кислоты пойдет на титрование. Остальные три навески можно титровать быстрее, так как на эти навески кислоты потребуется больше, чем на первую, наименьшую.

Титр кислоты можно устанавливать и методом пипетирования, учтя приведенное в начале этого параграфа замечание о малой растворимости тетрабората натрия.

Расчет результатов титрования. Расчет проводят для каждой навески отдельно и находят среднее значение титра, по которому вычисляют нормальность и поправку.

Прежде чем приступить к расчету, нужно найти для всех навесок частные от деления значения навески на объем кислоты, пошедшей на титрование. Эти частные не должны отличаться друг от друга больше чем на 3—4 единицы в 4-й значащей цифре. Если будет значительно отличаться только одно частное, то это число следует отбросить и не принимать во внимание. Если же отличаются два результата, то необходимо взять еще две навески и, оттитровав их, использовать для расчета сходящиеся результаты.

Пример. При установке $T_{H_2SO_4}$ по $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ получены данные, приведенные в таблице.

Для отбора правильных определений находим отношение m/V . Так как это отношение для навески № 3 значительно отличается

от других, рассчитаем титр только по данным титрования навесок № 1, 2 и 4.

Номер навески	Навеска, m г	Объем израсходованной кислоты, V мл	$\frac{m}{V}$	$\frac{m}{V}$ (среднее из 1, 2 и 4)
1	0,4906	27,69	0,01772	0,01774
2	0,2556	14,40	0,01774	
3	0,2894	16,40	0,01765	
4	0,2932	16,52	0,01775	

Для упрощения дальнейшего расчета сначала найдем значение F (или возьмем ее из справочной таблицы):

$$F_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} = \frac{49,04}{190,69} = 0,2572$$

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m}{V} \cdot 0,2572 = 0,01774 \cdot 0,2572 = 0,004562 \text{ г/мл}$$

Найдя значение титра, рассчитываем нормальность и поправку раствора H_2SO_4 :

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{T_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,004562 \cdot 1000}{49,04} = \frac{4,562}{49,04} = 0,09303$$

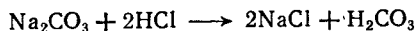
$$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,09303}{0,1} = 0,9303 \text{ к } 0,1 \text{ н.}$$

Все расчеты, как и раньше, проводят при помощи логарифмов, располагая действия так, чтобы числа приходилось переписывать как можно меньше.

Установка титра кислоты по карбонату натрия

Для установки титра кислоты удобно пользоваться безводным х. ч. карбонатом натрия Na_2CO_3 .

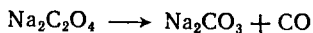
Карбонат натрия реагирует с кислотой согласно общему уравнению



на основании которого легко установить значение эквивалента Na_2CO_3 и подобрать индикатор для титрования.

Установка титра кислоты по оксалату натрия

В качестве исходного вещества для установки титра кислоты можно воспользоваться х. ч. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Точную навеску оксалата прокаливают в платиновом тигле. При этом оксалат превращается в карбонат



который растворяют в воде, количественно переводят в титровальную колбу и титруют устанавливаемым раствором кислоты.

Этот способ установки титра кислоты интересен тем, что позволяет «связать» титр кислоты с титром растворов перманганата калия, т. е. установить оба эти титра по одному и тому же веществу, так как $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ является одновременно прекрасным исходным веществом для установки титра растворов перманганата калия.

Установка титра кислоты по раствору щелочи

Титр кислоты можно устанавливать по раствору КОН или NaOH с уже известной концентрацией. Пользуясь этим способом, следует учитывать, что титр раствора щелочи в свою очередь устанавливают по какому-либо другому веществу. Поэтому ошибки двух установок титра могут сложиться и вызвать значительную ошибку при пользовании установленным таким образом раствором кислоты. Поэтому устанавливать титры рабочих растворов по другим, также установленным растворам вообще не рекомендуется. В случае же крайней необходимости при установке титров обоих растворов нужно пользоваться одними и теми же измерительными сосудами и, по возможности, тем же индикатором.

§ 16. Определение содержания щелочи в растворе

Выполнение определения. Подготовив к титрованию бюретку и три титровальные колбы, в каждую из приготовленных колб наливают пипеткой аликвотную часть определяемого контрольного раствора щелочи, добавляют 2 капли метилового красного и титруют кислотой до такой же окраски, как при установке титра кислоты. Определяемый раствор щелочи не следует долго держать открытым в титровальной колбе, так как он довольно быстро поглощает из воздуха CO_2 .

Расчет результата определения. При расчете можно исходить из титра кислоты или из ее нормальности и поправки (K). Эта работа покажет, насколько правильно установлен титр кислоты, при

этом ошибка определения не должна превышать 0,5%. Поэтому если первая контрольная проверка даст большую ошибку, проверку следует повторять до тех пор, пока ошибка не снизится до 0,5% или пока она не станет постоянной. Если при двух повторных проверках относительная ошибка окажется одинаковой, то неверно был установлен титр кислоты. В этом случае нужно повторить установку титра кислоты и по новому значению его сделать еще одно определение щелочи.

Пример. Раствор NaOH неизвестной концентрации разбавлен в мерной колбе до 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора расходуется в среднем 23,85 мл рабочего раствора H_2SO_4 . Определить, сколько граммов NaOH содержалось в испытуемом растворе, если известно: $T_{H_2SO_4} = 0,004561$ г/мл; $N_{H_2SO_4} = 0,09301$; $K_{H_2SO_4} = 0,9301$ к 0,1 н.

Расчет по титру серной кислоты. На одно титрование израсходовано H_2SO_4 :

$$23,85 \cdot 0,004561 = a \text{ граммов}$$

Весовое количество NaOH, вступившее в реакцию с a граммами H_2SO_4 (т. е. весовое количество NaOH, заключающееся в 25 мл раствора), находим из пропорции

$$\begin{array}{r} \text{Э}_{H_2SO_4} \quad \text{Э}_{NaOH} \\ 49,04 \quad - \quad 40,00 \\ a - x \end{array} \quad x = \frac{a \cdot 40,00}{49,04} = b \text{ г}$$

или вычисляем по формуле

$$x = aF_{NaOH/H_2SO_4} = a \cdot 0,8156 = b \text{ г}$$

Следовательно, в 250 мл (т. е. во всем анализируемом растворе — V) содержалось NaOH:

$$m = \frac{b \cdot 250}{25} \text{ г}$$

Соединяя все действия в одну вычислительную формулу, получаем:

$$m = \frac{V_{H_2SO_4} \cdot T_{H_2SO_4} \cdot F \cdot V}{V_{NaOH}} = \frac{23,85 \cdot 0,004561 \cdot 0,8156 \cdot 250}{25} = 0,8874 \text{ г}$$

Расчет по нормальности раствора серной кислоты. Нормальность раствора NaOH равна:

$$N_{NaOH} = \frac{23,85 \cdot 0,09301}{25}$$

Количество NaOH в граммах, содержащееся в 1 л исследуемого раствора, составляет $N_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}_{\text{NaOH}}$, а в 250 мл раствора содержится NaOH:

$$N_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}_{\text{NaOH}} - 1000 \text{ мл}$$

$$m - 250 \text{ »}$$

$$m = \frac{23,85 \cdot 0,09301 \cdot 40,00 \cdot 250}{25 \cdot 1000} = 0,8874 \text{ г.}$$

§ 17. Определение NaOH в каустической соде

Каустической содой называют технический едкий натр, представляющий собой твердое гигроскопическое вещество белого или серо-зеленоватого цвета.

Подготовка образца. Для проведения анализа сначала нужно получить образец каустической соды. Если образец приходится откалывать самому, то это нужно делать с крайней осторожностью, так как при раскалывании кусков каустической соды мелкие осколки разлетаются на большие расстояния. Попадание каустической соды в глаза почти всегда ведет к потере зрения. Поэтому раскалывать каустик совершенно необходимо в защитных очках и выполнять правила техники безопасности (см. книга I, «Качественный анализ», гл. II, § 19).

Расчет навески. Прежде чем приступить к анализу, нужно рассчитать размер навески. Для большей точности результатов рекомендуется готовить большие объемы анализируемого раствора (0,5—1,0 л). Концентрация раствора всегда должна быть близкой к концентрации рабочего раствора (в данном случае 0,1 н.). Следовательно, для приготовления 0,5 л раствора нужно взять навеску $40 \cdot 0,5 \cdot 0,1 = 2 \text{ г.}$

Выполнение определения. Навеску быстро берут на техно-химических весах в тарированном бюксе, после чего взвешивают бюкс с навеской на аналитических весах. Навеску сбрасывают в мерную колбу через воронку и растворяют в небольшом количестве воды, добавляемой из промывалки. Пустой бюкс взвешивают снова. Затем в колбу доливают воду до метки. Аликвотную часть раствора берут пипеткой в титровальную колбу и титруют в присутствии метилового красного или другого индикатора, выбранного соответственно скачку pH на кривой титрования.

Расчет результата определения. Предположим, навеска 4,0626 г технической каустической соды растворена в воде, и объем раствора разбавлен в мерной колбе до 1000 мл. На титрование 25 мл этого раствора затрачено 26,75 мл раствора H_2SO_4 , для которого $K = 0,9301$ к 0,1 н.

Определить процентное содержание NaOH в образце.

В 1 л раствора, т. е. во всей навеске (m), содержалось NaOH :

$$K_{\text{NaOH}} = \frac{26,75 \cdot 0,9301}{25} \text{ к } 0,1 \text{ н.; } \mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 40,00$$

$$K_{\text{NaOH}} \cdot 0,1 \cdot \mathcal{E}_{\text{NaOH}} = b \text{ граммов NaOH}$$

$$\% \text{NaOH} = \frac{b \cdot 100}{m} = \frac{26,75 \cdot 0,9301 \cdot 0,1 \cdot 40,00 \cdot 100}{25 \cdot 4,0626} = 97,97$$

§ 18. Приготовление раствора щелочи и установка его титра

В качестве рабочих растворов щелочи в методе нейтрализации обычно употребляют 0,1 н. раствор NaOH или KOH .

Следует помнить, что растворы щелочей и кислот, концентрация которых больше 0,1 н., ни в коем случае нельзя засасывать в пипетку ртом *во избежание очень серьезных ожогов*.

Приготовление рабочего раствора. Для приготовления рабочего раствора щелочи пользуются твердой х. ч. щелочью или ее раствором известной концентрации. Навеску рассчитывают так же, как указывалось ранее.

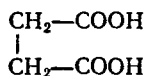
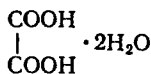
Для приготовления рабочего раствора берут свеженаколотые куски твердого NaOH или KOH . Навеску взвешивают на техно-химических весах, причем величина ее должна быть приблизительно на 50% больше рассчитанной. Перед растворением навеску помещают в стакан и дважды быстро споласкивают дистиллированной водой, которую сейчас же сливают. Обмытые куски растворяют в стакане в возможно меньшем объеме воды и сливают через воронку в склянку, предназначенную для хранения раствора. В склянке раствор разбавляют прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой до нужного объема. Чешуйчатый препарат щелочи водой не обмывают и навеску его берут без избытка.

Рабочие растворы щелочи можно также готовить из концентрированных растворов, измерив их плотность ареометром.

Защита щелочных растворов от CO_2 . При растворении щелочей нужно учитывать, что их разбавленные растворы очень быстро поглощают из воздуха CO_2 , и концентрация их изменяется. Концентрированные растворы щелочей реагируют с CO_2 медленно. Поэтому готовят концентрированные растворы щелочей и перед применением их обычно разбавляют свежерегенной или прокипяченной дистиллированной водой. Хранят растворы щелочей герметически закрытыми, однако применять притертые пробки нельзя.

Склянку с раствором щелочи присоединяют к бюретке стеклянными трубками (рис. 77). Воздух, поступающий в склянку вместо выливающегося раствора, проходит через трубку, заполненную натронной известью для поглощения CO_2 .

Исходные вещества для установки титра. В качестве исходных веществ для установки титра рабочих растворов щелочей употребляют щавелевую или янтарную кислоту:



Щавелевая кислота кристаллизуется с двумя молекулами воды, а кристаллы янтарной кислоты — безводны. Кристаллогидраты щавелевой кислоты довольно легко теряют кристаллизационную воду,

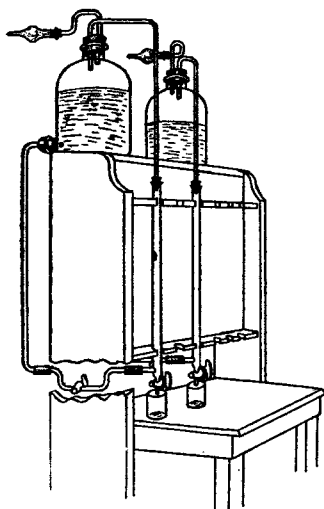


Рис. 77. Установка склянок с титрованными растворами на титровальном столе.

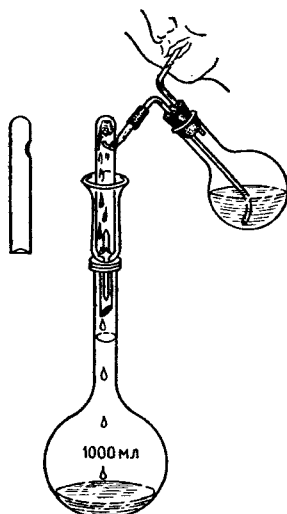


Рис. 78. Приготовление раствора из фиксанала.

вследствие этого иногда предпочитают применять янтарную кислоту. Щавелевую кислоту после перекристаллизации нельзя сушить в сушильном шкафу.

Обе эти кислоты двухосновные, но имеют различную силу: константа диссоциации щавелевой кислоты равна $4 \cdot 10^{-2}$, тогда как константа диссоциации янтарной кислоты равна $6,8 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, первая из этих кислот довольно сильная, а вторая — слабая, близкая по силе к уксусной. Это следует учитывать при выборе индикатора.

Установка титра. Титр раствора щелочи устанавливают так же, как и титр кислоты, причем можно применять как метод пипетирования, так и метод отдельных навесок.

Можно также установить титр раствора щелочи по установленному раствору кислоты. В этом случае раствор щелочи берут пипеткой в титровальную колбу и титруют раствором кислоты с известным титром, т. е. поступают так же, как было описано в предыдущем параграфе.

Установка титра с применением фиксанала. Для установки титров, а также для любых объемно-аналитических определений очень удобны так называемые «фиксаналы».

Фиксанал — это стеклянная цилиндрическая запаянная ампула, содержащая точно 0,1, 0,05 или 0,01 г-экв какого-либо рабочего вещества. Если содержимое этой ампулы количественно перевести в мерную колбу емкостью 1 л и разбавить до метки дистиллированной водой, то получится 1 л раствора точной, указанной на ампуле нормальности данного рабочего вещества.

В настоящее время заводы, изготовляющие химические реактивы, выпускают в таких ампулах все рабочие вещества как в виде растворов, так и сухие. Особенно удобно применять фиксаналы в походных лабораториях, работающих в полевых условиях — в экспедициях, изыскательных партиях и пр.

Титр рабочего раствора NaOH по фиксаналу раствора HCl устанавливают следующим образом:

1. Моют мерную колбу емкостью 1 л и в ее горло вставляют чисто вымытую воронку с бойком. На узкую часть трубки воронки надевают резиновое кольцо (рис. 78).

2. Ампулу чисто моют, удаляют с нее бумажную этикетку (если надпись сделана краской, то смывают ее спиртом), споласкивают дистиллированной водой и вставляют в воронку так, чтобы тонкостенное, втянутое внутрь дно ампулы касалось острия бойка.

3. Резким, но не сильным ударом разбивают дно ампулы о вставленный внутрь воронки боек и дают всему содержимому вылиться в колбу.

4. Другим стеклянным бойком продавливают боковое (иногда — верхнее) отверстие ампулы в предназначенном для этого месте.

5. Конец бойка споласкивают, собирая воду в колбу, а в продавленное отверстие вставляют специальный наконечник промывалки и тщательно обмывают все внутренние стенки ампулы.

6. Ампулу вынимают, споласкивают ее наружные стенки над воронкой, вынимают воронку и споласкивают снаружи ее нижнюю часть; промывную воду собирают в ту же колбу.

7. В колбу добавляют воду до метки и тщательно перемешивают полученный раствор.

При выдавливании дна и бокового отверстия ампулы небольшое количество выдавленных стекол попадает в колбу, что практически не оказывает влияния на результат анализа, так как объем стекла по сравнению с емкостью колбы ничтожен.

Титр рабочего раствора NaOH при помощи полученного раствора устанавливают так же, как и в предыдущем случае: раствор NaOH пипеткой наливают в титровальную колбу, а раствор HCl в бюретку и титруют с тем же индикатором.

Расчет концентрации NaOH в этом случае крайне прост и сводится к делению объема израсходованной хлористоводородной кислоты на объем титруемой щелочи, в результате чего получают поправку к точно 0,1 н. раствору (если фиксанал 0,1 н.):

$$K_{NaOH} = \frac{V_{HCl}}{V_{NaOH}} \text{ к } 0,1 \text{ н.}$$

Пример. На титрование 25 мл раствора NaOH израсходовали 24,52 мл 0,1 н. раствора HCl (фиксанал). Найти нормальность раствора NaOH и K_{NaOH} .

Так как $N_{HCl} = 0,1$, то

$$N_{NaOH} = \frac{24,52 \cdot 0,1}{25} = 0,09811$$

$$K_{NaOH} = \frac{24,52}{25} = 0,9811 \text{ к } 0,1 \text{ н.}$$

Определение содержания кислоты в растворе (проверка титра щелочи). Эту работу выполняют точно так же, как и проверку титра кислоты. Для того чтобы сохранить порядок изменения цвета индикатора, следует сохранить и порядок титрования — «от щелочи к кислоте», т. е. в титровальной колбе должен находиться рабочий раствор щелочи, взятый пипеткой, а в бюретку наливают анализируемый раствор кислоты.

§ 19. Определение H_2SO_4 в технической серной кислоте

Техническая серная кислота представляет собой маслянистую жидкость черного или черно-бурого цвета, содержащую около 75% или около 92% H_2SO_4 .

Для определения содержания H_2SO_4 в технической серной кислоте навеску кислоты разбавляют в мерной колбе водой и полученным раствором оттитровывают определенный объем рабочего раствора щелочи. Выполняя анализ, сначала рассчитывают размер навески для приготовления из полученного образца определенного объема приблизительно 0,1 н. раствора серной кислоты. Для этого измеряют ареометром плотность анализируемой кислоты и по таблицам определяют приблизительное содержание в ней H_2SO_4 , соответствующее найденной плотности. Расчет проводят так же, как при приготовлении разбавленных растворов из концентрированных (см. стр. 203). Навеску нужно рассчитывать на 0,5 л раствора.

Брать навеску по разности в данном случае неудобно, так как вылить кислоту из бюкса, не смочив ею наружных стенок, довольно трудно. Поэтому работу проводят в следующем порядке.

1. Взвешивают на аналитических весах небольшой предварительно высушенный бюкс.

2. Взвешенный бюкс ставят на левую чашку техно-химических весов, тарируют и на чашку весов с тарой прибавляют гири, соответствующие массе навески.

3. Капельницей с резиновым баллоном в бюкс наливают серную кислоту до равновесия весов. Выполнять эту операцию нужно настолько осторожно, чтобы ни одна капля кислоты не попала ни на весы, ни на наружную стенку бюкса. Очень удобно для взятия навески пользоваться весовой бюреткой.

4. Бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах.

5. Содержимое бюкса осторожно через воронку выливают в мерную колбу с водой и несколько раз споласкивают бюкс дистиллированной водой. Споласкивают также наружный край бюкса, после чего в колбу доливают воду до метки.

6. Тщательно перемешанный раствор наливают в бюретку и титруют им определенный объем рабочего раствора NaOH.

В промышленности расчет результата анализа обычно ведут не на H_2SO_4 , а на SO_3 .

Аналогично описанному ведут определение и других кислот, как сильных, так и слабых, как неорганических, так и органических. Но следует помнить, что при титровании слабых кислот сильными щелочами точка эквивалентности лежит ниже линии нейтральности, и интервал скачка на кривой титрования сравнительно небольшой. Вследствие этого правильность выбора индикатора, в присутствии которого следует вести данное титрование приобретает очень большое значение (см. стр. 198).

Если анализируемая кислота представляет собой твердое кристаллическое вещество (щавелевая, винная), рассчитав размер навески, берут ее по разности на часовом стекле и, растворив в мерной колбе, титруют аликвотные объемы.

§ 20. Определение бикарбонатов

Бикарбонатами называют кислые соли угольной кислоты, например $NaHCO_3$, $KHCO_3$ и др.

При взаимодействии $NaHCO_3$ с кислотой протекает реакция



Таким образом, в начале титрования в колбе находится раствор бикарбоната, а в точке эквивалентности — раствор H_2CO_3 . Следовательно, изменение pH раствора будет определяться соотношением в нем этих двух веществ. Значение pH исходного раствора би-

карбоната можно вычислить по формуле для нахождения рН растворов кислых солей слабых двухосновных кислот:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$$

где $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ — константа первой ступени диссоциации H_2CO_3 ;
 $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ — константа второй ступени диссоциации H_2CO_3 .

Воспользовавшись этой формулой, определим исходную точку титрования 0,1 н. раствора NaHCO_3 0,1 н. хлористоводородной кислотой:

$$\text{pH} = \frac{6,37 + 10,25}{2} = 8,31$$

Конечную точку титрования определим, исходя из того, что в точке эквивалентности весь бикарбонат превратится в слабую кислоту H_2CO_3 , молярная концентрация которой равна $0,1 : 2 = 0,05 \text{ M}$:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}C_{\text{кисл}}}{2} = \frac{6,37 + 1,30}{2} = 3,84$$

Найденное значение рН раствора в момент окончания титрования показывает, что титрование следует вести в присутствии индикатора метилового оранжевого (интервал перехода 3,1—4,4).

Для дальнейшей работы полезно знать, какой цвет будет иметь фенолфталеин в растворе бикарбоната. Сопоставив рН раствора бикарбоната, равный 8,31, с интервалом превращения фенолфталеина — от 8 до 10, увидим, что рН раствора NaHCO_3 лежит несколько ниже верхней границы перехода фенолфталеина. Следовательно, раствор бикарбоната с фенолфталеином должен принимать бледно-розовую окраску, быстро исчезающую при введении первых порций раствора HCl .

Расчет результата определения. Уравнение реакции, приведенное в начале параграфа, показывает, что 1 молекула NaHCO_3 реагирует с 1 молекулой HCl . Следовательно, $\text{Э}_{\text{NaHCO}_3} = M = 84,01$.

Пример. Навеску 1,9850 г технического бикарбоната натрия растворили в воде и раствор разбавили до 200 мл в мерной колбе. На титрование 20 мл этого раствора расходуется 21,48 мл раствора HCl , для которого $K = 1,0810$ к 0,1 н. Сколько процентов NaHCO_3 содержит образец смеси?

Определив нормальность полученного раствора

$$N_{\text{NaHCO}_3} = \frac{21,48 \cdot 1,0810 \cdot 0,1}{20}$$

и содержание бикарбоната в 1 л раствора (в г)

$$m = N \cdot \text{Э} = \frac{21,48 \cdot 1,0810 \cdot 0,1 \cdot 84,01}{20}$$

найдем содержание NaHCO_3 в навеске (в г):

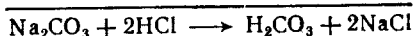
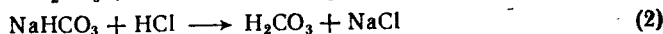
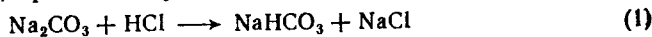
$$m_1 = \frac{20,48 \cdot 1,0810 \cdot 0,1 \cdot 84,01 \cdot 200}{20 \cdot 1000}$$

и в процентах:

$$m_3 = \frac{21,48 \cdot 1,0810 \cdot 0,1 \cdot 84,01 \cdot 200 \cdot 100}{20 \cdot 1000 \cdot 1,9850} = 98,26$$

§ 21. Определение карбонатов

Взаимодействие между Na_2CO_3 и кислотой можно рассматривать как реакцию, протекающую в две стадии:



В первой стадии карбонат (0,1 н. раствор Na_2CO_3 имеет $\text{pH} = 11,6$) превращается в бикарбонат, отчего pH раствора становится равным 8,31 (см. выше). При этом расходуется только половина всего объема кислоты, необходимого для нейтрализации

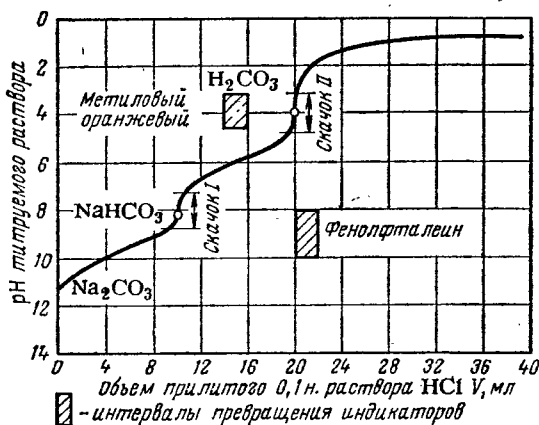


Рис. 79. Кривая титрования раствора карбоната хлористоводородной кислотой: 0,1 н. раствор Na_2CO_3 титруют 0,1 н. раствором HCl .

Na_2CO_3 . Поэтому при анализе карбонатов можно вести титрование до превращения их в NaHCO_3 , удваивая при расчете объем израсходованного рабочего раствора кислоты.

Первая точка эквивалентности. Так как pH раствора бикарбоната равен 8,31, для определения первой точки эквивалентности нужно взять в качестве индикатора фенолфталеин, который в момент превращения Na_2CO_3 в NaHCO_3 должен слабо окраситься

в бледно-розовый цвет, в то время как в начале титрования, при pH раствора, равном 11,6, фенолфталеин будет окрашен в ярко-малиновый цвет.

Следовательно, определяя концентрацию Na_2CO_3 в растворе с фенолфталеином в качестве индикатора, надо при расчете объем рабочего раствора (в мл) умножить на 2.

Вторая точка эквивалентности. Более точный способ определения карбоната заключается в титровании его не до первой точки эквивалентности (до NaHCO_3), а до второй (до H_2CO_3). В этом случае кривая титрования (рис. 79) будет иметь не один перегиб, а два.

При этом способе определения карбоната, как и в случае определения бикарбоната, pH во второй точке эквивалентности будет равен 3,84, так как в этот момент в колбе находится 0,05 н. раствор H_2CO_3 , и титровать следует в присутствии метилового оранжевого. Схема титрования карбоната с фенолфталеином и метиловым оранжевым представлена на рис. 80.

Расчет результата определения. Пример 1. Навеска 1,0305 г образца соды растворена в воде, и раствор разбавлен до объема 200 мл в мерной колбе. На титрование 50 мл этого раствора в присутствии фенолфталеина расходуется 21,25 мл рабочего раствора HCl, для которого $K=1,124$ к 0,1 н. Определить процентное содержание Na_2CO_3 в образце.

Для полной нейтрализации Na_2CO_3 (до H_2CO_3) должно быть израсходовано удвоенное количество раствора HCl:

$$21,25 \cdot 2 = 42,50 \text{ мл}$$

Процентное содержание соды (x) в образце равно:

$$x = \frac{42,50 \cdot 1,124 \cdot 0,1 \cdot 53 \cdot 200 \cdot 100}{50 \cdot 1000 \cdot 1,0305} = 98,27$$

Пример 2. Навеска образца соды 1,2212 г растворена в воде, и объем раствора доведен в мерной колбе до 250 мл. На титрование 25 мл этого раствора в присутствии метилового оранжевого расходуется 23,05 мл раствора HCl, для которого $K=0,9852$ к 0,1 н. Определить процентное содержание Na_2CO_3 в образце (x).

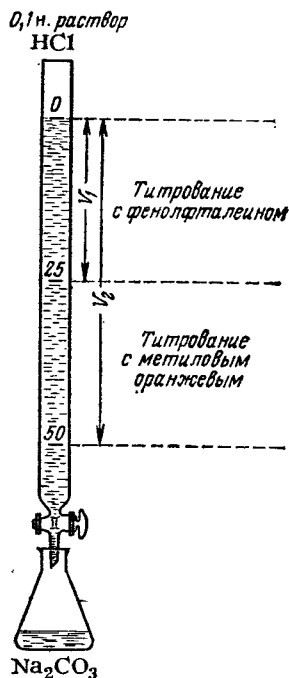


Рис. 80. Схема титрования карбоната хлористоводородной кислотой в присутствии фенолфталеина и метилового оранжевого.

В этом примере титрование ведут с метиловым оранжевым, поэтому Na_2CO_3 оттитровывается полностью и отсчет по бюретке удваивать не надо:

$$x = \frac{23,05 \cdot 0,9852 \cdot 0,1 \cdot 53 \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot 1000 \cdot 1,2212} = 98,55$$

Эти определения могут быть выполнены не только методом пипетирования, но и методом отдельных навесок.

Пример 3. Навеска 1,6168 г образца соды растворена в произвольном объеме воды и нейтрализована в присутствии фенолфталеина титрованным раствором H_2SO_4 , для которого $K = 1,1210$ к 0,5 н. Расход кислоты составил 26,82 мл. Найти процентное содержание Na_2CO_3 в образце.

На полную нейтрализацию навески израсходуется $26,82 \cdot 2 = 53,64$ мл раствора H_2SO_4 , для которого $K = 1,1210$ к 0,5 н. Содержащееся в этом объеме количество кислоты вступило в реакцию с таким количеством Na_2CO_3 , которое содержится также в 53,64 мл раствора Na_2CO_3 той же концентрации, какую имеет раствор H_2SO_4 . Определив, сколько граммов Na_2CO_3 содержится в 53,64 мл раствора Na_2CO_3 , для которого $K = 1,1210$ к 0,5 н.

$$\frac{1,1210 \cdot 0,5 \cdot 53 \cdot 53,64}{1000} = a \text{ г}$$

вычислим процентное содержание Na_2CO_3 (x) в образце:

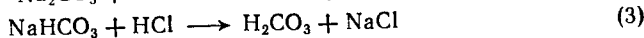
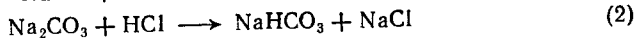
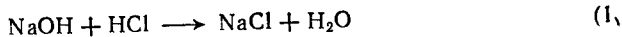
$$x = \frac{a \cdot 100}{m} = \frac{1,1210 \cdot 0,5 \cdot 53 \cdot 53,64 \cdot 100}{1000 \cdot 1,6168} = 98,58$$

§ 22. Анализ смеси сильной щелочи и карбоната

Это определение может быть выполнено двумя методами.

Первый метод

Взаимодействие смеси NaOH и Na_2CO_3 с сильной кислотой можно рассматривать как процесс, протекающий в три стадии:



завершению которых соответствуют значения рН 11,6; 8,31; 3,84. При рН = 8,31 изменяет окраску фенолфталеин, а при рН = 3,84 — метиловый оранжевый.

Первую точку эквивалентности (т. е. момент, когда оттитрована вся сильная щелочь) точно определить невозможно.

Однако это и не требуется, так как для расчета вполне достаточно определить остальные две точки, для нахождения которых уже подобраны в предыдущем параграфе соответствующие индикаторы.

Выполнение определения. Титрование смеси сильной щелочи и карбоната может быть проведено следующим образом.

К титруемой смеси прибавляют 5 капель фенолфталеина, который окрасит раствор в ярко-малиновый цвет; охлаждают раствор в ледяной воде и титруют его хлористоводородной кислотой до тех пор, пока раствор не станет почти бесцветным. При титровании нельзя вводить кислоту большими порциями, так как в этом случае карбонат может оттитроваться не до NaHCO_3 , а сразу до H_2CO_3 . Кроме того, раствор все время нужно перемешивать круговыми движениями, но не слишком энергично, чтобы NaOH не поглощал CO_2 из воздуха.

Объем кислоты, израсходованный к моменту обесцвечивания фенолфталеина, записывают в журнал. Этот объем соответствует всей определяемой щелочи и половине карбоната (рис. 81).

Предположим, что этот объем $V_1 = 28,00$ мл.

Далее прибавляют к титруемому раствору метиловый оранжевый, отчего содержимое колбы принимает желтую окраску, и, не доливая кислоту в бюретку, продолжают

титрование до того момента, когда желтая окраска раствора станет оранжевой. После этого делают второй отсчет по бюретке.

Пусть, например, объем всей израсходованной кислоты будет равен $V_2 = 30,00$ мл.

Таким образом, на оттитровывание всей щелочи и половины карбоната затрачено $V_1 = 28$ мл раствора HCl , а на оттитровывание второй оставшейся половины карбоната:

$$V_2 - V_1 = 30 - 28 = 2 \text{ мл}$$

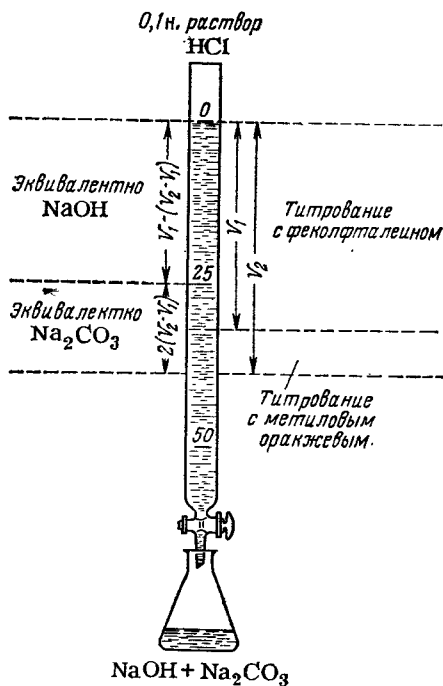


Рис. 81. Схема титрования смеси $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ хлористоводородной кислотой в присутствии фенолфталеина и метилового оранжевого.

Следовательно, на титрование только NaOH израсходовано рабочего раствора кислоты

$$V_1 - (V_2 - V_1) = 28 - (30 - 28) = 26 \text{ мл}$$

и на титрование карбоната

$$2(V_2 - V_1) = (30 - 28) \cdot 2 = 4 \text{ мл}$$

Так как концентрация кислоты известна, можно легко определить содержание каждого из компонентов смеси.

Недостаток метода. Этим простым и быстрым методом не удастся, однако, получить точных результатов, так как определение V_1 связано с большими затруднениями. Фенолфталеин в этих условиях изменяет окраску не резко, а очень постепенно. Поэтому таким образом обычно делают только качественный анализ смеси.

Так, если на титрование с фенолфталеином расходуется больше половины всего израсходованного раствора кислоты, т. е. $V_1 > \frac{1}{2} V_2$, можно сделать заключение, что смесь состоит из сильной щелочи и карбоната. Если бы анализируемое вещество состояло только из одного карбоната, то значение V_1 равнялось бы $\frac{1}{2} V_2$ (здесь V_2 — объем, соответствующий второму отсчету по бюретке, т. е. изменению цвета метилового оранжевого).

Расчеты результатов анализа. Рассмотрим примеры расчетов результатов анализа подобных смесей.

Пример 1. При анализе технического едкого натра методом отдельных навесок получены следующие данные: навеска образца 0,2577 г; отсчет по бюретке при титровании с фенолфталеином 27,45 мл; отсчет по бюретке при дотитровывании с метиловым оранжевым 29,85 мл; $K_{\text{HCl}} = 1,0250$ к 0,2 н. Определить процентное содержание NaOH и Na_2CO_3 в образце.

Половине Na_2CO_3 , содержащегося в смеси, эквивалентно

$$29,85 - 27,45 = 2,40 \text{ мл HCl}$$

Следовательно, количеству содержащегося в смеси NaOH эквивалентно

$$27,45 - 2,40 = 25,05 \text{ мл HCl}$$

или, что то же

$$29,85 - (2,40 \cdot 2) = 29,85 - 4,80 = 25,05 \text{ мл HCl}$$

а всему количеству Na_2CO_3 соответствует

$$2,40 \cdot 2 = 4,80 \text{ мл HCl}$$

Вычислив содержание NaOH в образце (в г)

$$\frac{1,0250 \cdot 0,2 \cdot \mathcal{E}_{\text{NaOH}} \cdot 25,05}{1000} = \frac{1,0250 \cdot 0,2 \cdot 40,00 \cdot 25,05}{1000} = a$$

и содержание Na_2CO_3 (в г)

$$\frac{1,0250 \cdot 0,2 \cdot \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 4,80}{1000} = \frac{1,0250 \cdot 0,2 \cdot 53 \cdot 4,80}{1000} = b$$

найдем процентное содержание этих составных частей в образце:

$$\% \text{NaOH} = \frac{1,0250 \cdot 0,2 \cdot 40,0 \cdot 25,05 \cdot 100}{1000 \cdot 0,2577} = 79,71$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{1,0250 \cdot 0,2 \cdot 53 \cdot 4,80 \cdot 100}{1000 \cdot 0,2577} = 20,24$$

По другому способу вычисления можно найти $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{OH}}$ и умножить его на объем раствора HCl, эквивалентный содержанию NaOH, а также найти $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}$ и умножить его на объем раствора HCl, эквивалентный содержанию Na_2CO_3 . При обоих способах вычисления окончательная вычислительная формула (если не выполнять промежуточных вычислений) получается одна и та же.

Пример 2. При анализе технической каустической соды методом пипетирования навеску 2,5770 г растворяют водой в мерной колбе емкостью 200 мл. При титровании 20 мл этого раствора с фенолфталеином отсчет по бюретке 27,45 мл раствора HCl, а при дотитровании с метиловым оранжевым — 29,85 мл. Определить процентное содержание NaOH и Na_2CO_3 в образце, если $K_{\text{HCl}} = 1,0250$ к 0,2 н.

Количество израсходованного раствора HCl, эквивалентное половине Na_2CO_3 , составляет:

$$29,85 - 27,45 = 2,40 \text{ мл}$$

а эквивалентное количеству NaOH

$$27,45 - 2,40 = 25,05 \text{ мл}$$

Следовательно, всему содержащемуся в колбе карбонату эквивалентно

$$2,40 \cdot 2 = 4,80 \text{ мл раствора HCl}$$

Отсюда

$$\% \text{NaOH} = \frac{25,05 \cdot 1,0250 \cdot 0,2 \cdot 40,00 \cdot 200 \cdot 100}{20 \cdot 1000 \cdot 2,5770} = 79,71$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{4,80 \cdot 1,0250 \cdot 0,2 \cdot 53 \cdot 200 \cdot 100}{20 \cdot 1000 \cdot 2,5770} = 20,24$$

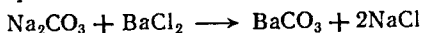
Так как при анализе методом пипетирования навеска взята в 10 раз ббльшая, чем в первом случае, а для титрования употреблена $1/10$ часть ее, то после сокращения все числа и результаты остаются такими же, как при анализе методом отдельных навесок.

Из приведенных примеров видно, что чем больше разница в объемах кислоты при титровании щелочного раствора с фенолфталеином и с метиловым оранжевым, тем больше в образце содержится карбоната, и наоборот. Поэтому, если образец NaOH совсем не содержит примеси карбоната, то при титровании с фенолфталеином и метиловым оранжевым получаются одинаковые результаты, как это было объяснено выше.

Некоторое расхождение в результатах титрований при установке титра щелочи с разными индикаторами объясняется присутствием в щелочи примеси карбоната.

Второй метод

Титрованием определенного объема раствора, содержащего NaOH и Na_2CO_3 , в присутствии метилового оранжевого найдем объем кислоты V_1 , эквивалентный сумме NaOH и Na_2CO_3 . Если второй такой же объем анализируемого раствора обработать раствором хлорида бария, то весь Na_2CO_3 будет осажден



и в растворе останется только сильная щелочь. Оттитровав ее с фенолфталеином, найдем объем хлористоводородной кислоты (V_2), эквивалентный только сильной щелочи.

По разности этих объемов ($V_1 - V_2$) находим объем HCl, эквивалентный Na_2CO_3 .

Выполнение определения. Определение ведут следующим образом:

1. Навеску образца (размер ее можно рассчитывать только по едкой щелочи) растворяют водой в мерной колбе, принимая обычные меры против поглощения CO_2 из воздуха.

2. Пипеткой отбирают аликвотную часть раствора (20—25 мл) и титруют в присутствии метилового оранжевого. Находят V_1 .

3. Пипеткой отбирают в другую колбу вторую порцию анализируемого раствора, прибавляют к ней 7—8 мл 0,1 н. раствора BaCl_2 и 8—10 капель фенолфталеина. Не отфильтровывая осадка, раствор тотчас же титруют. Находят V_2 — объем раствора HCl, эквивалентный только NaOH.

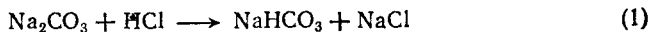
4. Находят объем раствора HCl, эквивалентный Na_2CO_3 (V)

$$V = V_1 - V_2$$

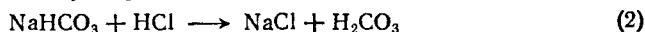
На основании полученных данных делают расчет так же, как и в предыдущем примере.

§ 23. Анализ смеси карбоната и бикарбоната

При нейтрализации смеси карбоната и бикарбоната сначала протекает реакция



Затем протекает вторая реакция:



т. е. бикарбонат превратится в угольную кислоту.

После завершения первой реакции pH раствора будет равен 8,3 (в этот момент раствор содержит только NaHCO_3). При этом

включаемых в их состав следующих производственных отделений и участков, а также вспомогательных, бытовых и прочих помещений: *I* — склад металла; *II* — кузнечно-прессовое отделение; *III* — заготовительное отделение; *IV* — промежуточный склад деталей; *V* — отделение узловой сборки и сварки; *VI* — отделение общей сборки и сварки; *VII* — отделение покрытий и отделки продукции; *VIII* — склад готовой продукции; *IX* — административно-конторские, служебные и бытовые помещения; *X* — пожарные проезды.

Каждая типовая схема удовлетворяет требованиям организации отдельных разновидностей сварочных производств. Направления грузопотоков в пределах цеха, а также ввоза металла в цех и вывоза продукции из цеха показаны на фиг. 37—42 стрелками. Примеры рациональных планировок участков, линий, отделений и цехов для выполнения сборочно-сварочных работ приведены в гл. VIII. В практике проектирования промышленных предприятий использование указанных в табл. 33 компоновочных схем сборочно-сварочных цехов обеспечивает в каждом конкретном случае рациональный выбор исходной отправной схемы планировки и тем самым позволяет значительно ускорить проектирование на высоком техническом уровне.

28. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ И ОБЩАЯ МЕТОДИКА РАЗРАБОТКИ ПЛАНА И РАЗРЕЗОВ ЦЕХА

При разработке плана и разрезов здания проектируемого сборочно-сварочного цеха устанавливают необходимые размеры последнего и расположение в нем всех потребных элементов производства. При этом определение необходимой высоты здания цеха не представляет затруднений, поскольку максимальные габариты подлежащих изготовлению изделий и принятого производственного оборудования известны. Следовательно, основной и довольно сложной задачей описываемой проектной разработки служит составление плана цеха, представляющего в итоге один из главнейших результатов всего процесса проектирования цеха. Такой план цеха (отделения, участка), определяющий пространственное расположение в нем технологического процесса производства, называют технологическим, в отличие от строительного плана, разрабатываемого впоследствии строителями с целью выявления конструктивных особенностей и деталей здания цеха.

Разработка технологического плана цеха включает выбор наиболее рациональной схемы его компоновки, определение ее геометрических размеров и последующую детализацию ее содержания.

Составление плана цеха в целом и каждого его отделения представляет собой техническую задачу, допускающую несколько ре-

Отсчет по бюретке в момент обесцвечивания фенолфталеина 2,28 мл, а при появлении оранжевой окраски метилового оранжевого 31,45 мл. Определить процентное содержание Na_2CO_3 и NaHCO_3 в образце.

Карбонату эквивалентно

$$2,28 \cdot 2 = 4,56 \text{ мл раствора HCl}$$

а бикарбонату

$$31,45 - 4,56 = 26,89 \text{ мл раствора HCl}$$

Вычислим $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}$

$$\frac{\mathcal{E}_{\text{HCl}} - \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{T_{\text{HCl}} - T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}} \quad T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,003742 \cdot \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\mathcal{E}_{\text{HCl}}} = a \text{ г/л}$$

и определим процентное содержание Na_2CO_3 в образце:

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{a \cdot 4,56 \cdot 100}{m} = \frac{0,003742 \cdot 53 \cdot 4,56 \cdot 100}{36,46 \cdot 0,2541} = 9,76$$

Вычислив затем $T_{\text{HCl}/\text{NaHCO}_3}$

$$\frac{\mathcal{E}_{\text{HCl}} - \mathcal{E}_{\text{NaHCO}_3}}{T_{\text{HCl}} - T_{\text{HCl}/\text{NaHCO}_3}} \quad T_{\text{HCl}/\text{NaHCO}_3} = \frac{0,003742 \cdot \mathcal{E}_{\text{NaHCO}_3}}{\mathcal{E}_{\text{HCl}}} = b \text{ г/л}$$

определим процентное содержание NaHCO_3 в образце:

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{b \cdot 26,89 \cdot 100}{m} = \frac{0,003742 \cdot 84,01 \cdot 26,89 \cdot 100}{36,46 \cdot 0,2541} = 91,24$$

Разница в 1% в сумме процентов объясняется неточностью метода.

Пример 2. Навеска 4,6318 г образца питьевой соды растворена водой в мерной колбе емкостью 500 мл и объем раствора доведен до метки. На титрование 25 мл этого раствора в присутствии фенолфталеина израсходовано 1,15 мл, а в присутствии метилового оранжевого 29,30 мл рабочего раствора HCl, для которого $K = 0,9875$ к 0,1 н. Определить процентное содержание Na_2CO_3 и NaHCO_3 в образце.

Количество раствора HCl, эквивалентное карбонату:

$$1,15 \cdot 2 = 2,30 \text{ мл раствора HCl}$$

а эквивалентное бикарбонату:

$$29,30 - 2,30 = 27,00 \text{ мл раствора HCl}$$

Процентное содержание компонентов в смеси равно:

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0,9875 \cdot 0,1 \cdot 2,30 \cdot 53 \cdot 500 \cdot 100}{25 \cdot 1000 \cdot 4,6318} = 5,19$$

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{0,9875 \cdot 0,1 \cdot 27,00 \cdot 84,01 \cdot 500 \cdot 100}{25 \cdot 1000 \cdot 4,6318} = 96,72$$

Качественное определение компонентов щелочных растворов по результатам титрования с двумя индикаторами приведено в табл. 6.

Таблица 6. Качественное определение компонентов щелочных растворов по результатам титрования с двумя индикаторами *

Раствор	Соотношение V_1 и V_2	Примечание
NaHCO_3	—	С фенолфталеином раствор почти бесцветный
Na_2CO_3	$V_1 = \frac{1}{2}V_2$	
$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_1 > \frac{1}{2}V_2$	
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	$V_1 < \frac{1}{2}V_2$	
NaOH	$V_1 = V_2$	

* V_1 —объем кислоты, израсходованной на титрование с фенолфталеином; V_2 —объем кислоты, израсходованной на титрование с метиловым оранжевым.

А. ОСНОВЫ МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ

§ 1. Классификация методов осаждения

Методами осаждения называют методы объемного анализа, основанные на применении реакций, сопровождающихся выпадением осадка.

Выпадением осадка сопровождается довольно большое число химических реакций, однако очень немногие из них могут быть использованы для объемно-аналитических определений. Необходимым условием применимости подобных реакций для объемных определений, как и в случае других объемно-аналитических методов, является возможность точного наблюдения момента окончания реакции, т. е. точки эквивалентности. В данном случае это будет момент прекращения дальнейшего образования осадка при приливании рабочего раствора к определяемому веществу.

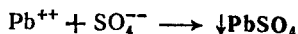
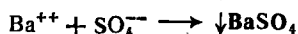
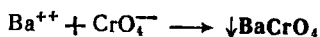
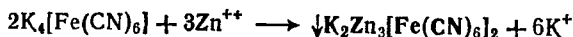
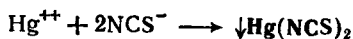
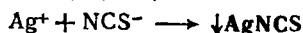
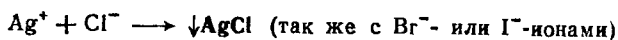
Следует отметить, что методы осаждения были разработаны раньше всех других объемно-аналитических методов. В начале прошлого века Гей-Люссак впервые применил для количественных определений реакцию между Ag^+ - и Cl^- -ионами, сопровождающуюся образованием осадка AgCl . При выполнении этого определения к раствору, содержащему ионы Cl^- , приливают постепенно раствор AgNO_3 . Каждую новую порцию раствора AgNO_3 вводят только после того, как осадок, образовавшийся от приливания предыдущих порций рабочего раствора, полностью осядет. Когда новые капли AgNO_3 больше не вызывают образования осадка AgCl , титрование считают законченным.

Этот метод, получивший название метода Гей-Люссака, на практике применяют редко, так как теперь имеется ряд других, более совершенных способов установления точки эквивалентности (с применением индикаторов).

Несмотря на некоторую примитивность, этот метод при достаточном навыке дает вполне точные результаты, а при некоторых анализах, например при определении серебра в сплавах, по методу Гей-Люссака достигается очень высокая точность.

Химические реакции методов осаждения. Из множества химических реакций, сопровождающихся выпадением осадка, в совре-

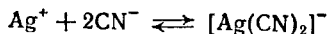
менных методах осаждения используют следующие:



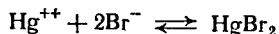
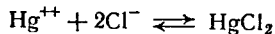
и некоторые другие.

Кроме прямых определений методом осаждения, возможны также и косвенные, сводящиеся к осаждению определяемого аниона (PO_4^{--} , CrO_4^{--} , AsO_4^{--} , CN^- и др.) определенным количеством титрованного раствора соли серебра и оттитровыванию избытка последнего раствором роданида. Вместо оттитровывания избытка серебра можно отфильтровать осадок образовавшейся соли серебра, растворить его в кислоте и оттитровать в полученном растворе Ag^+ -ионы.

К методам осаждения относятся также определения, основанные на применении реакций, сопровождающихся образованием комплексных ионов, например:



или практически недиссоциированных соединений:

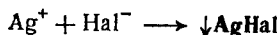


Соответственно названию применяемого при определении иона отдельные приемы методов осаждения делятся на аргентометрию, роданометрию, меркуриметрию, меркурометрию и др.

Б. АРГЕНТОМЕТРИЯ

§ 2. Общие сведения

Растворимость осадков. Аргентометрический метод объемно-аналитических определений основан на реакции:



где Hal^- — соответственно Cl^- , Br^- или I^- -ион.

Галогениды серебра представляют собой практически нерастворимые осадки. Сравнительно менее растворимым осадком из перечисленных является AgI , а наиболее растворимым — AgCl .

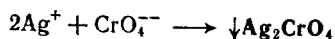
Размеры пролетов в сборочно-сварочных цехах и соответствующая допускаемая грузоподъемность подъемно-транспортных средств

(по материалам норм технологического проектирования)

Шаг колонн в м	Ширина пролета в м	Высота до низа перекрытия (в одноэтажном здании) или от пола до пола (в многоэтажном) в м	Отметка головки рельса подкранового пути в м	Грузоподъемность в кН подъемно-транспортных средств	
				Напольный транспорт	Электрические краны
А. Одноэтажные здания					
а) Оборудованные мостовыми кранами общего назначения					
12	18	8,4	6,15	—	100
12	18	9,6; 10,8	6,95; 8,15	—	100; 200
12	18	12,6; 14,4	9,65; 11,45	—	100; 200; 300
12	24	8,4	6,15	—	100
12	24	9,6; 10,8	6,95; 8,15	—	100; 200
12	24	12,6; 14,4	9,65; 11,45	—	100; 200; 300
12	24	16,2; 18,0	12,65; 14,45	—	300; 500
12	30	12,6	9,65	—	100; 200; 300
12	30	14,4	11,45	—	200; 300
12	30	16,2; 18,0	12,65; 14,45	—	300; 500
б) Оборудованные напольным транспортом, а также подвесными и одностоечными кранами					
12	18	6,0; 7,2	—	—	—
12	18	8,4; 9,6;	—	2,5; 5;	2,5; 5;
		10,8; 12,6	—	10; 20; 30; 50	10; 20; 30; 50
12	24	6,0; 7,2	—	—	—
12	24	8,4; 9,6;	—	—	—
		10,8; 12,6	—	—	—
Б. Многоэтажные здания					
6	6	4,8; 6,0	—	2,5; 5; 10; 15;	2,5; 5; 10; 15;
6	9	4,8; 6,0	—	20; 25	2; 25
				2,5; 5; 10; 15	2,5; 5; 10; 15
<p>П р и м е ч а н и я: 1. Ширину пролета 30 м и более разрешается принимать только при технико-экономическом ее обосновании. 2. При технологической необходимости высоту 18 м до низа перекрытия можно увеличивать на величину, кратную 1,8 м. 3. Для изготавливаемых изделий и узлов массой 50 Мг и более грузоподъемность мостовых кранов в пролетах шириной 24 и 30 м может быть увеличена при соответствующем обосновании. 4. Подвесные краны в пролетах можно располагать в несколько рядов. 5. В многоэтажных зданиях при соответствующих обоснованиях допускается: а) минимальная высота этажа 4,2 м; б) при технологической необходимости назначить высоту этажа более 6 м увеличение принимать кратным 1,2.</p>					

вое стекло или стеклянную пластинку и прибавляют к одной из них каплю раствора AgNO_3 , а к другой — каплю раствора, содержащего определяемый ион. Если в титруемом растворе находятся в избытке еще не оттитрованные Hal^- -ионы, то капля, к которой был добавлен раствор AgNO_3 , помутнеет, тогда как капля с прибавленным раствором соли с одноименным ионом останется без изменения. В точке эквивалентности, когда в растворе $[\text{Ag}^+] = [\text{Hal}^-]$, обе капли — с раствором AgNO_3 и с раствором, содержащим определяемый ион, дадут одинаковое помутнение. Если раствор будет перетитрован, т. е. в нем будет находиться избыток AgNO_3 , помутнеет та капля, к которой будет добавлен определяемый ион. При этом методе на пробы расходуется часть раствора. Поэтому объем титруемого раствора должен быть настолько большим, чтобы отбор нескольких капель не сказался на результатах определения.

Способ Мора. В описанных способах точку эквивалентности определяли без применения индикатора. Поэтому такие способы называют безиндикаторными. При титровании по способу Мора точку эквивалентности определяют, добавляя к титруемому раствору индикатор — раствор K_2CrO_4 . Взаимодействие CrO_4^{2-} -ионов с Ag^+ -ионами



сопровождается выпадением осадка Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета. Так как AgCl представляет собой осадок белого цвета, а другие галогениды серебра — осадки светло-желтого цвета, образование Ag_2CrO_4 вызывает четкое изменение цвета содержимого колбы.

Расчет концентрации индикатора. Зная, что выпадение любого осадка начинается после того, как произведение концентраций образующих его ионов делается больше произведения растворимости, нетрудно рассчитать, какой должна быть концентрация CrO_4^{2-} , чтобы осадок Ag_2CrO_4 образовался только тогда, когда все Cl^- -ионы практически окажутся оттитрованными. Сделаем приближенно этот расчет:

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 2 \cdot 10^{-12}$$

Следовательно

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12}$$

Откуда

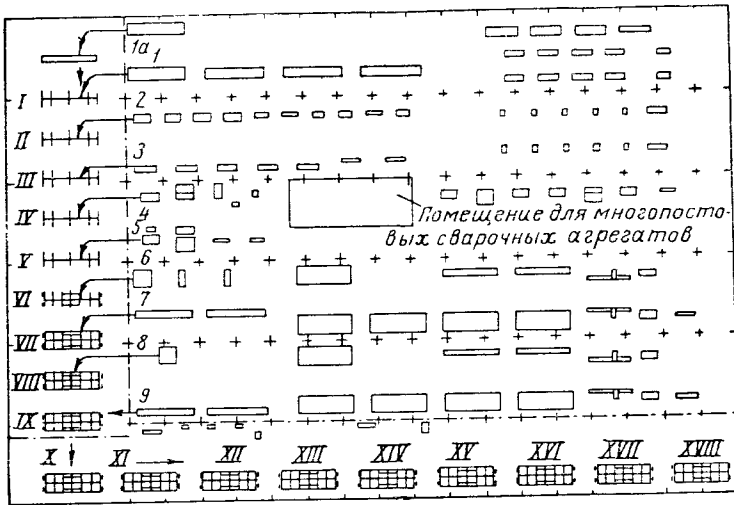
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{[\text{Ag}^+]^2} \quad (1)$$

Но в точке эквивалентности в титровальной колбе будет находиться насыщенный раствор AgCl , в котором

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{2 \cdot 10^{-10}} \quad (2)$$

так как $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \approx 2 \cdot 10^{-10}$, а $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$.

где k_{noz} — среднее количество позиций процесса общей сборки и сварки, располагаемых против каждого пролета узловой сборки и сварки, обычно находится (см. фиг. 43) в пределах от 1 до 2. При этом меньшие значения k_{noz} соответствуют производству крупногабаритных и сложных, а большие значения k_{noz} — производству малогабаритных и менее сложных изделий.



Фиг. 43. Схема размещения линий рабочих мест отделения узловой сборки и сварки и рабочих мест (позиций) отделения общей сборки и сварки при схеме планировки цеха со смешанным направлением производственного потока (вагоносборочный цех поточного производства большегрузных полувагонов 60 Мз):

I—IX — последовательные позиции сборки изделия в отделении общей сборки и сварки; X—XVIII — позиции отделения покрытий и отделки; 1—9 — линии рабочих мест в отделении узловой сборки и сварки, изготавливающие узлы для соответствующих (по нумерации) позиций в отделении общей сборки и сварки.

в) Типовая схема компоновки цеха с волновым расположением производственного потока (см. фиг. 41), как правило, включает по одному пролету в каждом отделении цеха. Редкие исключения из этого правила определяются только путем размещения оборудования и рабочих мест на плане цеха.

г) Типовая схема компоновки цеха с петлевым направлением производственного потока (см. фиг. 42) обычно включает от одного до двух пролетов в каждом отделении цеха. Необходимые уточнения нужного количества пролетов для каждого отделения цеха, проектируемого по этой схеме, достигаются путем размещения оборудования и рабочих мест на плане цеха.

д) Типовая схема с продольно-поперечным направлением производственного потока (см. фиг. 40). Нужное количество пролетов для каждого отделения цеха, проектируемого по этой схеме, устанавливается аналогично описанному выше для схемы цеха с продольным направлением производственного потока.

Расчетные количества пролетов, получаемые в описанных выше случаях по формулам (114) и (115), уточняются при последующей планировке оборудования и рабочих мест в пролетах отделений узловой и общей сборки и сварки проектируемого цеха.

Ширину каждого пролета, принятую в компоновочной схеме, уточняют путем составления проверочных эскизов планировки рабочих мест в пролете и последующих подсчетов суммы размеров ширины рабочих мест и проходов и проездов между ними. При этом планировка оборудования, сборочно-сварочных рабочих мест и размещаемых в непосредственной близости к последним складочных мест для поступающих в сборку деталей и узлов выполняется рядами, располагаемыми вдоль пролета. Количество таких рядов или линий рабочих мест L в каждом пролете может быть различным. Однако наиболее употребительным является двухрядное расположение линий рабочих мест ($L = 2$), целесообразность которого обосновывается следующими соображениями.

На фиг. 44 представлен эскиз четырех вариантов расположения в пролетах линий рабочих мест с обслуживающими их проездами. Из рассмотрения этого эскиза вытекает, что в каждом пролете с возрастанием L увеличивается его потребная ширина $b_{лр}$ и, что особенно важно, изменяется использование площади пролета. В самом деле, если положить, что ширина полезной площади $b_{л}$, занятой линией рабочих мест, приблизительно равна ширине вспомогательной площади, занятой проездом, то использование площади составит:

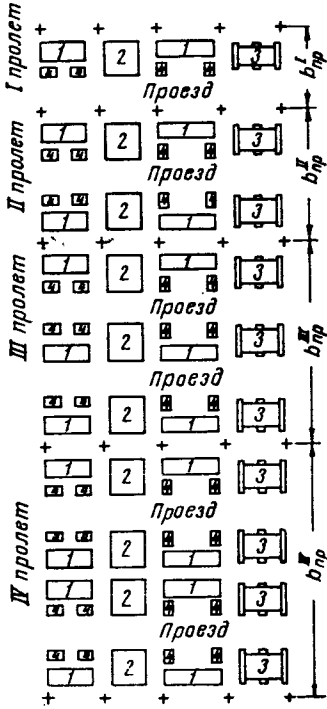
В пролете

<i>I</i>	$(b_{л} : b_{лр}) 100 \approx 50\%$;
<i>II</i>	$(2b_{л} : b_{лр}) 100 \approx 67\%$;
<i>III</i>	$(3b_{л} : b_{лр}) 100 \approx 60\%$;
<i>IV</i>	$(4b_{л} : b_{лр}) 100 \approx 67\%$.

При дальнейшем увеличении количества L в пролете будет также возрастать потребное значение $b_{лр}$. Однако использование площади пролета во всех случаях не будет превосходить указанного для пролетов *II* и *IV* значения 67%. Таким образом, по-скольку увеличение ширины пролетов неизбежно приводит к возрастанию стоимости конструкции цеха, следует считать, что оптимальными вариантами являются двухрядное и четырехрядное расположение рабочих мест в пролете с одним (при $L = 2$) или двумя (при $L = 4$) обслуживающими проездами между ними.

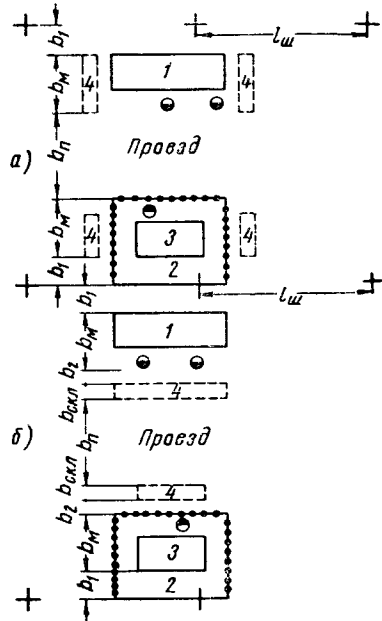
На основе описанных выше соображений черновой эскиз планировки рабочих мест в каждом пролете для проверочных подсчетов предварительно принятой величины $b_{пр}$ выполняют следующим образом.

На бумаге наносят (без соблюдения масштабов) два ряда колонн, представляющих собой продольные границы пролета.



Фиг. 44. Примеры вариантов расположения линий рабочих мест и обслуживающих проездов в пролетах цеха:

1 — сборочно-сварочный стэнд; 2 — сварочная кабина; 3 — сборочно-сварочный кантователь; 4 — складочные места.



Фиг. 45. Схема расположения рабочих мест для подсчетов потребной ширины пролета:

а — с размещением складочных мест между рабочими местами; б — с размещением складочных мест по фронту рабочих мест; 1 — сборочно-сварочный стеллаж; 2 — сварочная кабина; 3 — сборочно-сварочный стэнд; 4 — складочные места.

В этом пролете (фиг. 45) вычерчивают (также без соблюдения масштаба) по одному рабочему месту каждой предусмотренной для размещения в данном пролете линии рабочих мест с указанием необходимых проездов между ними. Рядом с этими рабочими местами намечают расположение складочных мест для прибывающих в сборку деталей из промежуточного склада либо узлов с предыдущих рабочих мест пролета.

Ионы Ag^+ , адсорбированные на поверхности коллоидных частиц AgCl , притягивают к этой поверхности анионы органического индикатора (например, флуоресцеина). При этом происходит изменение окраски.

Адсорбционные индикаторы изменяют окраску не в растворе, а на поверхности выпавшего осадка. Таким образом, анионы адсорбированного индикатора являются в сущности индикаторами на Ag^+ -ионы, адсорбированные на поверхности коллоидных частиц галогенидов серебра.

В качестве адсорбционных индикаторов применяют флуоресцеин, дихлорфлуоресцеин и тетрабромфлуоресцеин (эозин). Эти вещества, являясь слабыми кислотами, в растворе диссоциированы. Флуоресцеин, имеющий в растворе желто-зеленый цвет, вблизи точки эквивалентности окрашивает частицы осадка в красный цвет; эозин в растворе имеет розовую окраску, а частицы осадка окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

Для определения хлоридов обычно применяют в качестве адсорбционных индикаторов флуоресцеин или дихлорфлуоресцеин. При анализе бромидов, иодидов и роданидов более пригоден эозин, который нельзя применять при титровании хлоридов, так как частицы AgCl настолько сильно его адсорбируют, что покраснение осадка происходит много раньше достижения точки эквивалентности.

Аргентометрическое определение хлора (проверка титра раствора AgNO_3). Приготовленный в мерной колбе раствор хлорида натрия перемешивают и, отобрав пипеткой аликвотные объемы в титровальные колбы, титруют хлорид натрия рабочим раствором AgNO_3 в таких же условиях, как и при установке титра. На основании полученных результатов определяют, сколько граммов хлора содержалось в полученном растворе. Расчет ведут обычным способом.

Аргентометрическое определение бромида с эозином. В качестве примера применения адсорбционных индикаторов можно привести легко выполняемое определение бромидов в присутствии эозина.

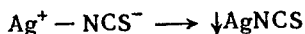
Навеску около 0,1 г бромида помещают в титровальную колбу, растворяют в минимальном количестве воды, прибавляют 8—12 капель раствора эозина и титруют 0,05 н. раствором AgNO_3 . Вблизи точки эквивалентности коллоидный AgBr выпадает в осадок в виде белых хлопьев, приобретающих в точке эквивалентности розовую окраску. При больших объемах титруемого раствора (при малой концентрации Ag^+ -иона) точка эквивалентности определяется труднее.

Индикатор готовят в виде 0,1%-ного раствора в 60%-ном спирте.

В. РОДАНОМЕТРИЯ (МЕТОД ФОЛЬГАРДА)

§ 5. Общие сведения. Приготовление рабочего раствора

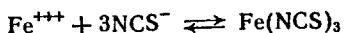
Основной реакцией роданометрического метода является взаимодействие Ag^+ -ионов с NCS^- -ионами:



Образующийся в результате этой реакции роданид серебра представляет собой белый, практически нерастворимый ни в воде, ни в кислотах осадок, имеющий меньшую величину ПР, чем хлорид серебра ($\text{ПР}_{\text{AgNCS}} = 1 \cdot 10^{-12}$, тогда как $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$).

Вследствие нерастворимости осадка AgNCS в кислотах роданометрический метод гораздо удобнее, чем аргентометрический. Это преимущество особенно ценно в анализе серебряных сплавов, которые по ходу анализа приходится растворять в концентрированных кислотах.

Индикатор. Индикатором в роданометрии служат ионы железа (III), которые с избытком NCS^- -ионов образуют роданид железа, окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:



В качестве индикатора удобнее всего употреблять железо-аммонийные квасцы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, которые из всех солей железа (III) в наименьшей степени подвергаются гидролизу.

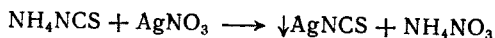
Гидролиз солей железа ведет к образованию основных солей железа, образующих красноватый коллоидный раствор, что уменьшает резкость изменения окраски индикатора. При гидролизе освобождаются H^+ -ионы, отчего среда раствора становится кислой. Следовательно, чтобы сместить равновесие этой реакции в обратную сторону, раствор соли железа следует сильно подкислить. Поэтому при приготовлении индикатора насыщенный 40%-ный водный раствор железо-аммонийных квасцов быстро отфильтровывают через пористый складчатый фильтр и прибавляют к мутному фильтрату концентрированную азотную кислоту до тех пор, пока ее прибавление не перестанет вызывать дальнейшее просветление раствора.

Очень большого избытка азотной кислоты также следует избегать, так как в концентрированных растворах она является сильным окислителем.

Приготовление рабочего раствора NH_4NCS . В качестве рабочего раствора в роданометрическом методе обычно применяют раствор роданида аммония NH_4NCS . Препарат этот бывает достаточно чистым, но настолько гигроскопичен, что из него нельзя приготовить сразу раствор точной концентрации. Поэтому сначала приго-

товляют раствор приблизительно требуемой концентрации, а затем уже устанавливают его титр по раствору AgNO_3 .

Реакция между роданидом аммония и нитратом серебра протекает согласно уравнению



а следовательно, эквивалент роданида равен его молекулярному весу: $\text{Э}_{\text{NH}_4\text{NCS}} = 76,12$; из этого значения и исходят при расчете приблизительно навески роданида, требуемой для приготовления рабочего раствора. Работ, выполняемых с применением этого раствора, немного, поэтому объем его может не превышать 500—750 мл.

Раствор роданида вполне устойчив; при длительном хранении его титр не изменяется.

Для установки титра раствора роданида используют приготовленный ранее титрованный раствор нитрата серебра. В титровальную колбу наливают пипеткой раствор AgNO_3 и титруют его раствором роданида в присутствии железо-аммонийных квасцов (1 мл раствора). Титровать следует не слишком быстро.

В начале титрования в том месте, где в титруемый раствор падают капли раствора роданида, появляется темно-красное окрашивание, исчезающее при взбалтывании. При дальнейшем приливании роданида эта окраска исчезает все медленнее. Наконец, после взбалтывания весь раствор приобретает желто-оранжевую окраску. После этого выжидают около 1 мин и прибавляют еще каплю раствора роданида, отчего весь раствор приобретает не исчезающую буровато-красную окраску. На этом титрование заканчивают, делают отсчет по бюретке и приступают к расчету результатов, выполняемому обычным методом.

§ 6. Роданометрическое определение хлорид-ионов

При аргеитометрическом определении хлора методом прямого титрования раствором нитрата серебра определяемый раствор должен иметь обязательно почти нейтральную реакцию среды. Так как это не всегда выполнимо, часто прибегают к роданометрическому методу определения хлора, пользуясь приемом обратного титрования. В этом случае ионы Cl^- сначала осаждают определенным объемом рабочего раствора нитрат серебра, а избыток последнего оттитровывают раствором роданида. Затем определяют, какое количество AgNO_3 пошло на взаимодействие с Cl^- -ионами.

Расчет навески. Прежде всего рассчитывают, какую навеску испытуемого хлорида (различные образцы технических хлоридов калия, натрия, аммония или их смеси) следует взять, чтобы после растворения ее получился раствор приблизительно такой же

Продолжение табл. 36

Расположение прохода или проезда	Направление движения в пролете	Ширина проходов и проездов при разных видах применяемого транспорта в м					рольганги, подвесные и напольные конвейеры
		малогабаритные тележки шириной до 0,5 м	самоходные тележки шириной до 0,7 м	малогабаритные штабелеры, электропогрузчики, электрокары, аккумуляторные тягачи шириной 1, 2 м	погрузчики с боковым грузоподъемником (для длиномеров) шириной 1,7 м		
Между боковыми сторонами оборудования или рабочих мест	Одностороннее	1,1	1,3	1,8	2,3	0,2 + наибольший размер ширины транспортного средства	
	Двустороннее	1,6	2,0	3,0	4,0		
<p>Примечания: 1. Ширина рабочей зоны 1 м. 2. Проезды шириной более 1,5 м принимать при обоснованной потребности. 3. Центральный проезд для двустороннего движения между фронтами двух рядов оборудования или рабочих мест принимать шириной 3—4 м; этот размер можно увеличить при соответствующем обосновании. 4. Центральный проезд между фронтами двух рядов оборудования или рабочих мест для двустороннего движения по железнодорожным путям широкой колеи (1524 мм) принимать шириной 4,9 м, а узкой колеи (750 мм) — шириной 3,85 м. 5. Ширина проезда между боковыми сторонами оборудования или рабочих мест в случае применения подвесных конвейеров не нормируется. 6. В зависимости от технологических требований размеры проемов (в стенах) для проездов и проходов, исходя из типовых строительных норм, следует принимать (ширина × высота) в м: ворота: 4,7 × 5,6; 4 × 4,2; 4 × 3; 3 × 3; двери: 1,49 × 2,3; 1,39 × 2,3; 1,09 × 2,3; 1,29 × 2; 1,09 × 2.</p>							

бодного проезда средств внутрицехового напольного транспорта в случаях встречи двух самоходных тележек.

b_m — ширина рабочего места в сборочно-сварочных отделениях цеха — обуславливается шириной сборочно-сварочного устройства (стеллажа, стенда и т. п.). Последняя, в свою очередь, зависит от габаритов изготавливаемого на данном рабочем месте изделия.

На основании данных практики ориентировочно можно полагать, что ширина сборочно-сварочного устройства равна сумме

ширины изготавливаемого на данном рабочем месте изделия и припусков на каждую сторону (по ширине) в пределах 0,2—0,3 м.

Чтобы не создавать узких мест в проездах проектируемого цеха, рекомендуется при описываемых подсчетах ширины пролетов вводить в расчет габариты наибольших по размерам сборочно-сварочных узлов, изготавливаемых в данном пролете цеха.

Помимо определяемой указанным образом ширины сборочно-сварочного устройства, в общий размер ширины рабочего места следует включить ширину проходов по 1 м с каждой стороны сборочно-сварочного устройства. Эти проходы необходимы для перемещения рабочих в процессе выполнения ими работ на данном рабочем месте. В тех случаях, когда габариты рабочего места определяются размерами сварочной кабины, расстояние между сборочно-сварочным стеллажом и ограждением кабины по тем же соображениям должно быть не меньше 1 м.

$b_{скл}$ — ширина складочного места — зависит от габаритов складываемых у рабочих мест деталей и узлов, подлежащих сборке и сварке на данном рабочем месте. По данным практики обычно площадь, занимаемая такими складочными местами, равна либо больше площади, занимаемой сборочно-сварочным устройством. В качестве минимальных размеров площади складочных мест рекомендуется принимать площадь, равновеликую половине площади сборочно-сварочного устройства.

После подстановки в выражения (116) и (117) числовых значений входящих в них величин, определяемых в каждом отдельном случае в соответствии с приведенными выше указаниями и с учетом индивидуальных особенностей изготавливаемых узлов и изделий, могут быть получены предельные расчетные значения $b_{пр\ min}$ и $b_{пр\ max}$ искомой ширины пролета.

Практически не исключается возможность получения максимального расчетного значения ширины пролета, которое будет значительно меньше минимальной ширины пролета, рекомендуемой по данным табл. 34 и принятой в компоновочной схеме проектируемого цеха. В таком случае описанный выше поверочный расчет повторяют для вариантов размещения в пролете более чем двух линий рабочих мест, в соответствии со схемой на фиг. 44.

Окончательный размер ширины пролета в пределах полученных расчетных значений устанавливаются с учетом наиболее удобного расположения технологического процесса проектируемого производства и требований, представленных в табл. 34.

Когда вследствие небольших габаритов и малой единичной массы выпускаемой продукции сборочно-сварочные цехи располагаются в многоэтажных зданиях, ширина отдельных пролетов, как и всего здания цеха в целом, ограничивается условиями есте-

§ 7. Роданометрическое определение серебра

Серебро обычно приходится определять в различных сплавах с медью. Если его содержится в них не слишком мало, то может быть применен метод прямого титрования раствором роданида аммония.

Выполнение определения. Навеску измельченного сплава растворяют в азотной кислоте (плотность 1,2 г/см³) в фарфоровой выпарительной чашке при слабом нагревании. Во время растворения чашка должна быть накрыта часовым стеклом во избежание разбрызгивания кислоты. Полученный раствор выпаривают на водяной бане почти досуха, разбавляют водой, добавляют еще 2—3 мл 6 н. азотной кислоты, 1 мл индикатора и титруют в той же чашке раствором роданида аммония.

Растворы солей меди окрашены в синий цвет, поэтому для более точного наблюдения точки эквивалентности применяют «свидетель».

Титрование «свидетеля». Во вторую выпарительную чашку наливают раствор нитрата меди, разбавленный водой до такого же цвета, какой имеет титруемый раствор. Затем раствор подкисляют азотной кислотой и разбавляют водой еще примерно в 2 раза, так как определяемый раствор к моменту окончания титрования также разбавится. После этого к приготовленному раствору прибавляют точно такое же количество индикатора, какое было прибавлено к определяемому раствору, и приливают рабочий раствор роданида аммония из бюретки, установленной на нуль, до ясно заметного изменения цвета раствора. Отсчет по бюретке покажет, сколько миллилитров раствора роданида аммония расходуется на то, чтобы вызвать изменение цвета индикатора.

Титрование определяемого раствора ведут точно до такого же цвета, какой имеет «свидетель», и из объема раствора роданида аммония, израсходованного на титрование, вычитают объем его, израсходованный на изменение цвета «свидетеля».

Титрование можно вести также в колбе, в которую количественно переводят содержимое фарфоровой чашки после растворения навески сплава. «Свидетель» в этом случае также готовят в колбе.

Г. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

§ 8. Основы комплексонометрического титрования

Наряду с изложенными выше методами анализа в заводских и научно-исследовательских лабораториях широко применяют методы комплексонометрического титрования, основанные на использовании реакций, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с комплексонами.

где сплошными линиями показаны главные валентности, а стрелками побочные.

Комплексы, образуемые комплексоном с большинством катионов металлов, весьма устойчивы и имеют $pK_{\text{к}}$ (отрицательный логарифм константы нестойкости комплекса) порядка от 8 до 26 (для ЭДТА), что вполне обеспечивает практически полное связывание определяемого металла в комплекс.

Комплексонометрическое титрование. Указанные выше свойства комплексонов широко используются для комплексонометрического титрования многих катионов и анионов (косвенным методом). Для этого применяют метод прямого и обратного титрования и др.

Метод прямого титрования. Титрование ведут при определенном значении pH стандартным (рабочим) раствором ЭДТА. Точку эквивалентности устанавливают с помощью индикаторов: мурексида, кислотного хрома черного, эриохрома черного Т и др. Эти индикаторы представляют собой органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения (металлиндикаторы).

При титровании комплексоном такого окрашенного комплексного соединения оно постепенно разлагается вследствие образования нового более прочного внутрикомплексного соединения катиона с комплексоном. В точке эквивалентности первоначальный цвет комплексного соединения, образуемого индикатором с определяемым катионом, исчезает и появляется окраска, свойственная свободному индикатору.

Метод обратного титрования. К анализируемому раствору прибавляют измеренный объем стандартного раствора ЭДТА, избыток которого оттитровывают стандартным раствором соли цинка в присутствии металл-индикатора, реагирующего с ионами цинка.

Комплексонометрические индикаторы. Некоторые органические красители образуют с катионами металлов окрашенные комплексы с гораздо меньшими значениями $pK_{\text{к}}$, т. е. гораздо менее стойкие, чем комплексы, образующиеся с комплексоном, из которых готовят рабочие растворы в комплексонометрии. Такие окрашенные соединения, образующие с определяемыми ионами металлов малоустойчивые комплексы, используются в качестве комплексонометрических индикаторов. Окраска комплексного соединения индикатора отличается от окраски свободного индикатора. Поэтому в процессе титрования комплексное соединение индикатора с катионом металла разрушается и индикатор выделяется в свободном виде, при этом происходит изменение окраски титруемого раствора, особенно заметное в точке эквивалентности. Схематически это можно представить следующим образом:

- h_4 — расстояние между наиболее низкой точкой подъемного крюка крана и наиболее высокой точкой транспортируемого груза; величина h_4 зависит от запроектированного способа захвата или подвеса и увязки (зачалки) транспортируемого груза; при зачалке цепями или тросами принимают h_4 равным 0,3 ширины зачалки, но не менее 1 м;
- h_5 — наибольшая высота грузов, транспортируемых в данном пролете при помощи верхнего транспорта, в м;
- h_6 — расстояние между наиболее низкой точкой поднятых грузов, транспортируемых в данном пролете при помощи верхнего транспорта, и наивысшей точкой установленного в том же пролете оборудования либо стеллажей и стенов с обрабатываемыми на них узлами и изделиями в м; числовое значение h_6 принимается равным 0,5—1,0 м;
- h_7 — расстояние от уровня головки рельса подкранового пути до высшей точки оборудования тележки мостового крана в м (определяется по конструктивным данным стандартных кранов);
- h_8 — расстояние между высшей точкой оборудования тележки крана и уровнем затяжки стропил перекрытия — принимается равным 0,6—1,2 м; введение в расчет величины h_8 при определении высоты пролета вызывается размещением в пролете светильников общего освещения цеха, подвешиваемых обычно к нижним поясам ферм перекрытия, а также расположением троллейных проводов крана.

Значения остальных величин, входящих в выражение (121), те же, что и для выражения (120).

В связи с необходимостью в некоторых случаях устройства двухъярусного расположения средств верхнего транспорта величиной, наиболее отчетливо характеризующей высоту пролета, является значение H_3 .

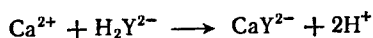
Порядок числовых значений величин H_n , H_n и H_3 при одноярусном расположении верхнего транспорта по данным норм технологического проектирования приведен в табл. 34. При необходимости ввода в цех железнодорожных платформ и вагонов (цеховые склады и пр.) высота до головки подкрановых путей H_n должна составлять не менее 6 м.

Необходимо отметить, что с целью унификации элементов зданий согласно указаниям по строительному проектированию предприятий машиностроительной промышленности, ширину, а также высоту параллельно расположенных пролетов по возможности следует принимать одинаковыми. Перепады высот смежных

Только ЭДТА образует комплексы с 44 катионами, из которых только Ag^+ , Hg^{2+} , Ba^{2+} и катионы щелочных металлов обычно комплексометрически не определяются (ртуть можно определять методом обратного титрования).

Большим достоинством комплексонов является то, что в ряде случаев представляется возможность титровать одни катионы в присутствии других, не прибегая к предварительному их разделению.

Комплексоны, являясь кислотами или их кислыми солями, при взаимодействии с катионами независимо от их степени окисления образуют ионы водорода, например:



Поэтому титрование комплексоном можно проводить по методу нейтрализации, пользуясь кислотно-основными индикаторами.

Комплексометрически можно определять не только катионы, но и анионы. Например, фосфат-ион в анализируемом растворе можно осадить солью магния, отделить осадок, растворить и в полученном растворе оттитровать магний рабочим раствором комплексона.

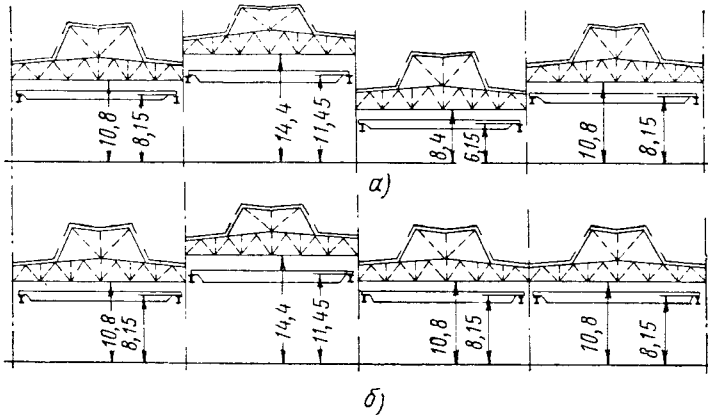
Но несмотря на некоторую универсальность комплексометрии, она отличается многими техническими особенностями, овладение которыми достигается только в результате настойчивых упражнений. В этом методе лучшие результаты дает установка рабочих растворов по х. ч. препаратам определяемого вещества или по стандартным образцам точно известного состава, близкого к составу анализируемого продукта. В некоторых случаях полезно после выполнения ориентировочного анализа приготовить стандартный образец из химически чистых препаратов, введя в его состав сопутствующие примеси, и по нему установить рабочий раствор комплексона, строго соблюдая в работе идентичность условий.

Комплексометрия предъявляет высокие требования к чистоте применяемых реактивов и дистиллированной воды, в качестве которой лучше применять бидистиллят, полученный в аппарате из химически стойкого стекла.

Аналитические свойства комплексонов не исчерпываются применением их в объемном анализе. Они позволяют облегчить выполнение многих определений и в гравиметрическом анализе, так как могут связывать мешающие ионы в практически недиссоциированные комплексы, освобождая аналитика от отделения их осаждением.

В заключение обзора аналитических свойств комплексонов следует отметить их применимость и в физико-химических методах анализа — в фотометрии, потенциометрии, полярографии и др.

Следовательно, если на разрабатываемом плане цеха со смешанным расположением производственного потока расчетные значения высоты некоторых пролетов отделения узловой сборки и сварки не удовлетворяют указанному выше требованию промышленной архитектуры, то ранее описанные (для других схем планировки цеха) перемещения одних пролетов на место других в данном случае не могут быть допущены. В описываемом случае соблюдение условия требуемого взаимного расположения высоких



Фиг. 47. Схема поперечного сечения пролетов отделения узловой сборки и сварки при планировке цеха со смешанным направлением производственного потока:

a — неправильно; *b* — правильно.

и низких пролетов цеха достигается только путем увеличения расчетного значения высоты более низкого пролета до высоты расположенного рядом с ним (в направлении от продольной оси здания к наружной стене последнего) более высокого пролета (фиг. 47). Таким образом, в схемах планировки со смешанным расположением производственного потока соблюдение указанного требования промышленной архитектуры может привести к некоторому увеличению кубатуры здания цеха и, следовательно, к удорожанию последнего.

После проведения всех подсчетов и по установлении на основе указанных выше соображений рационального взаимного расположения продольных пролетов приступают к нанесению на бумагу в принятом масштабе сетки колонн проектируемого цеха и к размещению в его пролетах оборудования и рабочих мест. В целях достижения наибольших удобств при планировке пролетов для нанесения сетки колонн и дальнейшей разработки технологического плана цеха используют клетчатую миллиметровую бумагу и при-

сомнение, то делают отсчет по бюретке и добавляют из нее еще две капли. Если после этого цвет раствора останется таким же, для расчета берут первый отсчет.

§ 11. Определение цинка в техническом продукте

Навеску технического образца сульфата цинка (или другой соли) растворяют и объем доводят дистиллированной водой до метки. Если в качестве растворителя применялась кислота, то растворение ведут в стакане или фарфоровой чашке, полученный раствор нейтрализуют аммиаком, переводят количественно в мерную колбу и доводят объем до метки.

Титрование ведут так же, как указано выше.

Лучшие результаты дает применение рабочего раствора ЭДТА, установленного по металлическому цинку (ч. д. а.).

Хотя с аммиаком цинк образует комплексный аммиакат, на точность определения это не влияет, так как pK_K аммиаката 10,6, тогда как pK_K комплекса, образованного ЭДТА, 16,50, т. е. при титровании ЭДТА оттитруется весь цинк.

§ 12. Определение общей жесткости воды

Жесткостью технической (применяемой в промышленности) воды называется содержание в ней бикарбонатов (разлагающихся при кипячении) и карбонатов, а также других средних солей кальция и магния. Бикарбонаты обуславливают устранимую, а карбонаты постоянную жесткость. Суммарное содержание растворенных в воде солей называют общей жесткостью. Выражается жесткость воды в мг-экв/л.

Комплексонометрическое определение жесткости воды заключается в титровании солей Ca^{2+} и Mg^{2+} рабочим раствором ЭДТА, концентрация которого должна быть не более 0,05 н.

Ход работы. Для титрования при определении жесткости берут различные количества анализируемой воды: при незначительной жесткости (до 5 мг-экв/л) — 100 мл; при средней (от 5 до 20 мг-экв/л) — 25—50 мл и при высокой (выше 20 мг-экв/л) — 10 мл.

Нужный объем анализируемого образца воды вводят в титровальную колбу емкостью 250 мл, добавляют 5 мл буферного раствора, индикатор в том же количестве, как и при установке титра, доливают дистиллированной водой до объема (общего) 100 мл, подогревают и медленно титруют рабочим раствором ЭДТА, имея перед собой для сравнения раствор свидетеля.

При полном отсутствии в образце магниевой жесткости (что бывает сравнительно редко) изменение окраски индикатора оказы-

вается неясным. Тогда всю работу выполняют с мурексидом. Можно выполнить титрование и с эриохромом черным Т, введя в титруемый раствор незначительное, но точно известное количество соли магния, учтя его при вычислении результата.

Вычисление результата анализа выполняется как обычно.

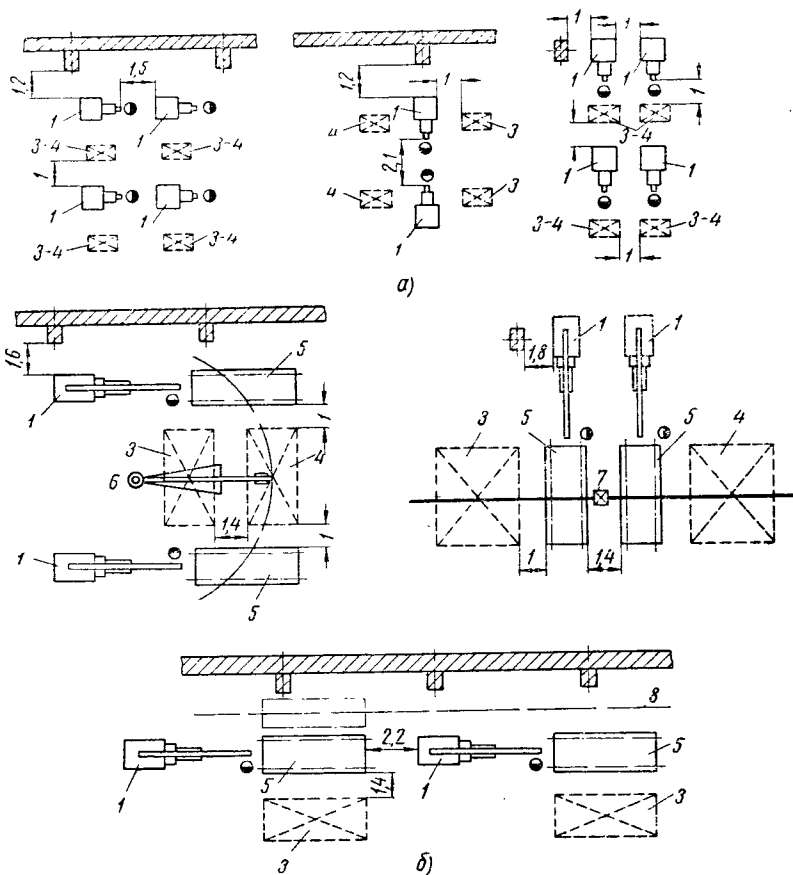
Нормальность солей жесткости в анализируемом растворе (в г-экв/л) (N_1) вычисляют по формуле:

$$N_1 = \frac{VN}{V_1}$$

где N и V — нормальность (г-экв/л) и объем (мл) рабочего раствора ЭДТА;
 V_1 — объем анализируемого образца, мл.

Полученную нормальность, т. е. число г-экв/л, переводят в мг-экв/л умножением найденной нормальности на 1000.

ния проходов шириной не менее указанной на фиг. 52, б. Местоположение на плане цеха таких огражденных машинных отделений, являющихся центрами распределения электрической энер-



Фиг. 48. Примеры расположения машин для точечной и шовной (роликовой) сварки при их габаритах в плане:

а — до $1,5 \times 1,0$ м с длиной вылета электродов до 0,8 м; б — от $3,5 \times 2,0$ до $6,0 \times 3,0$ м с длиной вылета электродов от 1,2 до 1,6 м.

гни для дуговой сварки, в целях экономии меди и алюминия для сооружения электрических сетей следует выбирать возможно ближе к геометрическому центру расположения сварочных постов, потребляющих эту электроэнергию.

В тех случаях, когда свободная площадь между колоннами цеха недостаточна для размещения источников тока, питающих

ляемую составную часть необходимо предварительно отделить от примесей или других присутствующих компонентов или когда анализируемое вещество содержит только следы определяемого компонента. Особенно трудно выделить индивидуальные вещества из очень сложных смесей или из таких смесей, компоненты которых обладают близкими свойствами. В некоторых случаях определяемая составная часть содержится в анализируемом веществе в столь ничтожно малых количествах, что выделить ее химическими методами практически невозможно.

К недостаткам химических методов анализа относится и сравнительно небольшой предел их чувствительности, несмотря на относительно большую точность определений.

Наконец, для выполнения анализа объемными и в особенности весовым химическим методом, как правило, требуется много времени. Между тем в производственных условиях быстрота выполнения анализа часто играет решающую роль.

Физические и физико-химические методы анализа отличаются большой избирательностью, чувствительностью и быстротой выполнения аналитических определений. Время, требуемое для выполнения анализа указанными методами, измеряется минутами.

Физико-химические методы количественного анализа, основанные на изменениях физических свойств исследуемой системы, происходящих в результате определенных химических реакций, не следует смешивать с физико-химическим анализом по Н. С. Курнакову. С помощью физико-химического анализа изучают физические свойства систем в зависимости от их состава.

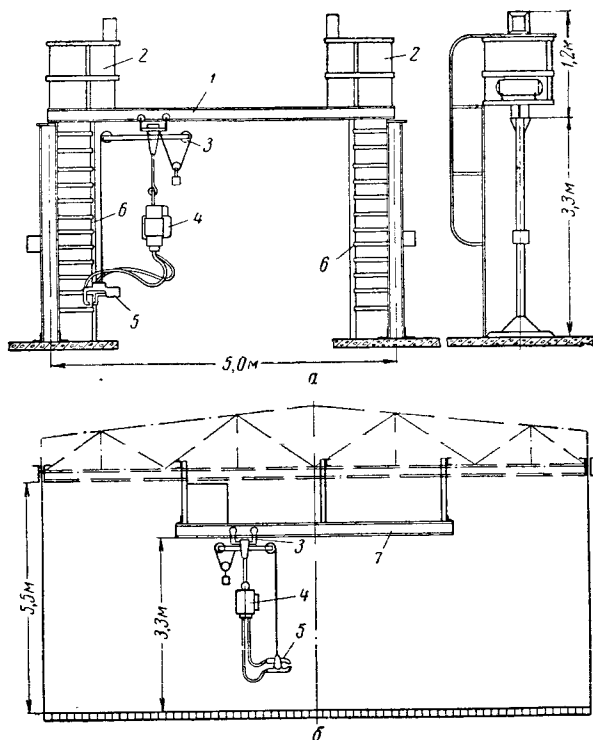
Физические и физико-химические методы анализа делят на следующие группы:

1. Электрохимические методы анализа, основанные на использовании электрохимических свойств анализируемых веществ.
2. Спектральные методы анализа, основанные на использовании оптических свойств исследуемых соединений.
3. Хроматографические методы анализа, основанные на использовании явлений избирательной адсорбции.
4. Радиометрические методы анализа, основанные на измерении радиоактивного излучения данного элемента.
5. Масс-спектрометрические методы анализа, основанные на определении масс отдельных ионизированных атомов, молекул и радикалов.

§ 2. Электрохимические методы анализа

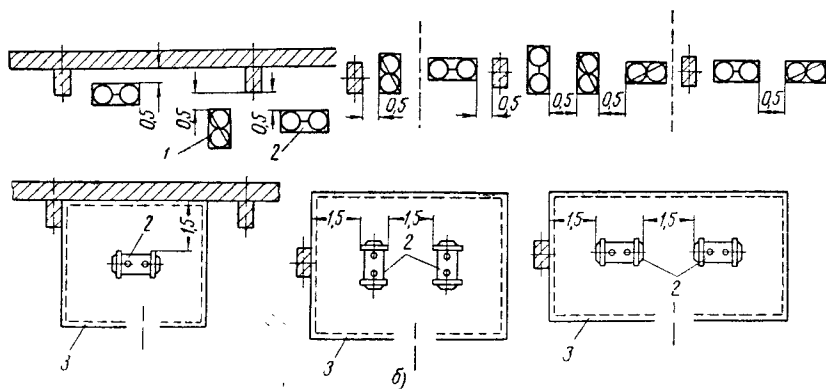
К электрохимической группе методов анализа относятся:

1. Электрогравиметрический анализ.
2. Кондуктометрический метод анализа.
3. Потенциометрический метод анализа



Фиг. 51. Рабочее место точечной сварки переносными клещами подвешенными:

a — на порталной установке; *б* — на монорельсе, укрепленном на фермах перекрытия цеха; 1 — портал; 2 — площадка для аппаратуры управления; 3 — тележка передвижная сварочных клещей; 4 — сварочный трансформатор; 5 — сварочные клещи; 6 — лестницы к площадкам с аппаратурой управления; 7 — монорельс.



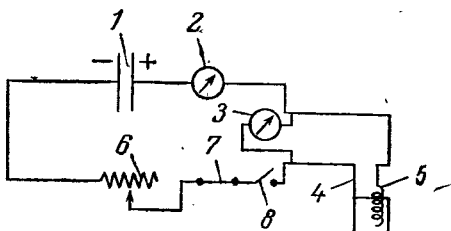
Фиг. 52. Примеры расположения оборудования для дуговой сварки:

a — однофазовые агрегаты (трансформаторы, моторгенераторные преобразователи, выпрямители); *б* — многофазовые агрегаты (моторгенераторные преобразователи 75 кВт); 1 — трансформатор; 2 — преобразователь, либо выпрямитель; 3 — сетчатое ограждение.

Так как каждый элемент электролитически осаждается при определенном напряжении, называемом *потенциалом разложения*, то, подбирая и регулируя электродный потенциал, можно электролитически разделить многие элементы.

Рис. 83. Схема установки для электроанализа:

1—источник постоянного тока; 2—амперметр; 3—вольтметр; 4—катод; 5—анод; 6—реостат; 7—предохранитель; 8—выключатель.



Например, при пропускании тока через азотнокислый или сернокислый раствор, содержащий ионы меди и кадмия в равных концентрациях, ионы меди восстанавливаются легче ($E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0 = 0,3448 \text{ В}$), чем ионы кадмия ($E_{\text{Cd}^{++}/\text{Cd}}^0 = -0,4020 \text{ В}$). Если во время электролиза поддерживать потенциал катода равным 2 В при силе тока 0,5 А, то электролитически будет выделяться только медь, а ионы кадмия будут оставаться в растворе.

Применяя электролитическое осаждение, можно отделять посторонние примеси от главных компонентов анализируемой смеси. При электроанализе отпадает необходимость в отфильтровывании выделенного осадка.

Схема установки для электроанализа приведена на рис. 83.

Электроды. При электровесовых определениях обычно применяют платиновые электроды. В большинстве случаев электроды изготовляют в виде сетчатых цилиндров, вставляемых один в другой. Иногда применяют сетчатый катод и свернутый в спираль анод, а также некоторые другие типы электродов (рис. 84).

Вследствие высокой стоимости платиновых электродов их заменяют иногда вольфрамовыми, серебряными, никелевыми, графитовыми и другими электродами. Можно применять катоды из легированной стали и аноды из свинца, железа и никеля.

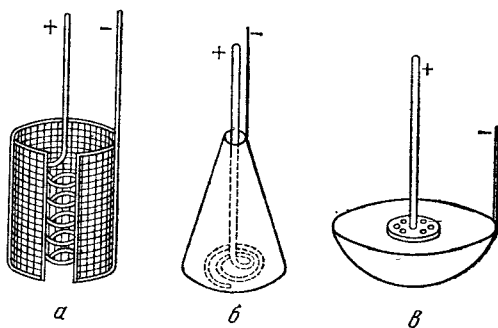


Рис. 84. Электроды для электрогравиметрического анализа:

а—сетчатый катод и спиральный анод; б—конический катод и спиральный анод; в—катод в виде чашки, анод—диск.

Метод внутреннего электролиза. Метод внутреннего электролиза основан на использовании электрического тока, возникающего при погружении в анализируемый раствор двух электродов (рис. 85), составляющих гальваническую пару, например цинк и платина.

Гальваническая пара представляет собой два соединенных металлическим проводником электрода, отличающихся значениями нормальных электродных потенциалов. Чем больше разность электродных потенциалов металлов, образующих гальваническую пару, тем больше электродвижущая сила данной пары.

Для метода внутреннего электролиза применяют в качестве катода индифферентный (не вступающий в реакцию с анализируемым раствором) металл с электроположительным потенциалом. Чаще всего для этой цели используют платину. В качестве анодов применяют металлы, потенциал которых в растворе исследуемого вещества меньше (отрицательнее), чем потенциал определяемого металла. Например, при определении меди можно применить пару $Zn|Pt$, так как $E_{Pt} > E_{Cu} > E_{Zn}$.

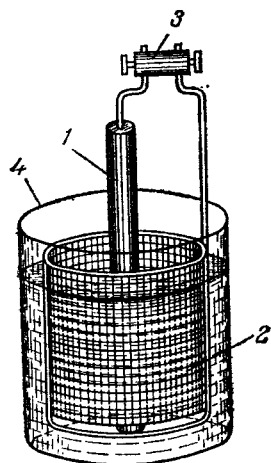
Термин «внутренний электролиз» предложен для процессов электроосаждения, происходящих без подведения тока извне, за счет э.д.с., возникающей «внутри» самой системы.

Если в раствор соли анализируемого металла опустить две пластинки (электроды) — одну платиновую, а другую из какого-либо более электроотрицательного металла, чем определяемый, и замкнуть их вне раствора металлическим проводником, то по цепи начнет протекать электрический ток. Находящиеся в растворе ионы металла разряжаются на катоде (платине), образуя осадок металла. Процесс начинается с выделения более электроположительного из находящихся в растворе металлов.

Рис. 85. Установка для внутреннего электролиза:
1 — анод; 2 — катод; 3 — держатель; 4 — стакан.

При наличии в растворе катионов нескольких металлов, подобрав соответствующие аноды (алюминий, цинк, кадмий, железо, свинец), удается последовательно выделить каждый металл в отдельности.

Метод внутреннего электролиза применяют главным образом при анализе цветных металлов, преимущественно для определения малых количеств посторонних примесей.



Титриметрические электрохимические методы анализа

Характеристика титриметрических электрохимических методов анализа. Титриметрические электрохимические методы анализа основаны на измерении объема реактива известной концентрации, требующегося для реакции с данным количеством определяемого вещества.

При этом титрование выполняют обычным способом при помощи бюретки. Для определения точки эквивалентности вместо наблюдения за изменением окраски индикаторов измеряют при помощи визуальных, полуавтоматических или автоматических приборов электрохимические показатели данной системы (электропроводность, потенциал электрода, опущенного в исследуемый раствор, количество электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества и т. п.).

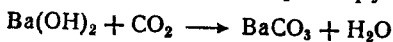
Кондуктометрический метод анализа. Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности растворов, изменяющейся в результате химических реакций.

Электропроводность раствора зависит от природы электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества. Электропроводность разбавленных растворов обусловлена движением катионов и анионов, отличающихся различной подвижностью.

С повышением температуры электропроводность увеличивается, так как увеличивается подвижность ионов. При данной температуре электропроводность раствора электролита зависит от его концентрации: как правило, чем выше концентрация, тем больше электропроводность. Следовательно, электропроводность данного раствора служит показателем концентрации растворенного вещества и обуславливается подвижностью ионов.

В простейшем случае кондуктометрического количественного определения, когда в растворе содержится только один электролит, строят график зависимости электропроводности раствора анализируемого вещества от его концентрации. Определив электропроводность исследуемого раствора, по графику находят концентрацию анализируемого вещества.

Так, электропроводность баритовой воды изменяется прямо пропорционально содержанию в растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Эта зависимость графически выражается прямой линией. Чтобы определить содержание $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в баритовой воде неизвестной концентрации, надо определить ее электропроводность и по калибровочному графику найти концентрацию $\text{Ba}(\text{OH})_2$ соответствующую этому значению электропроводности. Если через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$, электропроводность которого известна, пропустить измеренный объем газа, содержащего двуокись углерода, то CO_2 реагирует с $\text{Ba}(\text{OH})_2$:



В результате этой реакции содержание $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе уменьшится и электропроводность баритовой воды после поглощения ею CO_2 , можно определить, насколько понизилась концентрация $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе. По разности концентраций $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в баритовой воде легко рассчитать количество поглощенной CO_2 , а следовательно, и содержание ее в исследуемом газе. Таким образом, определяют, например, содержание CO_2 в азото-водородной смеси, поступающей в колонны синтеза аммиака.

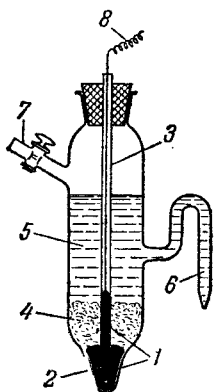


Рис. 86. Каломельный электрод:

1 — ртуть; 2 — платиновая проволока для контакта; 3 — стеклянная трубка; 4 — паста каломели с кристаллами KCl ; 5 — насыщенный раствор KCl ; 6 — сифон; 7 — боковая трубка; 8 — медная проволока для включения электрода в цепь.

Наибольший интерес представляет измерение электропроводности в объемном анализе для определения точки эквивалентности при титровании (см. § 5).

Потенциометрический метод анализа. Потенциометрический метод анализа основан на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор. Значение потенциала зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе. Например, потенциал серебряного электрода, погруженного в раствор соли серебра, изменяется с изменением концентрации Ag^+ -ионов в растворе. Поэтому, измерив потенциал электрода, погруженного в раствор данной соли неизвестной концентрации, можно определить содержание соответствующих ионов в растворе.

Электрод, по потенциалу которого судят о концентрации определяемых ионов в растворе, называют *индикаторным электродом*.

Потенциал индикаторного электрода определяют, сравнивая его с потенциалом другого электрода, который принято называть *электродом сравнения*. В качестве электрода сравнения может быть применен только такой электрод, потенциал которого остается неизменной при изменении концентрации определяемых ионов. В качестве электрода сравнения применяют стандартный (нормальный) водородный электрод (см. книга I, гл. IV, § 14).

На практике часто в качестве электрода сравнения с известным значением электродного потенциала пользуются не водородным, а каломельным электродом (рис. 86). Потенциал каломельного электрода с насыщенным раствором KCl при $20^\circ C$ равен $0,2490$ В.

Полярографический метод анализа. В полярографическом методе анализа используется явление концентрационной поляризации, возникающее на электроде с малой поверхностью при пропускании электрического тока через растворы электролитов. Электролиз при этом ведут при помощи двух опущенных в раствор анализируемого вещества электродов: одного малого (поляризующийся) и другого большого (неполяризующийся).

Кривая силы тока во время электролиза поднимается резко вверх, образуя так называемую *полярографическую волну*. По потенциалу, при котором возрастает сила тока, можно судить о качественном составе электролита; по высоте полярографической волны — о концентрации определяемого иона.

Для проведения полярографического анализа достаточен небольшой объем анализируемого раствора (иногда $0,1-0,02$ мл). Полярографирование продолжается $2-5$ мин. Чувствительность определения составляет $10^{-3}-10^{-4}\%$, а метод так называемой *амальгамной полярографии* дает возможность определять примеси в особо чистых металлах от 10^{-5} до $10^{-6}\%$.

Сущность метода. Если приложить разность потенциалов к электродам, опущенным в раствор электролита, и постепенно увеличивать эту разность потенциалов, то вначале ток через раствор протекать почти не будет. При увеличении разности потенциалов до значения, достаточного для разложения электролита, сила тока резко возрастает. Эту величину разности потенциалов называют *потенциалом разложения*.

Если взять один из электродов с малой поверхностью (обычно применяют капельный ртутный катод), другой — с большой поверхностью (обычно применяют ртуть), то при пропускании через раствор постоянного электрического тока основное изменение концентрации будет наблюдаться у электрода с малой поверхностью. Такое явление обусловлено большой силой тока, приходящейся в процессе электролиза на единицу поверхности малого электрода, т. е. высокой плотностью тока на электроде.

По мере повышения разности потенциалов между электродами увеличивается сила тока, протекающего через раствор, и плотность тока на малом электроде. При этом скорость обеднения раствора в непосредственной близости к поверхности малого электрода также возрастает и наступает концентрационная поляризация. Соответственно этому возрастает сопротивление прохождению тока на границе малый электрод — раствор.

В конечном итоге наступает такой момент, когда дальнейшее повышение разности потенциалов не вызывает заметного возрастания силы тока, протекающего через раствор.

При установившемся подвижном равновесии, когда количество восстановленных ионов становится равным количеству ионов, продифундировавших к ртутному катоду, сила тока становится постоянной. Такую силу тока, при которой достигается полный разряд всех ионов анализируемого вещества, поступающих в приэлектродное пространство за счет диффузии, называют *предельным* или *диффузионным током*.

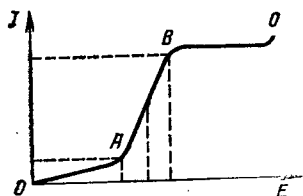


Рис. 87. Вольтамперная (полярографическая) кривая.

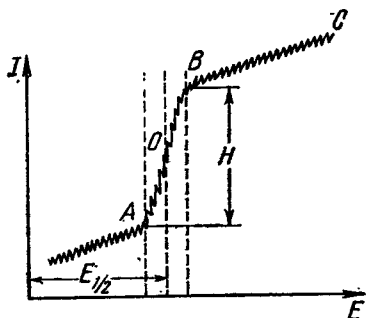


Рис. 88. Определение потенциала полуволны и высоты полярографической волны:

$E_{1/2}$ — потенциал полуволны; H — высота полярографической волны.

Скорость диффузии вещества из раствора более высокой концентрации в раствор более низкой концентрации пропорциональна разности концентраций обоих растворов. Поэтому диффузионный ток пропорционален концентрации определяемого иона в растворе.

Вольтамперная (полярографическая) кривая. Кривая зависимости силы тока от напряжения показана на рис. 87. По оси абсцисс отложена разность потенциалов между электродами, по оси ординат — значения силы тока, протекающего через раствор. На участке кривой от нуля до A электролиз не протекает. Соответственно по мере возрастания напряжения не происходит практически изменения силы тока в цепи. Сила протекающего электрического тока весьма невелика. На этом участке кривой не достигается потенциал разложения анализируемого вещества.

На участке от A до B незначительное повышение разности потенциалов вызывает резкое возрастание силы протекающего через раствор тока. Этот участок характеризует собой нормальное прохождение процесса электролиза, сопровождающегося все более интенсивным обеднением приэлектродного слоя.

Участок от *B* до *C* характеризует собой процесс, когда все находящиеся в приэлектродном слое ионы анализируемого вещества успевают разрядиться, при этом скорость диффузии отстает от скоростью выделения ионов. Этот участок характеризуется неизменностью тока в цепи при постепенном повышении разности потенциалов между электродами.

Изображенную на рис. 87 кривую зависимости силы тока, протекающего через раствор, от напряжения между электродами называют *вольтамперной*, или *полярографической кривой*, или *полярографической волной*.

Высота волны (точка *B* на кривой) характеризует предельный ток и дает, таким образом, возможность определить концентрацию определяемого вещества не только при анализе индивидуальных соединений, но и их смесей.

Если расстояние от точки *A* до точки *B* разделить пополам и из полученной точки *O* опустить перпендикуляр на ось абсцисс, то он отсечет на ней определенный отрезок, характеризующий потенциал, необходимый для достижения половины предельного тока. Потенциал середины полярографической волны называют *потенциалом полуволны* $E_{1/2}$ (рис. 88).

Потенциал полуволны не зависит от концентрации растворенного вещества, а только от природы восстанавливаемого иона. Поэтому потенциал полуволны служит качественной характеристикой присутствующего в растворе иона.

В качестве микроэлектрода для полярографии применяют капельный (непрерывно обновляющийся) ртутный электрод. Такой электрод (рис. 89) представляет собой ртуть, вытекающую по каплям из капилляра с определенной скоростью.

При полярографическом методе анализа в анализируемый раствор для увеличения электропроводности добавляют также другую индифферентную соль, разложение которой наступает при большей разности потенциалов, чем это требуется для определяемого вещества. Эту соль, добавляемую в анализируемый раствор, называют *полярографическим фоном* или просто *фоном*.

Область применения полярографического метода анализа. Полярографическим методом можно анализировать как неорганические, так и органические вещества, способные восстанавливаться или окисляться на поверхности электродов при прохождении постоянного электрического тока. Поэтому полярографические определения широко используют в заводских и

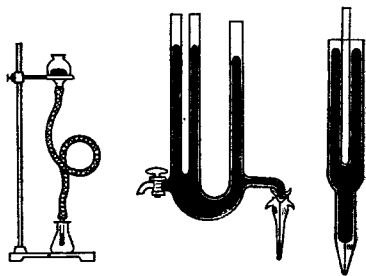


Рис. 89. Типы капельных электродов.

научно-исследовательских химико-аналитических лабораториях. Особенно широко полярографический метод анализа применяют при анализе сплавов и руд, а также при определении малых количеств примесей в чистых металлах.

Полярографический метод анализа впервые был предложен в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским.

§ 3. Спектральные методы анализа

К группе спектральных методов анализа относятся:

1. *Эмиссионный спектральный анализ.*

2. *Методы абсорбционного спектрального анализа* в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Частным случаем абсорбционного анализа является колориметрия (см. § 10, стр. 270).

3. *Анализ по спектрам комбинационного рассеяния света*, основанный на изучении явления рассеивания световых лучей; этот метод дает возможность определять элементный и молекулярный состав вещества.

К оптическим методам анализа также относятся:

Турбидиметрия, основанная на измерении количества света, поглощаемого мутными растворами. В турбидиметрии свет, поглощенный раствором или прошедший через него, измеряют теми же способами, как и при фотометрии окрашенных растворов.

Нефелометрия, основанная на использовании явлений отражения или рассеивания света частицами, взвешенными в растворе. Этот способ дает возможность определять очень малые количества вещества, находящегося в растворе в виде взвеси.

Люминесцентный, или флуоресцентный анализ, основанный на флуоресценции веществ, облученных ультрафиолетовым светом, и измерении интенсивности излучаемого или видимого света. Флуоресцентные методы нашли широкое применение для определения следов различных примесей в неорганических и органических соединениях.

Фотометрия пламени (пламенная фотометрия), основанная на распылении раствора анализируемого вещества в пламени посредством распылителя, выделении характерного для данного элемента излучения и измерении интенсивности этого излучения. Приборы, используемые для фотометрии пламени, регистрируют излучение света только одной длины волны. Определение различных элементов в растворе анализируемого вещества вызывает необходимость специальной регулировки прибора для каждого определяемого элемента.

Эмиссионный спектральный анализ. Эмиссионный спектральный анализ основан на наблюдении линейчатых спектров, излучаемых светящимися парами вещества при нагревании анализируемого ве-

щества в пламени газовой горелки, электрической дуги или искры. Такого рода спектры называют *спектрами испускания*, или *излучения*, или *эмиссионными спектрами*. Отсюда и происходит название *эмиссионный спектральный анализ*.

При эмиссионном анализе определение основано на измерении интенсивности характерных спектральных линий спектра элементов, входящих в состав данного анализируемого вещества (см. книга I, «Качественный анализ», гл. X, § 4).

Между интенсивностью спектральных линий определяемого элемента и его концентрацией в исследуемом веществе существует пропорциональная зависимость, т. е. чем выше концентрация определяемого элемента, тем больше интенсивность спектральных линий.

Определение ведут следующим образом. Сначала измеряют интенсивности спектральной линии определяемого элемента и близкой к ней линии другого элемента (линии сравнения), содержание которого в исследуемой пробе постоянно *. Этот элемент называют *внутренним стандартом*. Между отношением интенсивности линии определяемого элемента $I_{0.э.}$ к интенсивности линии внутреннего стандарта $I_{в.с.}$ и концентрацией определяемого элемента существует пропорциональная зависимость, которую устанавливают экспериментальным путем на основании измерения интенсивности линий эталонных образцов.

Так как $I_{в.с.}$ постоянно, то $I_{0.э.}/I_{в.с.}$ зависит только от содержания определяемого элемента. Вследствие этого легко определить его содержание.

В зависимости от степени точности измерений различают полуколичественный и количественный спектральный анализ. Например, полуколичественный анализ сталей выполняют с помощью приборов, называемых *стилоскопами*. Для количественного анализа применяют более совершенные приборы, называемые *стилометрами*. Эти приборы предназначены для визуального наблюдения спектров. Для получения фотографий спектров применяют *спектрографы*, например ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30 и др.

В этом случае для измерения интенсивности спектральных линий спектр исследуемого вещества снимают на фотографическую пластинку. На пластинке видны линии, степень почернения которых зависит от интенсивности соответствующих спектральных линий. Интенсивность почернения в свою очередь пропорциональна концентрации определяемого элемента. Количественно почернение

* Линия, используемая в качестве сравнения, должна по длине волны и по интенсивности приближаться к линии определяемого элемента, тогда изменения их интенсивностей при изменениях в режиме источника возбуждения будут близкими и не вызовут больших ошибок. Такие две подобранные линии называют *гомологической парой линий*.

линий на фотопластинке (плотность почернения) измеряют при помощи специальных оптических приборов *микрофотометров*.

Используя экспериментальные данные измерений интенсивности линий, находят концентрацию определяемого элемента по калибровочной кривой, вычерчиваемой на основании измерения интенсивностей линий эталонных образцов.

Этот метод дает возможность определять элементный количественный состав вещества.

Эмиссионный спектральный анализ широко применяют в различных областях науки и промышленности, особенно в металлургии, геологии, астрофизике и т. п.

Спектральный количественный анализ отличается по сравнению с химическими методами анализа высокой чувствительностью и быстротой выполнения. С его помощью определяют многие элементы, содержание которых не превышает тысячные и десятитысячные доли процента. Одним из преимуществ эмиссионного спектрального анализа является то, что для его проведения требуется ничтожно малое количество анализируемого вещества (иногда несколько миллиграммов).

Методы абсорбционного спектрального анализа. Абсорбционный спектральный анализ основан на изучении спектров поглощения анализируемого вещества. Различают *спектрофотометрический* и *фотометрический* методы абсорбционного анализа. Спектрофотометрический метод основан на измерении поглощения света определенной длины волны (монохроматического излучения), которая соответствует максимуму кривой поглощения исследуемого вещества. Такого рода измерения поглощения света осуществляются в специальных приборах, называемых *спектрофотометрами*, в которых используется всегда монохроматический поток световой энергии, получаемый при помощи оптической системы, называемой монохроматором.

Фотометрический метод основан на измерении поглощения в более простых приборах, называемых *фотоколориметрами*, в которых измеряют поглощенный свет не строго монохроматического излучения.

К абсорбционным методам анализа относятся также *колориметрия*, *нефелометрия* и *турбидиметрия*.

В зависимости от того, в какой области спектра ведут измерения количества света, поглощаемого исследуемым веществом, различают абсорбционный анализ в ультрафиолетовой (2000—4000 Å), видимой (4000—7660 Å) и инфракрасной (8000—250 000 Å) областях спектра.

Особым видом спектрального анализа является *атомно-абсорбционная спектроскопия*, основанная на способности свободных атомов металла в газах пламени поглощать световую энергию при характерных для каждого элемента длинах волн. Этим методом

можно определять некоторые элементы, не определяемые методом эмиссионной фотометрии пламени. Атомно-абсорбционный метод приобрел за последнее время большое практическое применение.

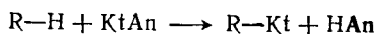
§ 4. Хроматографические методы разделения

Принцип и классификация хроматографических методов анализа описаны ранее (см. книга I, «Качественный анализ», гл. X, § 5).

Хроматографические методы анализа широко применяют в количественном анализе для разделения и выделения отдельных компонентов сложных смесей неорганических и органических соединений. Выделенные компоненты определяют обычными химическими, физическими и физико-химическими методами анализа. Наиболее широко в количественном анализе неорганических веществ применяют ионообменную хроматографию для разделения составных частей анализируемых веществ, выделения примесей и получения химически чистых препаратов; определения общей концентрации электролитов в растворе; концентрирования ионов из разбавленных растворов и т. д.

Примеры отделения, разделения и идентификации катионов и анионов рассмотрены при изучении качественного анализа (см. книга I, «Качественный анализ», гл. III, § 10). Ниже приведено несколько других примеров применения ионообменной хроматографии в количественном анализе.

Определение общей концентрации электролитов в растворе. Это определение основано на том, что при пропускании анализируемого раствора через катионит в Н-форме выделяется кислота в количестве, эквивалентном содержанию соли в растворе. Процесс протекает согласно схеме:



Количество выделившейся кислоты определяют титрованием раствором щелочи.

Количество соли (m) в анализируемом объеме раствора вычисляют по формуле

$$m = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot \mathcal{E}_{соли}}{1000}$$

где V_{NaOH} — объем щелочи, израсходованной на титрование, мл;

N_{NaOH} — нормальность раствора NaOH;

$\mathcal{E}_{соли}$ — грамм-эквивалент соли.

После окончания определения катионит регенерируют. Для этого через колонку с катионитом пропускают 2 н. раствор хлористоводородной кислоты для извлечения поглощенных катионов, затем отмывают катионит от кислоты дистиллированной водой.

Определение свободной кислоты в растворах различных солей. При хроматографическом определении кислоты в присутствии солей в результате титрования оказывается оттитрованной не только эта кислота, но и кислоты, образовавшиеся при пропускании анализируемого раствора через катионит в Н-форме. Поэтому свободную кислоту в растворе вычисляют по разности между суммарной кислотностью, которую определяют титрованием щелочью фильтра, и кислотностью, соответствующей содержанию катионов соли, которое определяется заранее весовым или объемным методом.

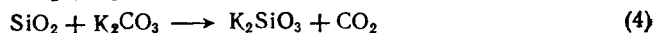
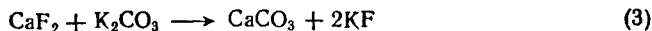
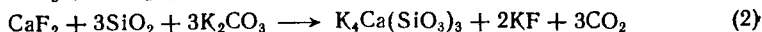
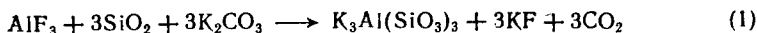
Определение кислоты в растворах солей при помощи катионитов имеет преимущество перед методом непосредственного титрования раствора соли щелочью.

Концентрирование ионов из разбавленных растворов. При пропускании через катионит большого количества разбавленного раствора катионит поглощает катионы из раствора. При промывании катионита разбавленной хлористоводородной кислотой наблюдается вытеснение поглощенных катионов. При этом получается небольшой объем раствора, содержащего все поглощенные ранее катионы. Таким образом можно провести концентрирование катионов из разбавленных растворов. На этом основан метод контроля при помощи катионита качества конденсата пара.

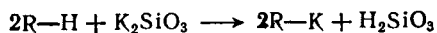
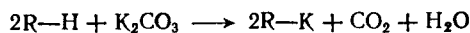
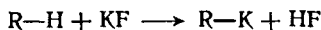
Определение фтора во фториде алюминия, криолите и плавиковом шпате. Исходный нерастворимый в воде фторид переводят в растворимый фторид щелочного металла сплавлением пробы со смесью карбоната калия и двуокиси кремния. При выщелачивании плава водой фторид калия переходит в раствор, а гидроокись и оксикарбонат алюминия и карбонат кальция остаются в нерастворимом остатке. Раствор отфильтровывают и пропускают через катионообменную колонку. Вытекающая из колонки жидкость содержит фтористоводородную кислоту, которую оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH в присутствии бромкрезолового фиолетового.

Уравнения реакций:

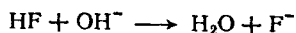
а) реакции, протекающие при сплавлении реагентов:



б) реакции ионного обмена:



в) реакция титрования:



Наряду с ионообменной хроматографией большое значение в практике аналитической химии приобрела *газовая (газо-жидкостная и газо-адсорбционная)* хроматография, являющаяся одним из

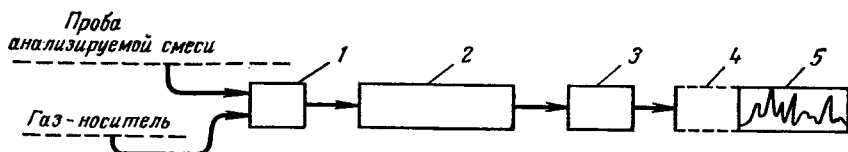


Рис. 90. Схема газо-жидкостной хроматографической установки:

1—смеситель; 2—колонка; 3—детектор; 4—самописец (регистратор); 5—хроматограмма.

важнейших методов анализа многокомпонентных смесей газов или паров.

Основное различие газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии заключается в том, что в первом случае метод основан на использовании процесса растворения и последующего испарения газа или пара из жидкой пленки, удерживаемой твердым инертным носителем, а во втором случае — процесс адсорбции и последующей десорбции газа или пара протекает на поверхности твердого вещества — адсорбента. Оба вида газовой хроматографии рассматриваются как динамические процессы, в которых компоненты анализируемой смеси селективно (избирательно) удерживаются неподвижной фазой. Неподвижная фаза может представлять собой твердое вещество с развитой поверхностью, нелетучую жидкость, нанесенную на твердый инертный носитель. Подвижная фаза представляет собой инертный газ-носитель.

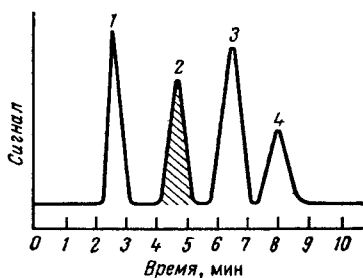


Рис. 91. Газо-жидкостная хроматограмма, разделение ароматических углеводородов:

1—бензол; 2—толуол; 3—*м*- и *п*-ксилол; 4—*о*-ксилол.

Процесс хроматографирования схематически можно представить следующим образом. Смесь газов или паров летучих жидкостей вводят потоком газа-носителя в колонку, заполненную неподвижным инертным носителем, на котором распределена нелетучая жидкость (неподвижная фаза). Исследуемые газы и пары поглощаются этой жидкостью. Затем компоненты разделяемой смеси селективно вытесняются в определенном порядке из колонки.

Принципиальная схема газо-жидкостной хроматографической установки показана на рис. 90. Весь процесс количественного анализа на этой установке состоит из нескольких стадий:

- 1) хроматографическое разделение;
- 2) измерение площади каждого пика на хроматограмме, представляющей собой зависимость сигнала детектора (по оси ординат) от времени пропускания газа-носителя (по оси абсцисс);
- 3) расчет количественного состава анализируемой смеси по площади каждого пика, пропорциональной концентрации определяемого компонента.

На рис. 91 приведена хроматограмма газо-жидкостного разделения смеси ароматических углеводородов. Для определения концентрации отдельных компонентов смеси измеряют площади соответствующих пиков, например, на рис. 91 заштрихована измеряемая площадь пика толуола.

Газо-жидкостная хроматография отличается рядом преимуществ, важнейшими из которых являются: экспрессность, высокая чувствительность, позволяющая определять малые количества вещества, достаточно полное разделение смесей. Например, возможно разделение различных классов углеводородов, изомеров ксилолов, фенолов и др.

Б. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ТИТРОВАНИЯ

Помимо индикаторного способа определения точки эквивалентности, который применяют при титровании в методах нейтрализации, иодометрии, осаждения и т. п., существуют и другие способы определения, основанные на наблюдении свойств раствора, резко изменяющихся в момент эквивалентности. Большое значение имеют так называемые физико-химические методы определения точки эквивалентности, основанные на измерении при помощи специальных приборов некоторых физико-химических свойств растворов (например, электропроводности), которые меняются в процессе титрования постепенно, а в момент эквивалентности — резко. К этим методам относятся кондуктометрический, высокочастотный, потенциометрический, амперометрический и некоторые другие методы титрования.

§ 5. Кондуктометрическое титрование

При титровании определяемого вещества А стандартным раствором реактива В с образованием нерастворимого или слабодиссоциирующего соединения (без учета разбавления) электропроводность раствора титруемого электролита уменьшается. Минимум на кривой титрования наблюдается к концу титрования (в точке экви-

валентности). При избытке реактива электропроводность возрастает. Это служит признаком конца титрования.

Метод титрования, при котором точку эквивалентности определяют по резкому изменению электропроводности исследуемого раствора, носит название *кондуктометрического титрования*.

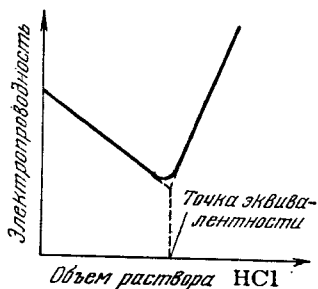


Рис. 92. Кривая кондуктометрического титрования раствора едкого натра хлористоводородной кислотой.

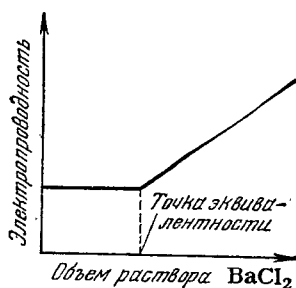


Рис. 93. Кривая кондуктометрического титрования раствора нитрата серебра раствором хлорида бария.

Кондуктометрическое титрование имеет большое значение при анализе окрашенных и мутных растворов, когда определение точки эквивалентности с помощью индикаторов затруднено. Обязательным условием применимости метода кондуктометрического титрования является заметное изменение электропроводности раствора в момент достижения точки эквивалентности. Изменение электропроводности титруемых растворов связано с изменением подвижности ионов.

Так, в процессе титрования едкого натра хлористоводородной кислотой по мере прибавления кислоты электропроводность раствора уменьшается вследствие связывания подвижных OH-ионов в H₂O. Поэтому в точке эквивалентности электропроводность раствора минимальная. При дальнейшем прибавлении кислоты электропроводность раствора вновь возрастает вследствие увеличения концентрации очень подвижных H⁺-ионов.

Кривые кондуктометрического титрования. Процесс кондуктометрического титрования раствора NaOH хлористоводородной кислотой можно выразить графически. Для этого по оси абсцисс откладывают значения объемов прибавляемого титрованного

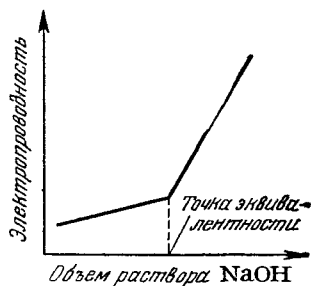


Рис. 94. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием.

раствора кислоты (в миллилитрах), а по оси ординат — значения электропроводности, в результате получается характерная кривая кондуктометрического титрования (рис. 92). Точка эквивалентности при этом титровании совпадает с точкой перегиба кривой, т. е. с точкой минимума электропроводности.

Другой вид имеет кривая кондуктометрического титрования раствора нитрата серебра раствором хлорида бария (рис. 93). В этом случае в процессе титрования не наблюдается заметного изменения электропроводности, но после достижения точки эквивалентности прибавление даже незначительного избытка хлорида бария вызывает увеличение электропроводности. Кривые третьего типа получаются при титровании слабых кислот сильными основаниями или слабых оснований сильными кислотами (рис. 94). Здесь электропроводность до точки эквивалентности возрастает менее резко, чем после ее достижения.

Таким образом, форма получаемой кривой кондуктометрического титрования зависит от типа титрования.

§ 6. Высокочастотное титрование

Метод высокочастотного титрования является видоизменением кондуктометрического метода.

При кондуктометрическом титровании электроды погружают в анализируемый раствор. В случае высокочастотного титрования электроды помещают вне анализируемого раствора непосредственно у стенок ячейки и измеряют электропроводность при частоте переменного тока в несколько мегагерц (1 МГц равен 10^6 Гц).

Работа с металлическими электродами, находящимися вне ячейки, не требует дорогостоящих платиновых электродов. Метод оказывается также удобным в тех случаях, когда нежелательно по тем или иным причинам помещать электроды в анализируемый раствор.

Метод высокочастотного титрования широко применяется для определения кислот, оснований, смесей кислот и смесей оснований.

Например, в случае титрования 0,01 н. раствора HCl 0,01 н. раствором NaOH при 10 МГц получается V-образная кривая.

При высокочастотном титровании пользуются ячейками различных конструкций. Простейшим видом ячейки конденсаторного типа является стеклянный сосуд с прижатыми вплотную к наружным стенкам металлическими пластинками (электродами). В ячейках индукционного типа стеклянный сосуд плотно вставляется внутрь индукционной катушки.

§ 7. Потенциометрическое титрование

Потенциал электрода, опущенного в раствор соли, определяется по формуле $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c$, т. е. он зависит от концентрации раствора (см. книга I, «Качественный анализ», гл. IV, § 14).

Зависимость потенциала индикаторного электрода от концентрации раствора может быть использована для определения точки эквивалентности при титровании. В точке эквивалентности, когда концентрация определяемого иона сильно уменьшается и становится практически ничтожной, происходит резкое изменение потенциала, регистрируемое гальванометром.

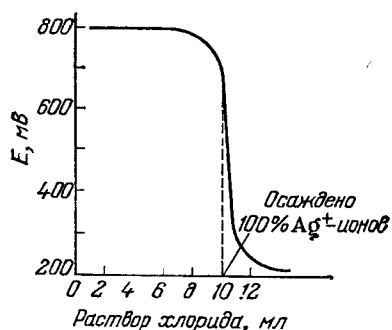


Рис. 95. Кривая потенциометрического титрования раствора нитрата серебра раствором хлорида натрия.

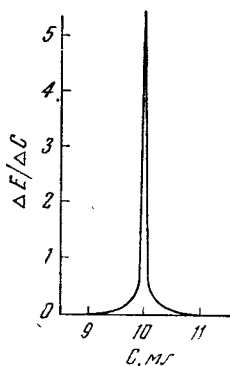


Рис. 96. Кривая потенциометрического титрования, построенная в системе координат: $\Delta E / \Delta C - C$.

Например, если в раствор, содержащий Ag^+ -ионы, опустить серебряный индикаторный электрод и электрод сравнения, то серебряный электрод приобретает положительный заряд. При титровании раствора, содержащего Ag^+ -ионы, раствором $NaCl$ концентрация ионов серебра уменьшается и потенциал индикаторного электрода изменяется. Потенциал же электрода сравнения остается постоянным. Во время титрования по мере взаимодействия определяемого вещества (Ag^+) со стандартным раствором прибавляемого реактива ($NaCl$) наблюдается постепенное и нарастающее изменение потенциала индикаторного электрода. Вблизи точки эквивалентности происходит сильное изменение концентрации ионов серебра, сопровождающееся резким изменением потенциала индикаторного электрода, что и является признаком конца титрования.

Титрование, при котором точка эквивалентности определяется по скачку потенциала электрода, погруженного в раствор,

называют *потенциометрическим титрованием*. Потенциометрическое титрование применяют при методах нейтрализации, оксидиметрии, осаждения, комплексообразования.

Кривые потенциометрического титрования. Характерная кривая потенциометрического титрования приведена на рис. 95, где по оси ординат отложены значения потенциала индикаторного электрода, а по оси абсцисс — объем раствора хлорида натрия, добавляемого к титруемому раствору.

Потенциометрическое титрование может быть с успехом применено не только для титрования растворов, к которым применим индикаторный метод, но и для титрования окрашенных и мутных растворов, когда индикаторные методы титрования применить нельзя. Потенциометрическое титрование широко применяют не только для определения сильных, но и слабых и очень слабых кислот и оснований, смесей кислот или оснований, смесей солей с кислотами или основаниями в неводных средах. Наконец, потенциометрический метод используют для определения рН исследуемых растворов.

Если на оси ординат откладывать не значения потенциала, а отношение $\Delta E/\Delta C$, т. е. изменение потенциала при добавлении 1 мл раствора хлорида натрия, то получается кривая (рис. 96), на которой еще более отчетливо видно положение точки эквивалентности.

§ 8. Амперометрическое титрование

Амперометрическое (полярографическое) титрование является одной из разновидностей полярографии. При помощи амперометрического титрования определяют точку эквивалентности. Этот метод титрования основан на измерении диффузионного тока, изменяющегося в процессе взаимодействия определяемого вещества с реагентом по мере добавления последнего.

Амперометрическое титрование заключается в следующем. Аликвотную часть исследуемого раствора помещают в электролизер, снабженный капельным ртутным катодом и большим ртутным анодом. Между электродами устанавливают заданное напряжение, требуемое для выделения на катоде того или иного металла, и приступают к титрованию. В процессе титрования отмечают показания гальванометра. На основании результатов титрования строят кривую амперометрического титрования, откладывая на оси ординат силу тока, а на оси абсцисс — объем стандартного раствора (мл). По этой кривой находят точку эквивалентности.

Количество определяемого вещества вычисляют по объему стандартного раствора реактива, израсходованного на титрование до достижения точки эквивалентности.

Метод амперометрического титрования широко применяют в аналитической практике. Он отличается большей точностью, чем обычное титрование, и позволяет определять вещества при концентрации 10^{-3} — 10^{-4} моль/л; он также применим для титрования окрашенных и мутных растворов.

Кривые амперометрического титрования. При амперометрическом титровании получают кривые различной формы.

1. По мере прибавления реактива диффузионный ток уменьшается, пока не достигнет минимального значения (титрование восстанавливающегося вещества невосстанавливающимся реагентом). Такого рода кривая (рис. 97, I) наблюдается, например, при

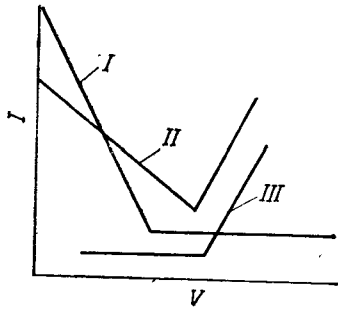


Рис. 97. Кривые амперометрического титрования:

I — кривая титрования восстанавливающегося вещества невосстанавливающимся реагентом;
II — кривая титрования восстанавливающегося вещества восстанавливающимся реагентом;
III — кривая титрования невосстанавливающегося вещества восстанавливающимся реагентом.

титровании ионов свинца сульфат-ионами. В этом случае первоначально сила диффузионного тока сравнительно высока; затем она уменьшается по мере того, как Pb^{++} -ионы реагируют с SO_4^{--} -ионами с образованием $PbSO_4$. После достижения точки эквивалентности дальнейшее прибавление стандартного раствора сульфата не вызывает изменение силы тока.

2. По мере добавления в анализируемый раствор реактива диффузионный ток уменьшается, а затем, достигнув минимального значения в точке эквивалентности, вновь увеличивается. Кривая такого рода (см. рис. 97, II) наблюдается при титровании раствора, содержащего ионы свинца, раствором бихромата (титрование восстанавливающегося вещества восстанавливающимся реагентом).

3. По мере прибавления реактива диффузионный ток остается постоянным и минимальным до тех пор, пока не будет добавлен избыток реактива. При избытке реактива диффузионный ток возрастает (см. рис. 97, III), например при титровании сульфат-ионов раствором нитрата свинца (титрование невосстанавливающегося вещества восстанавливающимся реагентом).

Точка перегиба соответствует точке эквивалентности титрования.

§ 9. Спектрофотометрическое титрование

За последнее время наряду с электрохимическими методами определения точки эквивалентности титрования получили широкое практическое применение спектрофотометрические методы, основанные на последовательном измерении светопоглощения титруемого раствора.

Оптические методы установления точки эквивалентности применимы лишь в том случае, если существует линейная зависимость между светопоглощением и концентрацией определяемого вещества в исследуемом растворе. Метод применим для определения точки эквивалентности при кислотно-основном, окислительно-восстановительном, комплексонометрическом и других методах титрования.

График строят в координатах: оптическая плотность (D) — объем стандартного реактива (V). Титрование проводят при определенной длине волны. Графически этот процесс представляется в виде кривых спектрофотометрического титрования, напоминающих собой кривые амперометрического титрования (см. рис. 97 стр. 269). Пересечение прямых (излом) указывает место точки эквивалентности.

Для уменьшения влияния разбавления на светопоглощение применяют концентрированные растворы реагентов.

Фототурбидиметрическое титрование. Этот метод применяют тогда, когда определяемое вещество образует взвесь с титрантом. Прибавление каждой новой порции титранта (осадителя) ведет к образованию некоторого количества осадка. При этом мутность раствора увеличивается, что ведет к увеличению поглощения света раствором до достижения точки эквивалентности. При дальнейшем прибавлении титранта образование взвеси прекращается, мутность уменьшается вследствие разбавления, и поглощение света раствором соответственно уменьшается. Максимальная мутность и максимальное поглощение световых лучей соответствуют точке эквивалентности.

В. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ

§ 10. Особенности фотоколориметрических методов анализа

Из спектральных методов анализа наиболее широко применяются фотоколориметрические методы, основанные на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

Колориметрический метод анализа был предложен В. М. Севергиным еще в 1795 г. В колориметрическом и фотоколориметриче-

ском методах анализа используются химические реакции, при которых определяемое вещество переходит в окрашенное соединение, вызывающее изменение окраски анализируемого раствора. Изменяя светопоглощение такого окрашенного раствора (фотоколориметрический анализ) или сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации (колориметрический анализ), определяют содержание окрашенного вещества в испытуемом растворе.

Существует зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в этом растворе окрашенного вещества. Эта зависимость (закон Бугера — Ламберта — Бера) выражается уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon C b}$$

где I — интенсивность потока света, прошедшего через раствор;

I_0 — интенсивность падающего на раствор потока света;

ϵ — коэффициент поглощения света — постоянная величина, характерная для каждого окрашенного вещества и зависящая только от его природы;

C — концентрация окрашенного вещества в растворе;

b — толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Смысл этого закона можно выразить следующим образом. *Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества, толщине слоя раствора и прочих равных условиях поглощают одну и ту же долю падающего на них света, т. е. светопоглощение таких растворов одинаковое.*

По мере увеличения концентрации и толщины слоя окрашенного раствора, заключенного в стеклянную кювету с параллельными стенками, его окраска увеличивается, а интенсивность потока света I , прошедшего через поглощающий раствор, уменьшается по сравнению с интенсивностью падающего потока света I_0 .

Оптическая плотность раствора. Если прологарифмировать уравнение закона Ламберта — Бера и изменить знаки на обратные, то уравнение принимает вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon C b$$

Величина $\lg(I_0/I)$ является очень важной характеристикой окрашенного раствора; ее называют *оптической плотностью раствора* и обозначают буквой D :

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon C b$$

Из этого уравнения вытекает, что *оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.*

Другими словами, при одинаковой толщине слоя раствора данного вещества и прочих равных условиях оптическая плотность этого раствора будет тем больше, чем больше в нем содержится

окрашенного вещества. Или, наоборот, при одной и той же концентрации данного окрашенного вещества оптическая плотность раствора зависит только от толщины его слоя. Отсюда может быть сделан следующий вывод: если два раствора одного и того же окрашенного вещества имеют различную концентрацию, одинаковая интенсивность окраски этих растворов будет достигнута при толщинах их слоев, обратно пропорциональных концентрациям растворов. Этот вывод очень важен, так как на нем основаны некоторые методы колориметрического анализа.

Таким образом, чтобы определить концентрацию (C) окрашенного раствора, необходимо измерить его оптическую плотность (D). Чтобы измерить оптическую плотность, следует определить отношение интенсивности световых потоков I_0/I .

§ 11. Характеристика фотоколориметрических методов анализа

Интенсивность окраски растворов можно измерять различными методами. Различают субъективные (или визуальные) методы колориметрии и объективные (или фотоколориметрические).

Визуальными называются такие методы, при которых интенсивности окраски испытуемого раствора оценивают невооруженным глазом.

При *объективных* методах колориметрического определения для измерения интенсивности окраски испытуемого раствора вместо непосредственного наблюдения пользуются фотоэлементами. Определение в этом случае проводят в специальных приборах — *фотоколориметрах*, откуда и метод получил название *фотоколориметрического*.

Визуальные методы. К визуальным методам относятся: 1) метод стандартных серий; 2) метод дублирования (колориметрическое титрование); 3) метод уравнивания.

Метод стандартных серий. При выполнении анализа методом стандартных серий интенсивность окраски анализируемого окрашенного раствора сравнивают с окрасками серии специально приготовленных стандартных растворов (при одинаковой толщине слоя).

Метод дублирования (колориметрическое титрование). Метод дублирования, или колориметрического титрования, основан на сравнении окраски анализируемого раствора с окраской другого раствора — контрольного. Для приготовления контрольного раствора готовят раствор, содержащий все компоненты исследуемого раствора, за исключением определяемого вещества, все употреблявшиеся при подготовке пробы реактивы, и к нему добавляют из бюретки стандартный раствор определяемого вещества. Когда этого раствора будет добавлено столько, что ин-

тенсивности окраски контрольного и анализируемого раствора уравниваются, считают, что в анализируемом растворе содержится столько же определяемого вещества, сколько его было введено в контрольный раствор (x).

Концентрацию неизвестного раствора определяют по формулам в *граммах на миллилитр*:

$$x = \frac{VT}{V_1}$$

где V — объем стандартного раствора, добавленного до уравнивания окрасок, мл;

T — титр стандартного раствора, г/мл;

V_1 — объем анализируемого раствора, взятого для колориметрирования, мл;
в *процентах*

$$x = \frac{VT100}{a}$$

где a — навеска, г.

Оба указанных выше метода удобны тем, что для выполнения их не требуется специальной аппаратуры. Однако эти методы дают приближенные результаты.

Метод уравнивания. Этот метод основан на уравнивании окрасок анализируемого раствора и раствора с известной концентрацией определяемого вещества (эталонного раствора).

Существуют два варианта выполнения колориметрического определения этим методом.

По первому варианту окраски двух растворов с разной концентрацией окрашенного вещества уравнивают путем изменения толщины слоев этих растворов при одинаковой силе проходящего через растворы светового потока. Соотношение между толщинами слоев и концентрациями окрашенного вещества в растворах в момент уравнивания окрасок выражают уравнением:

$$\frac{b_1}{b_2} = \frac{C_2}{C_1}$$

где b_1 — толщина слоя раствора с концентрацией окрашенного вещества C_1 ;
 b_2 — толщина слоя раствора с концентрацией окрашенного вещества C_2 .

В момент равенства окрасок отношение толщин слоев двух сравниваемых растворов обратно пропорционально отношению их концентраций.

На основании приведенного уравнения, измерив толщину слоев двух одинаково окрашенных растворов и зная концентрацию одного из этих растворов, легко можно рассчитать концентрацию окрашенного вещества в другом растворе.

Для измерения толщины слоя, через который проходит световой поток, можно применять стеклянные цилиндры или пробирки,

а при более точных определениях специальные приборы — колориметры.

По второму варианту для уравнивания окрасок двух растворов с различной концентрацией окрашенного вещества через слои растворов одинаковой толщины пропускают световые потоки различной интенсивности.

В этом случае оба раствора имеют одинаковую окраску, когда отношение логарифмов интенсивностей падающих световых потоков равно отношению концентраций:

$$\lg \frac{I'_0}{I''_0} = \frac{C_1}{C_2}$$

где I'_0 — интенсивность светового потока, падающего на раствор с концентрацией окрашенного вещества C_1 .

I''_0 — интенсивность светового потока, падающего на раствор с концентрацией окрашенного вещества C_2 .

В момент достижения одинаковой окраски двух сравниваемых растворов, при равной толщине их слоев, концентрации растворов прямо пропорциональны логарифмам интенсивностей падающего на них света.

По второму варианту определение может быть выполнено только с помощью фотоколориметра.

Фотоколориметрические методы. Все фотоколориметрические методы определения основаны на одном общем принципе. Световой поток проходит через кювету или пробирку, наполненную испытуемым окрашенным раствором. Прошедший через раствор световой поток принимается фотоэлементом, в котором световая энергия превращается в электрическую. Возникающий при этом электрический ток измеряют при помощи чувствительного гальванометра (по отклонению его стрелки). Как показали работы А. Г. Столетова, *сила электрического тока, возникающего при действии световой энергии на фотоэлемент, прямо пропорциональна интенсивности освещения.*

Для определения этим методом концентрации исследуемого вещества измеряют оптическую плотность испытуемого раствора ($D_{\text{исп}}$) и эталонного раствора ($D_{\text{этал}}$), концентрация которого известна, при одинаковой толщине слоя.

Расчет проводят по формуле:

$$C_{\text{исп}} = \frac{D_{\text{исп}}}{D_{\text{этал}}} C_{\text{этал}}$$

Основными преимуществами фотоколориметрических методов измерения интенсивности окраски являются быстрота и легкость определений при высокой их точности.

§ 12. Колориметры

Визуальные колориметры. Существует несколько типов визуальных колориметров. Чаще всего применяют зеркальные колориметры и колориметры погружения.

Зеркальный колориметр. На рис. 98 представлена схема зеркального колориметра. В калиброванные стеклянные цилиндры наливают равные объемы эталонного и анализируемого растворов и покрывают цилиндры сверху специальной насадкой, в которой укреплены два зеркала 3 и 4.

Стекло, расположенное под цилиндром с эталонным раствором, покрыто зеркальным слоем только в нижней половине, и пучок света, проходящий через эталонный раствор, содержащийся в цилиндре 1, отражается лишь от зеркала 4 (нижняя часть стекла).

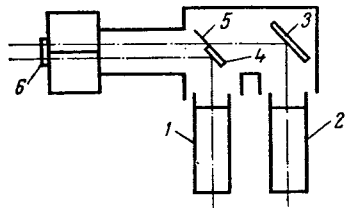


Рис. 98. Схема зеркального колориметра:
1—цилиндр с эталонным раствором; 2—цилиндр с анализируемым раствором; 3—зеркало; 4—часть стекла, покрытая зеркальным слоем; 5—часть стекла, не покрытая зеркальным слоем; 6—окуляр.

Вследствие этого при наблюдении через окуляр в нижней половине поля зрения видна окраска, соответствующая эталонному раствору.

Пучок света, прошедший через анализируемый раствор, содержащийся в цилиндре 2, отражается от зеркала 3, и в верхней половине поля зрения наблюдают окраску, соответствующую анализируемому раствору.

Если концентрация окрашенного вещества в анализируемом и стандартном растворах одинакова, то окраски в нижней и в верхней половинах поля зрения также одинаковы. Если же концентрации указанных растворов различны, то и окраски различны.

Для уравнивания интенсивностей окрасок открывают кран цилиндра, содержащего более концентрированный раствор, и сливают жидкость до тех пор, пока окраски обеих половин поля зрения не станут одинаковыми. После уравнивания окрасок толщину слоев жидкостей определяют отсчетом делений, нанесенных на цилиндрах.

Достижимая при этом точность измерения толщины слоя окрашенной жидкости не очень велика. Более высокая точность измерения достигается при использовании колориметров погружения.

Колориметр погружения. На рис. 99 изображены схема и внешний вид колориметра КОЛ-1М для определения концентрации окрашенных растворов по методу уравнивания. Он состоит

из двух стеклянных кювет, заполняемых окрашенными растворами, в которые погружаются два стеклянных столбика одинаковой длины и плотности.

Стеклянные столбики укреплены строго параллельно друг другу. Они входят в кюветы и их можно перемещать по вертикали.

В одну из кювет наливают анализируемый раствор, а во вторую — эталонный раствор; перемещая стеклянные столбики, можно изменять высоту слоев растворов, через которые проходят световые потоки. Каждый световой поток, пройдя через кювету с раствором и через отшлифованное дно стеклянного столбика, преломляется специальной призмой и попадает в соответствующую часть поля зрения наблюдателя.

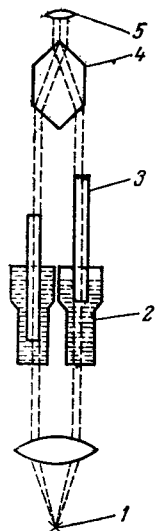


Рис. 99. Схема колориметра КОЛ-1М:

1 — источник света;
2 — кюветы; 3 — стеклянные столбики;
4 — призма; 5 — окуляр.

Стеклянные столбики перемещают по отношению к цилиндрам при помощи зубчатой передачи (специальными рукоятками). Степень погружения стеклянного столбика в кювету и зависящую от этого высоту слоя раствора, через который проходит световой поток в этом приборе, очень точно измеряют специальным приспособлением — нониусом.

По данным измерения рассчитывают концентрацию определяемого вещества в растворе по формуле:

$$C_{\text{опр}} H_{\text{опр}} = C_{\text{этал}} H_{\text{этал}} \quad C_{\text{опр}} = C_{\text{этал}} \frac{H_{\text{этал}}}{H_{\text{опр}}}$$

где $C_{\text{опр}}$ — концентрация определяемого вещества в испытуемом растворе;

$C_{\text{этал}}$ — концентрация того же вещества в эталонном растворе;

$H_{\text{опр}}$ — высота слоя испытуемого раствора;

$H_{\text{этал}}$ — высота слоя эталонного раствора.

Следует отметить, однако, что при всех визуальных методах колориметрирования степень точности измерения в значительной степени зависит от индивидуальных особенностей аналитика.

Визуальный фотометр. Концентрацию окрашенных растворов по методу уравнивания можно также определять, используя диафрагмирование световых потоков, прошедших через эталонный и анализируемый окрашенные растворы. Диафрагмы связаны с отсчетными барабанами, на которые нанесена шкала оптических плотностей. Оптическая схема такого прибора подобна схеме колориметра КОЛ-1М с той разницей, что одинаковой освещенности в окуляре добиваются не перемещением стеклянных столбиков, а изменением размера щели (диафрагмированием световых пото-

ков). На этом принципе основана работа универсального фотометра ФМ-56; расчет результатов анализа выполняют по формуле, приведенной на стр. 274.

§ 13. Фотоколориметры

В настоящее время наиболее широко применяемыми фотоэлектрическими колориметрами являются фотоколориметры, снабженные двумя фотоэлементами. В таких приборах измеряют интенсивность двух световых потоков, одновременно прошедших соответственно через раствор и растворитель. Световые потоки разной

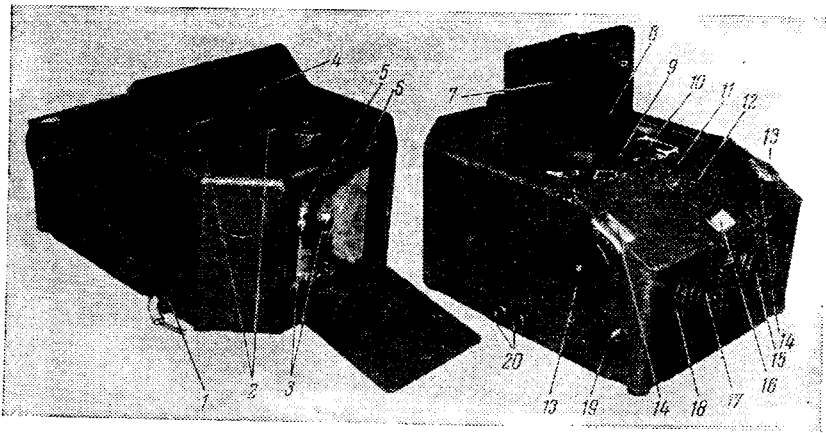


Рис. 100. Внешний вид фотоколориметра ФЭК-М:

1—гнезда; 2—светофильтры; 3, 6—винты для фокусировки лампы накаливания; 4—крышка отделения для светофильтров; 5—лампа накаливания; 7—крышка отделения для кювет; 8—рукоятка для закрывания шторок; 9, 16—линзы; 10—держатель кювет; 11—корректор; 12—арретир гальванометра; 13—барaban; 14—шкала для отсчетов; 15—ручка для смены светофильтров; 17—ручка для тонкой настройки; 18—ручка для грубой настройки; 19—переключатель; 20—гнезда для гальванометра.

интенсивности принимаются фотоэлементами, в результате чего возникают фототоки различной силы, регистрируемые гальванометром. Иногда ток одного фотоэлемента уравнивают током другого при помощи специальных приспособлений (диафрагмы, электрическая компенсация и т. д.). В последнем случае гальванометр играет роль нуль-прибора, т. е. в момент уравнивания токов стрелка гальванометра находится на нулевом делении.

На рис. 100 приведен общий вид такого фотоколориметра — ФЭК-М, в котором интенсивность световых потоков измеряют при помощи селеновых фотоэлементов. Действие прибора основано на

принципе уравнивания интенсивности двух световых потоков при помощи щелевой диафрагмы и оптического клина. Подробное изложение конструкции прибора и порядок работы с ним даются в прилагаемом к прибору паспорте.

Такую же оптическую схему имеют более совершенные фотоколориметры типа ФЭК-Н-57 и ФЭК-56. Эти приборы снабжены набором из девяти узкополосных светофильтров, что расширяет возможности использования этих приборов и увеличивает их точность.

Более сложные приборы — спектрофотометры — позволяют определять оптическую плотность не только окрашенных растворов,

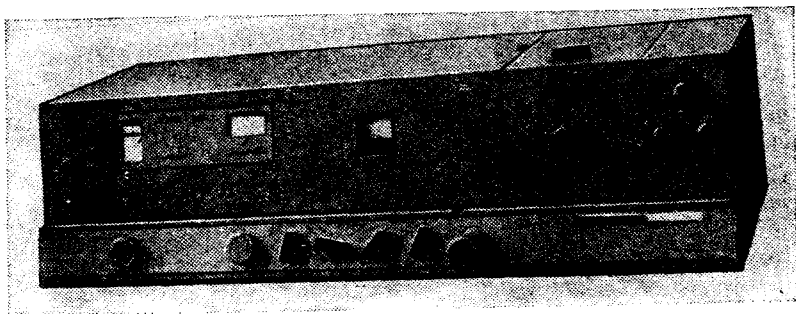


Рис. 101. Общий вид спектрофотометра СФ-16.

поглощающих в видимой области спектра, но также и неокрашенных растворов, поглощающих в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Отличительной особенностью спектрофотометров является то, что с их помощью определяют степень поглощения монохроматического света, т. е. света одной длины волны. Широкое распространение получили советские спектрофотометры марок СФ-4, СФ-4А, СФ-5, СФД-2, СФ-8, СФ-9, СФ-10, СФ-16 и др. Из всех фотоколориметрических приборов спектрофотометры обеспечивают наиболее высокую точность. Внешний вид одного из таких приборов последнего выпуска — спектрофотометра СФ-16 — приведен на рис. 101.

Построение калибровочной кривой. При массовых фотоколориметрических определениях, определяя концентрацию испытуемого раствора, не сравнивают каждый раз его светопоглощение со светопоглощением эталонного раствора, а предварительно строят так называемую калибровочную кривую. Для этого пользуются серией эталонных растворов различной концентрации. Имея такую кривую, при определении концентрации испытуемого раствора достаточно измерить его светопоглощение и по калибровочной кривой

найти значение концентрации, соответствующее найденному светопоглощению.

Для построения калибровочной кривой нужно приготовить серию эталонных растворов, содержащих разные количества определяемого вещества. Сначала готовят стандартный раствор, содержащий строго определенное количество исследуемого вещества. Затем в мерные колбы емкостью 100 мл добавляют из бюретки различные, точно измеренные объемы этого стандартного раствора и реактивов, образующих окрашенные соединения с определяемым веществом. Содержимое каждой мерной колбы разбавляют дистиллированной водой и доводят объем раствора до метки.

Фотоколориметром измеряют оптическую плотность приготовленных эталонных растворов, и результаты измерений записывают в виде таблицы. Пример такой записи приведен ниже:

Номер эталонного раствора	1	2	3	4	5
Содержание определяемого вещества, мг в 100 мл раствора	1	4	6	8	10
Оптическая плотность	0,1	0,4	0,6	0,8	1,0

На основании полученных результатов строят калибровочную кривую зависимости оптической плотности раствора от его концентрации (рис. 102).

Для ее построения на миллиметровой бумаге откладывают по оси абсцисс значения концентрации эталонных растворов, а по оси ординат — значения их оптических плотностей. Затем из точек, найденных на осях, восстанавливают перпендикуляры и точки их пересечения соединяют одной линией.

Г. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

§ 14. Определение содержания ионов железа (III) методом дублирования (колориметрическое титрование)

Колориметрическое определение ионов железа (III) основано на взаимодействии их с NCS⁻-ионами, сопровождающемся образованием железо-роданидных комплексов. Эти комплексы окрашивают раствор в кроваво-красный цвет, тем более интенсивный, чем больше Fe⁺⁺⁺-ионов содержалось в растворе. К недостаткам этого метода относится то, что в зависимости от содержания NCS⁻-ионов в растворе состав комплексов может быть различным (см. книга I, «Качественный анализ», гл. IV, § 25).



Рис. 102. Калибровочная кривая зависимости оптической плотности от концентрации окрашенного вещества.

Эта реакция весьма чувствительна и дает возможность определять железо при содержании его в растворе 10^{-7} г/мл.

Если к раствору, содержащему роданид железа, прибавить немного изоамилового спирта и смесь тщательно взболтать, роданид железа растворится в спирте. Изоамиловый спирт с водой не смешивается, поэтому окрашенный слой всплывает на поверхность. Объем прибавленного изоамилового спирта обычно очень невелик, поэтому концентрация роданида железа в нем значительно выше, чем во всем водном растворе, и при колориметрировании спиртового раствора чувствительность метода увеличивается.

Реактивы. Для выполнения определения требуются следующие реактивы:

Стандартный раствор соли железа, содержащий 0,1 мг/мл Fe^{+++} .

Роданид аммония, 25%-ный раствор.

Азотная кислота, плотность 1,15 г/см³.

Изоамиловый спирт.

Приготовление стандартного раствора соли железа. Навеску 0,864 г железоаммонийных квасцов х.ч. растворяют в воде, подкисляют 4—5 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³, дистиллированной водой доводят объем раствора до 1 л и тщательно взбалтывают. Из полученного раствора отбирают 10 мл и в мерной колбе емкостью 100 мл разбавляют дистиллированной водой. В 1 мл приготовленного таким образом раствора содержится 0,1 мг железа. Раствор пригоден только в день приготовления.

Выполнение определения. В стакан емкостью 100 мл отбирают пипеткой 3—5 мл анализируемого раствора, прибавляют 50 мл дистиллированной воды и 0,5 мл азотной кислоты плотностью 1,15 г/см³, кипятят 2 мин и затем охлаждают. Полученный раствор переносят в мерный цилиндр емкостью 100 мл с притертой пробкой, прибавляют 5 мл 25%-ного раствора NH_4NCS и 10 мл изоамилового спирта и тщательно взбалтывают.

В другой такой же цилиндр наливают 50 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл 25%-ного раствора NH_4NCS и 10 мл изоамилового спирта и также тщательно взбалтывают. К этому раствору, содержащему все примененные реактивы, но не содержащему железа, добавляют по каплям из микробюретки при энергичном перемешивании стандартный раствор соли железа до тех пор, пока окраска его спиртового слоя не сравняется с окраской спиртового слоя в цилиндре с анализируемым раствором.

Вычисление результата определения. Зная количество добавленного из микробюретки стандартного раствора соли железа, можно вычислить содержание железа в анализируемом

растворе. Расчет концентрации ионов железа (III) (в г/л) проводят по формуле:

$$C_{\text{Fe}} = \frac{VT_{\text{Fe}}}{V_1} 1000$$

где V — объем стандартного раствора соли железа, добавленного из микробюретки, мл;

T_{Fe} — титр стандартного раствора соли железа, г/мл;

V_1 — объем анализируемого раствора, взятого для колориметрирования, мл.

§ 15. Определение содержания титана

Фотоколориметрическое определение малых количеств титана основано на реакции ионов титана с перекисью водорода, сопровождающейся образованием комплексного соединения, окрашенного в желтый цвет (см. книга I, «Качественный анализ», гл. VII, § 2).

Эта реакция очень чувствительна и дает возможность определять титан при его концентрации до 10^{-5} г/мл.

К недостаткам этого метода относится то, что увеличение pH ведет к образованию неокрашенных соединений, присутствие сульфат-ионов ослабляет желтую окраску; определению мешают фториды, фосфаты и окрашенные ионы, например ионы железа, меди, кобальта, никеля и некоторых других элементов.

Реактивы. Для выполнения определения требуются следующие реактивы:

Стандартный раствор сульфата титана, содержащий 0,1 мг/мл в пересчете на TiO_2 .

Серная кислота, 2 н. раствор.

Перекись водорода, 3%-ный раствор.

Пиросульфат калия.

Фосфорная кислота, плотность 1,7 г/см³.

Приготовление стандартного раствора сульфата титана. Навеску 0,1 г х.ч. двуокиси титана сплавляют в тигле с 4—5 г пиросульфата калия. Полученный плав растворяют в 200 мл разбавленной (1 : 1) серной кислоты и затем раствор разбавляют дистиллированной водой до 1 л при этом получается приблизительно 2 н. раствор в отношении серной кислоты. Полученный раствор тщательно взбалтывают. 1 мл приготовленного раствора соответствует 0,1 мг TiO_2 .

Выполнение определения. В мерной колбе емкостью 25 мл к исследуемому раствору, содержащему ионы титана, прибавляют несколько капель 3%-ного раствора перекиси водорода и доводят объем содержимого колбы до метки 2 н. раствором серной кислоты. Затем определяют оптическую плотность (D) раствора при помощи

фотоколориметра, применяя светофильтр с областью пропускания 400—500 нм. Можно также проводить определение путем сравнения окраски полученного раствора с окраской эталонного раствора в колориметре погружения или пользоваться методом колориметрического титрования (см. § 11, стр. 272).

Рекомендуется избегать большого избытка перекиси водорода, разлагающейся с образованием кислорода; пузырьки газообразного кислорода оседают на стенках кювет, что искажает оптическую плотность раствора.

В присутствии ионов железа (III) к исследуемому и эталонному растворам добавляют по 5 капель фосфорной кислоты с целью маскировки ионов железа, мешающих определению титана.

Содержание титана находят по калибровочной кривой, построенной по серии эталонных растворов, приготовленных из исходного стандартного раствора (см. § 13, стр. 279).

Вычисление результата определения. Зная количество двуокиси титана A (в мг), найденное по калибровочной кривой, можно вычислить процентное содержание титана (x) в пересчете на TiO_2 :

$$x = \frac{A \cdot 100}{a}$$

где a — навеска анализируемого образца, мг.

При выполнении определения в колориметре погружения расчет ведут по формуле, приведенной в § 12, стр. 276.

ОСНОВЫ МЕТОДОВ ТИТРОВАНИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

§ 1. Понятие о неводных растворах

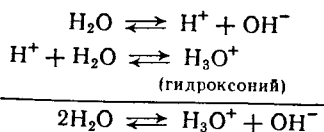
При работе с веществами, нерастворимыми в воде, разлагаемыми водой или образующими с водой стойкие нерасслаивающиеся эмульсии, химики прибегают к использованию неводных растворителей.

Для растворения различных веществ в неводных растворителях чаще всего применяют безводную уксусную кислоту, четыреххлористый углерод, хлороформ, ацетонитрил, гликоль, этиловый спирт, диоксан, ацетон, метилэтилкетон, пиридин, этилендиамины, сжиженный аммиак, диметилформамид и др.

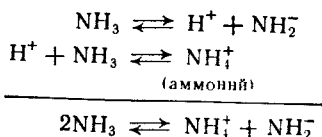
Согласно теории электролитической диссоциации, растворенные в воде вещества подвергаются в той или иной степени электролитической диссоциации. Электролиты, диссоциирующие в водных растворах с образованием ионов водорода (H^+) или ионов гидроксония (H_3O^+), называют кислотами, а образующие в водных растворах ионы гидроксила — основаниями. Взаимодействие ионов водорода с ионами гидроксила сопровождается образованием нейтральных молекул воды.

Естественно, возникает вопрос, справедливы ли указанные определения применительно к неводным растворам. В настоящее время доказано, что, помимо воды, существует много других неорганических и органических растворителей, которые в результате диссоциаций также образуют ионы, аналогичные по своей природе ионам, образующимся при электролитической диссоциации воды.

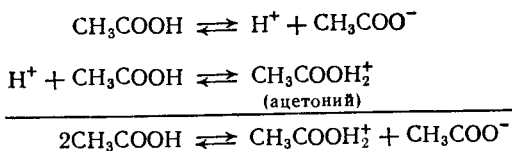
Примеры. Диссоциация воды:



Диссоциация жидкого аммиака:



Диссоциация безводной уксусной кислоты



Ионы водорода в силу присущих им свойств связываться в растворах с молекулами растворителей образуют сольватированные положительные ионы. В воде они образуют H_3O^+ -ионы *гидроксония*, в жидком аммиаке — NH_4^+ -ионы *аммония*, с молекулами уксусной кислоты — $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ -ионы *ацетония*; с молекулами пиридина — $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ -ионы *пиридиния* и т. д.

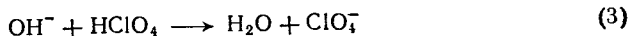
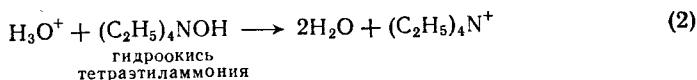
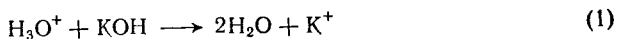
Это означает, что ионы аммония в жидком аммиаке ведут себя подобно тому, как ведут себя ионы гидроксония в водном растворе. Например, хлорид аммония NH_4Cl , растворенный в жидком аммиаке, ведет себя подобно HCl , растворенному в воде, т. е. является сильной кислотой. Амид калия KNH_2 ведет себя в жидком аммиаке подобно тому, как KOH ведет себя в водном растворе, т. е. является сильным основанием. Ацетат натрия CH_3COONa , растворенный в безводной уксусной кислоте, проявляет ярко выраженные основные свойства и т. д.

Это доказывается тем, что по отношению к индикатору фенолфталеину KOH , KNH_2 , CH_3COONa в соответствующих средах проявляют себя как щелочные агенты, нейтрализуют кислоты, обладают высокой электропроводностью и т. д. В соответствующих средах HCl , NH_4Cl и т. п. по отношению к индикаторам проявляют себя как кислоты, нейтрализуют основания, обладают высокой электропроводностью и т. д.

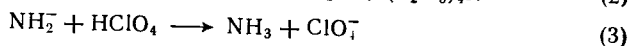
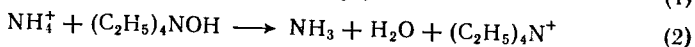
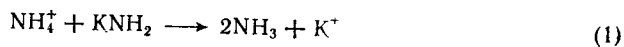
Следовательно, кислотные свойства присущи не только соединениям, характеризующимся наличием ионов водорода, а основные — соединениям, содержащим ионы гидроксила, но и другим веществам.

Сравнение некоторых реакций нейтрализации, протекающих в водных растворах, с аналогичными реакциями, наблюдающимися в неводных средах. Аналогия между реакциями нейтрализации в воде, в жидком аммиаке и безводной уксусной кислоте очевидна из сопоставления следующих реакций:

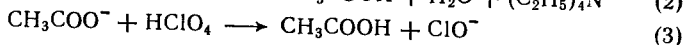
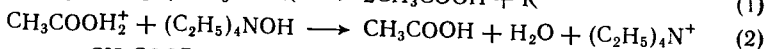
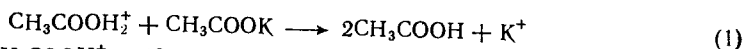
В воде



В жидком аммиаке



В безводной уксусной кислоте



§ 2. Современное представление о кислотах, основаниях и солях

Кислотность и соответственно щелочность растворов обусловливается наличием:

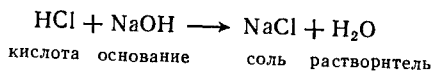
- а) в водном растворе — ионов водорода или гидроксила; б) в жидком аммиаке — ионов аммония или амид-ионов; в) в безводной уксусной кислоте — ионов ацетония или ацетат-ионов.

В соответствии с этим ионы водорода в водной среде нейтрализуются ионами гидроксила; ионы аммония в среде сжиженного аммиака нейтрализуются амид-ионами; ионы ацетония в безводной уксусной кислоте могут нейтрализоваться ацетат-ионами. Такое сильное основание, каким является гидроокись тетраэтиламмония, способно нейтрализовать в водных растворах ионы водорода, в жидком аммиаке — ионы аммония, в безводной уксусной кислоте — ионы ацетония. Такая сильная кислота, какой является хлорная кислота, способна нейтрализовать в водных растворах ионы гидроксила, в жидком аммиаке — амид-ионы, в безводной уксусной кислоте — ацетат-ионы.

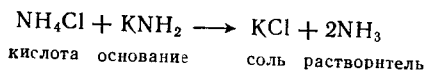
Таким образом, в рассмотренных выше примерах в жидком аммиаке KNH_2 является столь же сильным основанием, каким является KOH в водном растворе. В безводной уксусной кислоте CH_3COOK является столь же сильным основанием, какими являются KNH_2 в жидком аммиаке и KOH в водном растворе.

Многие реакции нейтрализации кислот и оснований в различных растворителях сопровождаются образованием молекул данного растворителя.

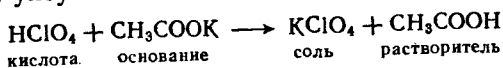
В воде



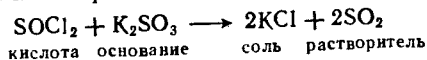
В жидком аммиаке



В безводной уксусной кислоте



В жидкой двуокиси серы



На основании этого KNH_2 в жидком аммиаке, CH_3COOK в безводной уксусной кислоте и K_2SO_3 в жидкой двуокиси серы не являются солями, подобно тому как KOH не является солью в водном растворе.

Таким образом, солями можно считать такие электролиты, которые не образуют ионов, общих с ионами растворителя. Поэтому NH_4Cl , являющийся солью в водном растворе, не является солью в жидком аммиаке, подобно тому как NaF не является солью в жидком фтористом водороде.

Кислотами или основаниями являются химические соединения, образующие катионы или анионы, идентичные с катионами и анионами растворителя.

Например, диссоциация жидкого аммиака происходит с образованием NH_4^+ - и NH_2^- -ионов; следовательно, NH_4Cl , образующий катионы аммония (NH_4^+), — кислота; KNH_2 , образующий NH_2^- -ионы, — основание.

Отсюда вытекает вывод, что кислоты и основания с присущими им характерными свойствами существуют не только в водных растворах, в которых наблюдается состояние динамического равновесия, устанавливаемого между ионами водорода и ионами гидроксила, но и в неводных растворах, где такого равновесия нет.

Следовательно, применительно к неводным растворам определение кислот и оснований как электролитов, диссоциирующих с образованием ионов водорода или ионов гидроксила, недостаточно.

§ 3. Влияние растворителя на свойства растворенного вещества

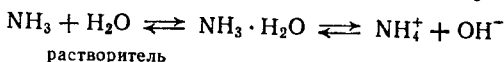
Некоторые вещества, ведущие себя как кислоты в одном растворителе, проявляют себя в другом как основания; соединения, проявляющие себя как основания в одних средах, ведут себя как кислоты в других, и, наконец, нередко в неводных растворах кислые или основные свойства проявляют вещества, казалось бы ничего общего не имеющие с кислотами и основаниями в наших обычных представлениях о них.

Поведение того или иного вещества в растворе зависит не только от свойств растворенного вещества, но и от свойств данного растворителя.

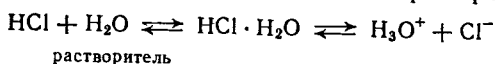
Классификация растворителей по их протонно-донорно-акцепторным свойствам. В зависимости от кислотно-основного характера различают следующие растворители.

а) *Амфипротные, или амфотерные, растворители* (H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.) — вещества амфотерного характера, играющие роль основания по отношению к кислотам и роль кислоты по отношению к основаниям.

Молекулы амфипротных растворителей отличаются способностью отдавать свои протоны (донор протона) и присоединять чужие (акцептор протона). Так, H_2O отдает протоны NH_3 , N_2H_4 , CH_3NH_2 и принимает протоны от HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH :



Здесь молекулы воды выступают как доноры протонов:

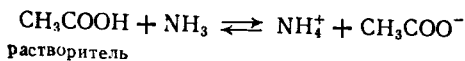


Здесь молекулы воды являются акцепторами протонов.

б) *Протогенные, или кислотные, растворители* (HF , H_2SO_4 , HCOOH , CH_3COOH и др.) — вещества кислотного характера.

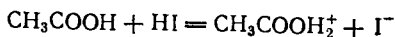
Молекулы протогенных растворителей отличаются преимущественно склонностью отдавать свои протоны, однако молекулы протогенных растворителей принимают протоны от молекул сильных кислот.

Например, CH_3COOH отдает протоны слабым и сильным основаниям (аммиаку, пиридину, гидроокиси тетраэтиламмония и другим) и принимает протоны от кислот (HCl , HI , H_2SO_4):



Здесь CH_3COOH проявляет кислые свойства, выступая как донор протона.

При взаимодействии с иодистоводородной кислотой:



CH_3COOH проявляет основные свойства, выступая в качестве акцептора протона.

в) *Протофильные, или основные, растворители* (NH_3 , N_2H_4 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и др.) — вещества основного характера.

Молекулы протофильных растворителей отличаются выраженным сродством к протону и поэтому они могут присоединять протоны.

От молекул протофильного растворителя могут оторвать протоны лишь молекулы очень сильных оснований.

г) *Апротные, или апротонные, индифферентные растворители* (C_6H_6 , C_6H_{12} , CCl_4 и др.) — вещества нейтрального характера, молекулы которых не способны ни отдавать, ни присоединять протоны.

Молекулы апротных растворителей не диссоциированы, кислоты или основания, растворенные в этих растворителях, не диссоциируют на ионы или диссоциируют лишь в незначительной степени.

Чем сильнее протофильные (основные) свойства растворителя, тем сильнее его влияние на слабые кислоты. Например, в жидком аммиаке синильная кислота, являющаяся очень слабой кислотой в водном растворе, становится столь же сильной, как азотная кислота в водном растворе.

Чем сильнее протогенные (кислые) свойства растворителя, тем сильнее его влияние на слабые основания. Например, анилин, являющийся слабым основанием в воде, в среде безводной уксусной кислоты проявляет сильные основные свойства; даже карболовая кислота (фенол) в жидком фтористом водороде является ясно выраженным основанием.

Однако понятия «протофильный» или «протогенный» растворитель следует рассматривать как относительные. В водной среде уксусная кислота является донором протона



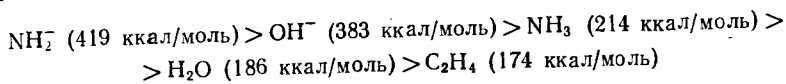
а в жидком фтористом водороде — акцептором протона:



Поведение данного вещества в растворе определяется «средством к протону».

В системе взаимодействующих между собой веществ кислотой является то из них, которое менее прочно связывает протон, а основанием — вещество, отличающееся большим средством к протону.

Некоторые вещества по энергии средства (ккал/моль) к протону можно расположить в следующий ряд:



Отсюда следует, что наиболее сильным основанием являются NH_2^- -ионы, превосходящие по силе протонного средства ионы гидроксидов.

Способность растворенного вещества отдавать или присоединять протоны зависит от природы растворителя.

Для некоторых веществ, растворенных в индифферентном растворителе — бензоле, способность отдавать протоны уменьшается в

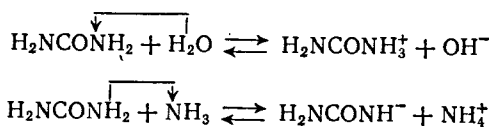
следующем порядке: HCl , CCl_3COOH , CHCl_2COOH , CH_2ClCOOH , HCOOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, CH_3COOH .

Растворы электролитов в жидких неводных растворителях кроме обычных ионов содержат и другие ионы и молекулы, образование которых обуславливается взаимодействием растворенного вещества с растворителем. Влияние индивидуальных свойств растворителя сказывается на электропроводности электролитов, на состоянии ионов в растворах, на направлении реакций, на химических свойствах растворенного вещества и т. д.

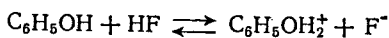
Особое значение представляют необычные свойства в неводных растворах некоторых веществ, отличающихся от их свойств в водных растворах.

Например, мочевина, обладающая в водных растворах свойствами очень слабого основания, ведет себя в жидком аммиаке как кислота, а в безводной уксусной кислоте как более сильное основание. Следовательно, мочевина, реагирующая как слабое основание в водных растворах, способна в жидком аммиаке вступать в реакции с основаниями, а в безводной уксусной кислоте — с кислотами.

Столь необычное поведение мочевины в различных растворителях объясняется тем, что вода является донором протонов, а жидкий аммиак — ярко выраженный протофильный растворитель, проявляет акцепторный характер по отношению к протонам мочевины:



Безводная уксусная кислота и, еще в большей степени, жидкий фтористый водород, в силу протогенного характера, являются донорами протонов в отношении тех веществ, у которых вода их отнимает. Поэтому мочевина и другие амины, а также спирты и даже уксусная, муравьиная кислоты и фенолы, проявляющие себя в водных растворах как кислоты, ведут себя в жидком фтористом водороде как основания:



Следовательно, сила любого основания возрастает с увеличением кислотности растворителя, а сила любой кислоты — с увеличением его основности. Сила основания или кислоты связана также с численным значением диэлектрической проницаемости (ДП) растворителя. Наконец, сила кислоты или основания в значительной степени определяется ионным произведением (константой автопротолиза) растворителя K_S ; протяженность шкалы pH данного растворителя обуславливается показателем константы

автопротолиза pK_S :

$$[H_3O^+][OH^-] = K_W \quad (\text{для воды})$$

$$[H_2M^+][M^-] = K_S \quad (\text{для растворителя НМ})$$

$$pK_S = -\lg K_S$$

$$pK_W = -\lg K_W = -\lg 10^{-14} = 14 \quad (\text{для воды})$$

$$pK_S = -\lg K_S = -\lg 10^{-10} = 10 \quad (\text{для } H_2F_2)$$

$$pK_S \text{ (ацетонитрил)} = 32,52; \quad pK_S (C_2H_5OH) = 19,14$$

Нивелирующе-дифференцирующее действие растворителей. Помимо классификации растворителей по их протонно-донорно-акцепторным свойствам, изложенной выше, неводные растворители классифицируют также по признаку их влияния на силу кислот, оснований и солей и по способности изменять соотношения в силе электролитов по сравнению с их соотношениями в водных растворах. В этом случае различают растворители, проявляющие нивелирующее и дифференцирующее действие в отношении определенных групп электролитов.

К нивелирующим относят растворители, в среде которых сила кислот или оснований уравнивается. Например, в среде жидкого аммиака все кислоты становятся одинаково сильными, а в растворах безводной уксусной кислоты, как правило, уравнивается сила оснований.

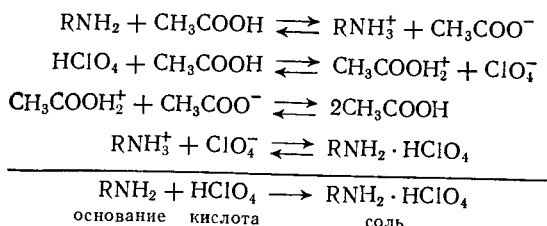
К дифференцирующим относятся растворители, в среде которых проявляются значительные различия в силе кислот или оснований. Каждый растворитель в той или иной степени обладает и дифференцирующими и нивелирующими свойствами в отношении определенных групп электролитов.

Благодаря дифференцирующему эффекту проявляется основное преимущество использования неводных растворов, состоящее в том, что в среде неводных растворителей можно дифференцированно (раздельно) титровать многокомпонентные смеси веществ, которые нельзя оттитровать в водных растворах. Например, в неводных растворах можно раздельно титровать двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестикомпонентные смеси из одной навески исследуемого образца.

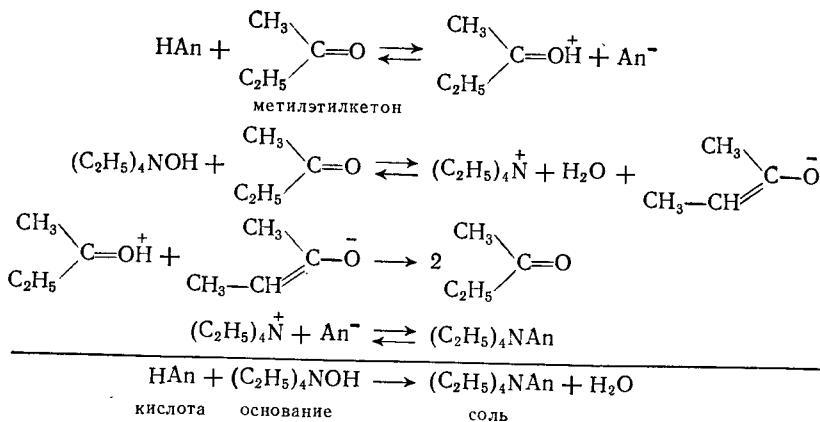
§ 4. Кислотно-основное титрование в неводных растворах

Используя влияние неводных растворителей на свойства растворенных электролитов, можно проводить кислотно-основное титрование в неводных средах таких веществ, которые не могут быть оттитрованы в водных растворах.

Процессы, протекающие при титровании оснований кислотами в среде протогенных растворителей, можно представить следующими уравнениями (R — радикал органического соединения):



Процессы, протекающие при титровании кислот основаниями в неводных растворителях, можно представить для титрования в среде метилэтилкетона в виде следующих уравнений:



§ 5. Окислительно-восстановительное титрование в неводных растворах

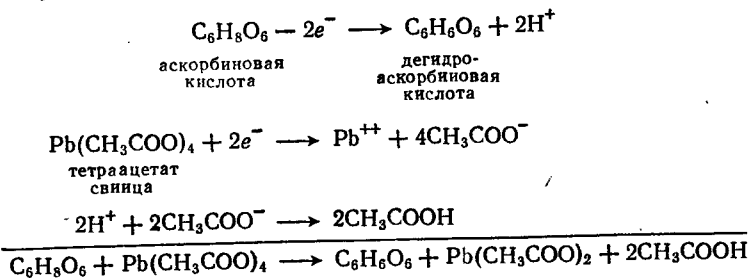
Помимо кислотно-основного титрования в неводных растворах можно проводить и титрование окислителей и восстановителей. Особый интерес представляет титрование в неводных средах таких веществ, которые нерастворимы в воде. К таким соединениям относятся главным образом органические соединения.

В качестве сред для неводного титрования окислителей и восстановителей применяют безводную уксусную кислоту и некоторые инертные по отношению к действию окислителей и восстановителей органические растворители.

При титровании в неводных средах в качестве окислителей применяют растворы перманганата, хромата, хромового ангидрида, соединений четырехвалентного свинца (тетраацетат свинца) и др.,

в качестве восстановителей — соединения хрома (II), титана (III) и некоторые органические соединения.

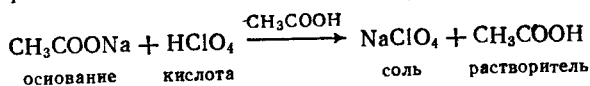
Протекающие при этом реакции окисления-восстановления можно представить в виде следующих уравнений:



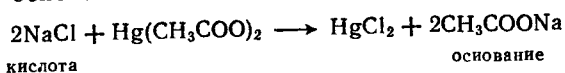
§ 6. Методы определения солей в неводных растворах

Индивидуальные соли неорганических и органических кислот и их смеси, а также смеси солей с кислотами или основаниями очень удобно определять в неводных растворах.

Титрование солей в среде безводной уксусной кислоты. Многие соли неорганических и органических кислот (например, ацетаты) могут быть оттитрованы как основания в среде безводной уксусной кислоты хлорной кислотой:



Другие соли можно действием ацетатов ртути, свинца и бария перевести в ацетаты, проявляющие себя в среде безводной уксусной кислоты основаниями:

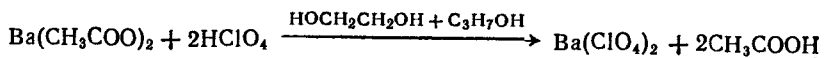
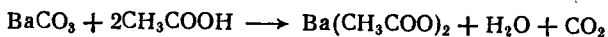
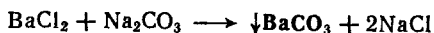


и затем оттитровать их хлорной кислотой.

Этим методом можно количественно определять содержание самых разнообразных индивидуальных солей, но лишь в отдельных случаях можно раздельно титровать смеси солей.

Титрование солей в гликолевой среде. Метод основан на предварительном осаждении ионов металла в виде окиси, гидроокиси или карбоната и последующем растворении осадка в безводной уксусной кислоте. Образовавшийся раствор ацетата выпаривают, растворяют в гликоле (НОСН₂СН₂ОН) и пропиловом спирте (С₃Н₇ОН) и оттитровывают хлорной кислотой или хлористым водородом, растворенными в том же растворителе.

Процесс титрования солей в гликолевой среде можно представить следующими уравнениями:



Описанный метод не может быть применен для титрования солей в смесях без предварительного их разделения.

Дифференцированное (раздельное) титрование солей в неводных растворах. В МХТИ им. Д. И. Менделеева разработан ряд новых методов количественных определений индивидуальных солей и их многокомпонентных смесей с другими солями, кислотами и основаниями. При помощи этих методов можно дифференцированно определять различные компоненты анализируемых смесей из одной навески исследуемого вещества.

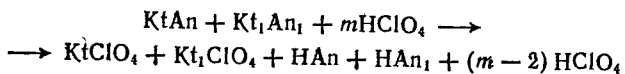
1. Метод определения солей одно-, двух- и трехосновных кислот и их бинарных смесей прямым титрованием раствором хлорной кислоты в метилэтилкетоне основан на проявлении этими солями в среде метилэтилкетона основных свойств.

Соли элементов первой группы периодической системы Д. И. Менделеева обладают в среде метилэтилкетона более основными свойствами, чем соли катионов, образованных элементами последующих групп, и это дает возможность дифференцированно определять некоторые соли в смесях.

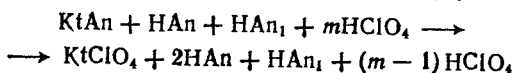
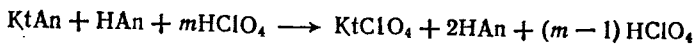
2. Метод дифференцированного определения многокомпонентных смесей солей с другими солями, кислотами и основаниями состоит в том, что на анализируемую смесь действуют избыточным количеством хлорной кислоты. Полученную смесь кислот (избыточное количество хлорной кислоты, кислоту, выделившуюся при взаимодействии соли с хлорной кислотой, и в некоторых случаях кислоту, содержащуюся в анализируемой смеси) титруют в среде метилэтилкетона.

Процесс взаимодействия в этом случае может быть представлен следующими уравнениями:

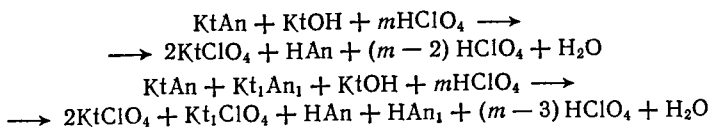
а) для определения смесей солей:



б) для определения многокомпонентных смесей солей с кислотами:



в) для определения многокомпонентных смесей солей с основаниями:



3. Метод потенциметрического и кондуктометрического титрования используется для анализа ряда солей ацетоновым раствором хлорной кислоты в среде смешанных растворителей: изопропанол — этиленгликоль, уксусная кислота — уксусный ангидрид — хлороформ, пропанол — ацетон и др.

4. Методы полуавтоматического и автоматического титрования изопропаноловым раствором КОН применяется для анализа многокомпонентных смесей солей редких и рассеянных элементов в среде ацетона, диметилформамида, диметилсульфоксида и др.

5. Комбинированные методы анализа неводных растворов солей основаны на сочетании ионного обмена на ионитах в H^- , OH^- , NO_3^- или Cl^- формах с последующим титрованием неводных растворов продуктов ионного обмена (кислот, оснований или солей, проявляющих кислотно-основные свойства) неводными растворами кислот или оснований. Другие комбинированные методы основаны на экстракции определяемых веществ неводными растворителями и последующем титровании их потенциметрическим или спектрофотометрическим методами.

6. В неводном титровании используются также спектрофотометрические и фототурбидиметрические методы.

§ 7. Примеры титрования неводных растворов

Методы титрования в неводных растворах получили широкое практическое применение в научно-исследовательских и заводских лабораториях.

Неводные среды используют в аналитической практике для титрования разнообразных неорганических и органических веществ и для дифференцированного титрования многокомпонентных смесей солей, кислот и оснований. При помощи метода неводного титрования возможно титровать:

сильные кислоты и основания, слабые и очень слабые кислоты и основания;

смеси сильных кислот, смеси сильных оснований;

смеси сильных и слабых кислот, смеси сильных и слабых оснований;

смеси слабых и очень слабых кислот, смеси слабых и очень слабых оснований;

смеси сильных, слабых и очень слабых кислот;

смеси сильных оснований и солей слабых кислот;

смеси сильных кислот и солей слабых оснований;
соли неорганических и органических кислот и их многокомпонентные смеси;

вещества, не содержащие водорода и не являющиеся кислотами или основаниями в обычном смысле понимания.

Вещества, определяемые в неводных растворах. В неводных растворах можно количественно определять гораздо больше веществ, чем в водной среде.

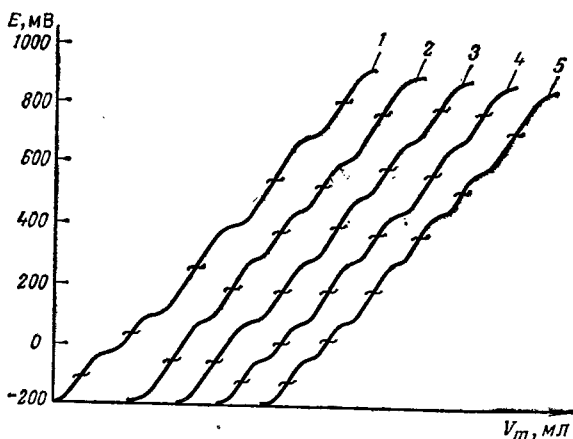


Рис. 103. Кривые автоматического потенциометрического титрования 0,1 н. изопропаноловым раствором едкого кали пяти- и шестикомпонентных смесей бромидов алюминия, галлия, индия и таллия (III) с бромидами некоторых других элементов в среде смешанного растворителя пропанол-2—ацетон:

1 — $\text{HBr} + \text{AlBr}_3 + \text{GaBr}_3 + \text{InBr}_3 + \text{TlBr}_3$; 2 — $\text{HBr} + \text{GaBr}_3 + \text{CoBr}_2 + \text{ZnBr}_2 + \text{HgBr}_2$; 3 — $\text{HBr} + \text{GaBr}_3 + \text{CoBr}_2 + \text{CaBr}_2 + \text{TlBr}_3$; 4 — $\text{HBr} + \text{AlBr}_3 + \text{GaBr}_3 + \text{CoBr}_2 + \text{ZnBr}_2 + \text{TlBr}_3$; 5 — $\text{HBr} + \text{AlBr}_3 + \text{GaBr}_2 + \text{CoBr}_2 + \text{ZnBr}_2 + \text{CdBr}_2$.

Так, в соответствующих неводных средах можно титровать любые кислоты и основания, амины, нитросоединения, фенолы, аминокислоты, алкалоиды, ангидриды и хлорангидриды, соли органических и неорганических кислот и т. п.

В водной среде невозможно получить два или несколько изгибов кривой титрования смеси двух или нескольких кислот или оснований до тех пор, пока величины их pK не будут сильно отличаться друг от друга. Например, нельзя в водной среде раздельно оттитровать смеси уксусной и серной кислот, хлористоводородной и муравьиной кислот, серной и молочной и т. д.

При титровании смесей таких кислот в среде неводных растворителей наблюдается несколько скачков титрования. Например, при титровании смеси хлористоводородной и муравьиной кислот в абсолютном спирте на кривой титрования наблюдается два скачка. В ацетонитриле можно дифференцированно оттитровать

хлорную и уксусную кислоты; в гликоле отдельно титруются азотная и уксусная кислоты; в пиридине — фенол и уксусная кислота и т. д.

Изопропаноловым раствором гидроксида калия могут быть оттитрованы не только индивидуальные сильные, слабые и очень слабые кислоты, но и их двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестикомпонентные смеси, которые не могут быть оттитрованы в водных растворах (рис. 103).

В метилэтилкетоне усиливаются кислые свойства слабых и очень слабых кислот. На кривых нейтрализации (рис. 104) все скачки титрования получаются довольно четкими и резкими, что дает возможность количественно определять очень слабые кислоты.

При титровании двухосновных кислот в среде метилэтилкетона получается два скачка титрования даже у таких кислот, у которых первые и вторые константы диссоциации в водных растворах мало отличаются друг от друга, например у щавелевой ($K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$), янтарной ($K_1 = 6,4 \cdot 10^{-5}$ и $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-6}$), яблочной ($K_1 = 3,8 \cdot 10^{-4}$ и $K_2 = 7,80 \cdot 10^{-6}$).

Все это говорит о значительных преимуществах методов титрования в неводных средах по сравнению с титрованием в водных растворах.

Особенности титрования в неводных средах. Быстрое развитие методов титрования в неводных средах объясняется многими их достоинствами.

1. Титрование в неводных средах является очень простым, быстрым и удобным методом количественного анализа многих неорганических и органических соединений.

2. Методы титрования в неводных растворах дают возможность с большой точностью определять многочисленные вещества, которые в водной среде не дают резких конечных точек титрования.

3. Одним из важнейших достоинств методов неводного титрования является возможность определять не только растворимые, но и нерастворимые в воде соединения, а также вещества, разлагаемые водой или образующие в водных растворах стойкие нерастворимые эмульсии.

4. Методы титрования в неводных средах могут быть применены для титрования как бесцветных, так и окрашенных растворов.

5. Титрование неводных растворов можно проводить индикаторным, а также потенциметрическим, кондуктометрическим, амперометрическим и другими физико-химическими методами.

6. При использовании неводного титрования во многих случаях не нужно предварительно разделять анализируемые вещества и отделять сопутствующие им примеси.

7. Вследствие небольшого, как правило, поверхностного натяжения органических растворителей размеры капель неводных жидкостей меньше размеров капель водных растворов, поэтому повы-

шается точность титрования по сравнению с точностью титрования водных растворов.

8. Использование неводных растворителей вызвало значительное развитие методов химического анализа. Неводные раствори-

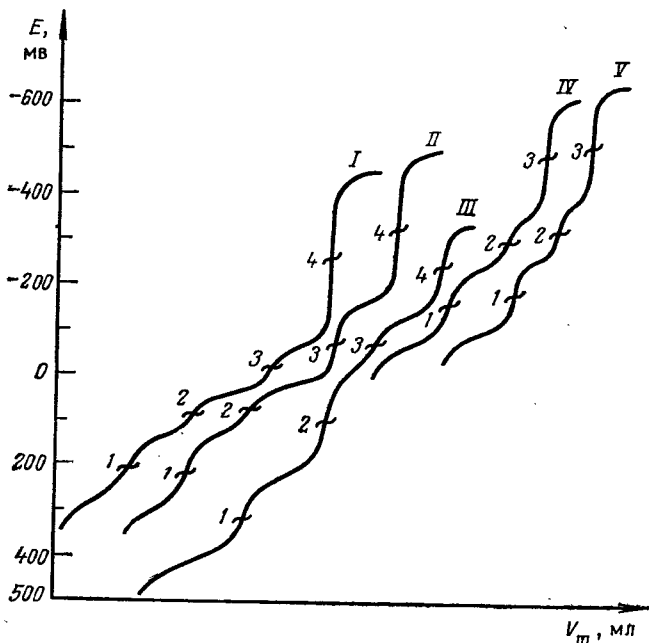


Рис. 104. Кривые потенциометрического титрования растворов смесей кислот различной силы и смесей гомологов ряда шавелевой кислоты в метилэтилкетоне 0,1 и. изопропаноловым раствором КОН:

I — фталевая и шавелевая кислоты; *1* — первая ступень диссоциации шавелевой кислоты; *2* — первая ступень диссоциации фталевой кислоты; *3* — вторая ступень диссоциации шавелевой кислоты; *4* — вторая ступень диссоциации фталевой кислоты; *II* — терефталевая и шавелевая кислоты; *1* — первая ступень диссоциации шавелевой кислоты; *2* — первая ступень диссоциации терефталевой кислоты; *3* — вторая ступень диссоциации шавелевой кислоты; *4* — вторая ступень диссоциации терефталевой кислоты; *III* — хлористоводородная, фталевая и малеиновая кислоты; *1* — нейтрализация хлористоводородной кислоты; *2* — первые ступени диссоциации фталевой и малеиновой кислот; *3* — вторая ступень диссоциации фталевой кислоты; *4* — вторая ступень диссоциации малеиновой кислоты; *IV* — адипиновая и азелаиновая кислоты; *1* — первые ступени диссоциации адипиновой и азелаиновой кислот; *2* — вторая ступень диссоциации адипиновой кислоты; *3* — вторая ступень диссоциации азелаиновой кислоты; *V* — азелаиновая и себациновая кислоты; *1* — первые ступени диссоциации азелаиновой и себациновой кислот; *2* — вторая ступень диссоциации себациновой кислоты; *3* — вторая ступень диссоциации азелаиновой кислоты.

тели используются в методах осаждения, комплексообразования, окисления — восстановления, хроматографии, электрометрических методов и т. д., применение их позволило увеличить ассортимент веществ для приготовления стандартных (титрованных) растворов, пригодных для титрования как мономерных, так и полимерных соединений.

§ 1. Погрешность и ошибка

Аналитические операции и измерения неизбежно сопровождаются *погрешностями*. Так, при промывании осадка часть его растворяется и теряется; при взвешивании гигроскопического вещества найденная масса несколько превышает действительную. Неправильный результат может получиться также вследствие не точности измерительного прибора.

Часть допущенных погрешностей аналитик может учесть и внести в результат соответствующую *поправку*. Так, зная, что обозначенные на бюретке объемы несколько отличаются от истинных, аналитик может, введя соответствующую поправку при вычислении, найти значение результата, близкое к истинному. Если не учесть погрешность, получается искаженный результат — возникает *ошибка*. Таким образом, *ошибка* — это *допущенная, но не принятая во внимание погрешность*.

Для получения наиболее правильного результата необходимо выяснить, какое влияние оказывает на него данная погрешность. Это влияние может быть различно как по знаку, так и по величине.

Знак погрешности. Все операции, из которых складывается определение, по знаку погрешности можно разделить на три типа.

Существуют операции, при выполнении которых погрешность всегда имеет положительный знак. Например, озоление осадка с фильтром почти всегда сопровождается некоторым увеличением массы осадка, т. е. погрешность при выполнении данной операции имеет положительный знак. При других операциях, наоборот, погрешность может иметь только отрицательный знак. Так, если после осаждения на стенках сосуда остался налет осадка, который не удалось полностью отделить, — знак погрешности может быть только отрицательным. Наконец, в некоторых случаях знак погрешности может быть как положительным, так и отрицательным. Например, при работе с непроверенным разновесом найденная масса осадка может быть как больше, так и меньше истинной. В этом случае аналитик не может судить о том, какое влияние оказывает данная погрешность на результат определения.

Знак ошибки. Определенный знак погрешности не означает, что обязательно такой же знак имеет и ошибка результата ана-

лиза. Чтобы выяснить влияние данной погрешности на результат определения, следует рассмотреть вычислительную формулу, которой пользуются при расчете результата анализа. Например, в гравиметрическом методе количественного анализа мы пользуемся расчетной формулой:

$$\% x = \frac{mM \cdot 100}{M_1 m_1}$$

где % x — процентное содержание вещества;
 m — масса полученного осадка;
 M — молекулярный вес определяемого вещества, входящего в состав осадка;
 M_1 — молекулярный вес вещества, образующего осадок;
 m_1 — навеска анализируемого вещества.

Как следует из формулы, положительная погрешность при определении массы осадка приведет к завышению результата, тогда как при положительном знаке погрешности в определении навески, наоборот, получится пониженный результат. Поэтому, например, загрязнение осадка посторонними примесями, поглощение им влаги или CO_2 из воздуха приведет к повышенному результату.

Пример 1. Выяснить, как отразится на значении нормальности раствора серной кислоты, устанавливаемой по буре, некоторое перетитрование раствора буре определяемым раствором кислоты.

При определении нормальности раствора всегда в числителе вычислительной формулы находят значения нормальности и объема раствора известной концентрации, а в знаменателе — значение объема определяемого раствора, например:

$$N_{\text{кисл}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{V_{\text{кисл}}}$$

Следовательно, если буре титруют раствором кислоты и допускают некоторое перетитрование раствора, т. е. если кислоты приливают из бюретки несколько больше, чем следовало, увеличивается знаменатель дроби, что приводит к уменьшению значения искомой нормальности.

Пример 2. Как отразится перетитрование на результате установки титра раствора серной кислоты по буре, если титр устанавливается методом отдельных навесок?

В вычислительной формуле

$$T_{\text{кисл}} = \frac{m \cdot \mathcal{E}_{\text{кисл}}}{\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{кисл}}}$$

значение объема кислоты входит в знаменатель, а следовательно, титр кислоты окажется также уменьшенным.

Числовое выражение ошибки. В тех случаях, когда известен не только знак погрешности, но и ее значение, возможно числовое определение ошибки, а следовательно, и исправление результата.

Пример 3. В результате установки титра раствора серной кислоты по отдельной навеске буры найдено: $T_{H_2SO_4} = 0,004820$, причем раствор был перетитрован на 2 капли. Объем кислоты, израсходованной на титрование, составлял 15,20 мл. Объем капли 0,040 мл. Найти действительное значение титра серной кислоты.

В действительности количество кислоты, требуемой для титрования, составляет:

$$15,20 - (0,040 \cdot 2) = 15,12 \text{ мл}$$

Следовательно, действительное значение титра будет во столько раз больше найденного, во сколько раз требуемый объем кислоты (15,12 мл) меньше израсходованного, т. е.

$$T_{H_2SO_4} = \frac{0,004820 \cdot 15,20}{15,12} = 0,004845$$

Из этого примера видно, что чем больше объем кислоты, расходуемый на титрование навески (а следовательно, чем больше навеска буры), тем меньше ошибка результата при одинаковом значении погрешности титрования.

§ 2. Компенсация погрешностей

Из арифметических свойств дроби вытекает очень важное следствие, благодаря которому допущенные погрешности часто уничтожаются и не оказывают влияния на конечный результат. Такая *компенсация погрешностей* происходит в тех случаях, когда погрешности в одинаковое число раз увеличивают или уменьшают как числитель, так и знаменатель вычислительной формулы.

Например, при установке титра какого-либо раствора методом пипетирования увеличение объема растворов, связанное с изменением температуры воздуха в лаборатории, не оказывает влияния на найденную величину титра, так как объемы исходного и устанавливаемого растворов изменяются в одинаковое число раз. Поэтому изменение температуры воздуха в лаборатории несколько не искажает результатов анализов, проводимых методом пипетирования.

В случае установки титра методом отдельных навесок такое же изменение температуры растворов приведет к другому результату, так как на титрование одинаковых навесок исходного вещества будет расходоваться при более низкой температуре меньший объем устанавливаемого раствора, чем при более высокой. Следовательно, значения титров, найденные при различных температурах, окажутся различными, так как компенсации погрешности в данном случае не произойдет. При этом каждый из найденных титров правилен при той температуре, при которой производилась

его установка. Здесь вновь возникает возможность компенсации погрешностей. Для этого надо, чтобы температура, при которой устанавливался титр рабочего раствора, и температура, при которой выполняется анализ с помощью этого раствора, были одинаковыми.

Компенсация погрешностей при измерении объемов. Очень большое значение имеет компенсация погрешностей при измерении объемов в титриметрическом анализе.

Во всех вычислительных формулах для расчета анализов, выполняемых методом пипетирования, в числителе и знаменателе находятся значения объемов раствора, взятого пипеткой, и раствора, прилитого из бюретки. Если относительные погрешности обоих этих измерений окажутся одинаковыми, то они взаимно компенсируются и не исказят результат анализа.

В случае применения метода отдельных навесок компенсация погрешностей в измерении объемов произойдет, если, например, титрование при выполнении анализа производить в том же порядке с помощью той же бюретки, которой пользовались при установке титра применяемого рабочего раствора.

Стандартные образцы. На явления компенсации погрешностей основан способ установки титров рабочих растворов по так называемым «стандартным образцам», широко применяемый в практике заводских химических лабораторий. Сущность этого приема можно пояснить на следующем примере.

Предположим, что при повторных определениях активного хлора в образце белильной извести получаются одинаковые ошибки. Как известно, это определение может сопровождаться погрешностями, значения которых (а иногда и знак) остаются неизвестными. Здесь возможно улетучивание выделившегося иода, прибавляемый иодид калия может содержать иод или выделять его под влиянием посторонних окислителей, хлор может частично улетучиваться при обработке навески и т. д. Вследствие разнообразия этих погрешностей аналитик не имеет возможности определить, какое суммарное влияние они окажут на конечный результат анализа.

Однако если несколько повторных анализов того же образца приводят к одинаковым результатам (одинаково завышенным или одинаково заниженным по сравнению с действительным содержанием хлора), можно сделать вывод, что суммарное значение всех погрешностей при выполнении этих параллельных анализов постоянно, так как оно одинаково искажает результат. В этом случае легко определить суммарное значение этих погрешностей, исходя из действительного содержания хлора в образце.

Пусть при определении хлора в образце белильной извести получены следующие результаты: навеска образца 0,3356 г; расход рабочего раствора тиосульфата 28,90 мл; титр тиосульфата по хлору 0,0031. Тогда процентное содержание хлора (x) в образце

равно:

$$x = \frac{0,0031 \cdot 28,90 \cdot 100}{0,3356} = 26,70$$

Предположим, что действительное содержание хлора выше и равно 26,95%. Расхождение в 0,25% является следствием каких-то погрешностей, значения которых нам неизвестны. Все эти погрешности можно легко компенсировать, введя в расчетную формулу множитель, который увеличивал бы результат анализа в данном примере с 26,70 до 26,95. Для нахождения этого множителя составляют уравнение:

$$\frac{\alpha \cdot 0,0031 \cdot 28,90 \cdot 100}{0,3356} = 26,95$$

где α — множитель, компенсирующий погрешности.

Однако этот множитель обычно не вычисляют, а находят другую величину — произведение этого множителя на титр рабочего раствора, т. е. $\alpha \cdot 0,0031 = x$.

Подставив величину x в вычислительную формулу

$$\frac{x \cdot 28,90 \cdot 100}{0,3356} = 26,95$$

получим

$$x = \frac{26,95 \cdot 0,3356}{28,90 \cdot 100} = 0,003130$$

Найденная величина представляет собой титр раствора тиосульфата, установленный по стандартному образцу.

Очевидно, если произвести расчет того же анализа, заменив $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}}$ на найденную величину 0,003130, будет получен правильный результат: 26,95%. Найденное значение титра хотя и не является правильным, но компенсирует все погрешности анализа и потому приводит к правильному результату.

Способ *установки титра по стандартным образцам* дает очень хорошие результаты и широко применяется в практике заводских лабораторий. Чаще всего стандартными образцами пользуются в лабораториях металлургических производств. Разумеется, стандартными образцами можно пользоваться только в том случае, если состав их при хранении не меняется.

Каждый стандартный образец снабжают паспортом, в котором указывают не только состав образца, но и метод, которым производилось определение его состава. В настоящее время выпускаются готовые стандартные образцы чугунов, сталей, ферросплавов, сплавов цветных металлов самых разнообразных марок, а также руд, шлаков, флюсов и прочих материалов, которые анализируют в заводских лабораториях.

Для установки титра рабочего раствора по стандартному образцу берут его навеску и анализируют по принятой методике. На основании полученных данных составляют вычислительную формулу, в которой за неизвестное (x) берут не результат анализа, известный из паспорта стандартного образца, а титр устанавливаемого рабочего раствора.

Пример. Навеска 0,9850 г стандартного образца хромовольфрам-кремнистой стали, содержащей 2,31% вольфрама, растворена в кислоте. Вольфрам количественно окислен в вольфрамовую кислоту, которая отфильтрована и растворена в NaOH. На растворение вольфрамовой кислоты потребовалось 24,30 мл раствора едкого натра. Определить титр раствора NaOH по вольфраму.

Составим расчетную формулу:

$$\frac{T_{\text{NaOH/W}} \cdot 24,30 \cdot 100}{0,9850} = 2,31\%$$

и из нее определим $T_{\text{NaOH/W}}$:

$$T_{\text{NaOH/W}} = \frac{2,31 \cdot 0,9850}{24,30 \cdot 100} = 0,0009363$$

При пользовании рабочими растворами, титры которых установлены по стандартным образцам, необходимо выполнять ряд определенных правил.

1. Эти рабочие растворы можно применять только для анализа образцов, сходных со стандартным, по которому устанавливали титр данного раствора.

2. Содержание определяемой составной части в анализируемом образце не должно значительно отличаться от содержания ее в стандартном образце.

3. Методика определения при проведении анализа не должна отличаться от методики, по которой устанавливался титр по стандартному образцу.

4. При установке титра и выполнении анализа следует пользоваться одними и теми же реактивами в строго одинаковых количествах.

В случае невыполнения этих правил значения погрешностей при установке титра и при выполнении анализа могут оказаться разными, и компенсации их при введении значения титра, найденного по стандартному образцу, не произойдет.

Другие случаи компенсации погрешностей. Компенсация погрешностей происходит также во всех случаях, когда результаты двух измерений вычитаются один из другого. О подобной компенсации шла речь в разделе о весах и взвешивании (стр. 56), где указывалось, что при взятии навески по разности погрешности гирь,

употреблявшихся при обоих взвешиваниях, взаимно уничтожаются. Отсюда и вытекает правило: *Если при выполнении анализа приходится несколько раз производить одинаковые измерения, то их необходимо выполнять, пользуясь одним и тем же измерительным прибором.*

Особенно большая ошибка в результате будет получаться при пользовании разными измерительными приборами, если эти приборы дают погрешности с различным знаком.

Пусть, например, масса сосуда с навеской, найденная при помощи одних весов, равна $m + \alpha$ (m — истинная масса; α — погрешность). После сбрасывания навески масса сосуда с остатками навески, найденная при помощи других весов, оказалась равной $m_1 - \alpha$. Тогда найденная масса навески будет равна

$$\frac{m + \alpha}{(m - m_1) + 2\alpha}$$

т. е. при вычитании результатов взвешивания абсолютная величина погрешности удвоится.

Холостой опыт. Искусственная компенсация некоторых погрешностей в практике выполнения анализов иногда достигается путем постановки так называемого «холостого» опыта. Сущность этого приема заключается в следующем. Предположим, что при определении серы в образце угля путем окисления ее до SO_4^- -иона и осаждения в виде BaSO_4 оказалось, что применяемые при выполнении этого анализа реактивы содержат SO_4^- -ион, а потому полученный результат превышает истинный.

Если лаборатория не располагает другими, более чистыми реактивами, ставят холостой опыт для определения допускаемой погрешности. С этой целью, независимо от проводимого анализа, выполняют в тех же самых условиях другой опыт без навески исследуемого вещества, проводя все операции только с употребляемыми при анализе реактивами. Количества реактивов в холостом опыте должны быть такими же, как и в основном анализе. Так как применяемые реактивы содержат некоторое количество SO_4^- -ионов, в холостом опыте также получится осадок BaSO_4 . Этот осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают. Полученную массу вычитают из массы осадка, найденного при основном анализе, чем и компенсируют погрешность, обусловленную недостаточной чистотой примененных реактивов.

Если осадка в холостом опыте получается слишком мало, количество применяемых реактивов увеличивают в несколько раз, а вычитаемую массу осадка во столько же раз уменьшают.

§ 3. Классификация ошибок

Несмотря на то что часть погрешностей, допускаемых при выполнении анализа, компенсируется или автоматически, или каким-либо из описанных методов, другая часть их остается некомпенсированной и искажает результат анализа. При этом допущенные ошибки часто остаются невыявленными, и найденные результаты принимаются за правильные. Чтобы научиться обнаруживать допущенные ошибки, необходимо познакомиться с причинами наиболее часто встречающихся ошибок и классификацией последних.

Согласно *теории ошибок* все возможные при определениях ошибки относят к трем типам.

1. Грубые ошибки. Примерами таких ошибок являются грубые просчеты в вычислениях, ошибки в записи чисел и при их переписывании, ошибки в отсчетах, нечаянный обмен сосудами, в которых выполняются анализы, с другими работающими и т. д.

Грубые ошибки обычно легко обнаруживаются по резкому отклонению получившихся результатов анализов от ожидаемых, иногда превышающих 100%.

Обнаружить грубые ошибки и исключить их помогает дублирование или повторное выполнение анализа.

2. Систематические ошибки — это повторяющиеся при выполнении нескольких параллельных анализов ошибки. К систематически повторяющимся ошибкам приводит прежде всего пользование неточными измерительными приборами (неправильно калиброванными измерительными сосудами, нестандартными гириями разновесов и т. д.), применение одного и того же реактива, загрязненного определяемым веществом.

Сюда же относятся так называемые «лические ошибки наблюдателя», являющиеся следствием индивидуальных особенностей работающего. Например, аналитики с ослабленным зрением обычно всегда несколько перетитровывают растворы и, если эта ошибка не компенсируется, получают завышенные или заниженные результаты определений.

Следует заметить, что систематические ошибки часто не вызывают больших отклонений в результатах параллельных анализов, и аналитики, незнакомые с теорией ошибок, считают такое схождение неопровержимым доказательством правильности выполненных анализов.

Обнаружить систематические ошибки позволяет выполнение анализа в совершенно других условиях, с другими измерительными приборами, другими реактивами и лучше — в другой лаборатории.

3. Случайные ошибки. Ошибки этого типа совершенно случайны и при многократном повторении анализа или не повторяются

совсем, или имеют разные значения, а иногда и знаки. Например, при прокаливании осадка в муфельной печи в один из тиглей упала частица огнеупора, что привело к неповторяющейся небольшой ошибке. При установке уровня раствора в бюретке на нулевое деление всегда возможна некоторая ошибка, которая в ряде параллельных определений может иметь не только разное значение, но и различный знак, так как аналитик в одних случаях может установить уровень или несколько выше или несколько ниже нулевого деления.

Влияние случайных ошибок на конечный результат ряда параллельных определений может быть сведено к минимуму путем обработки полученных результатов методами математической статистики. Этими методами имеет смысл обрабатывать только такие результаты ряда параллельных анализов, из которых грубые и случайные ошибки исключены.

§ 4. Обработка результатов ряда определений *

Выполнение всех аналитических операций и сопутствующих им измерений, как указывалось в начале главы, неминуемо сопровождается некоторыми некомпенсируемыми ошибками, поэтому конечный результат анализа будет тоже не свободен от ошибки.

Если аналитик выполнит несколько анализов одного и того же образца, то получит и несколько результатов, отличающихся друг от друга по величине, так называемый *разброс (размах) результатов*.

Разность наибольшего и наименьшего результатов (или измеренных значений) указывает на их размах, по величине которого можно судить о качестве выполнения определения. Получив ряд результатов, аналитик должен будет решить вопрос — которому из них следует отдать предпочтение и какова ошибка этого выбранного результата?

Ответ на это может дать только математическая теория ошибок, с некоторыми основами которой должен быть знаком каждый аналитик. Поэтому, не вдаваясь в сложные теоретические рассуждения, познакомимся на конкретном примере с методами, позволяющими в конечном счете определить наиболее вероятную ошибку конечного результата и его значение.

Пусть имеется несколько результатов, полученных аналитиком при выполнении нескольких параллельных анализов доломита на

* Применяемые в этом параграфе термины и обозначения рекомендованы для представления результатов анализа Комиссией по аналитической номенклатуре Отделения аналитической химии Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК) в 1969 г.

содержание в нем СаО. (Результат есть конечное измеренное значение, полученное в процессе измерений и всех вспомогательных операций и расчетов.) Конечное значение результата при статистической обработке называют *вариантой* и обозначают « x » с индексом порядкового номера: x_1 ; x_2 ; ... x_n . Например: $x_1 = 28,82\%$; $x_2 = 28,94\%$; $x_3 = 29,02\%$; $x_4 = 29,56\%$; $x_5 = 29,78\%$.

Ошибка результатов. Обозначим истинное значение определенной величины (в данном случае процентное содержание СаО) через a , полученный результат через x и его ошибку через δ , т. е. $\pm\delta = x - a$.

Несмотря на всю простоту этого выражения, нахождение точного значения a совершенно невозможно, так как из двух, необходимых для этого величин, нам известна только одна. Истинное значение результата a будет всегда являться недостижимым пределом, к которому можно приблизиться, но нельзя достигнуть, так как всякое измерение можно выполнить только с более или менее известной точностью, и результат его всегда будет содержать какую-то ошибку.

Учитывая это, ищут не истинное значение измеряемой величины, а только пределы, в которых оно с данной степенью вероятности должно заключаться. Нахождение этих пределов и является предметом математической статистики, основанной на законах распределения случайных ошибок.

Среднее арифметическое (\bar{x}). Все результаты анализа одного и того же образца, выполненные одним и тем же методом в одних и тех же условиях, называются *рядом* или *серией*. При математической обработке этих результатов говорят о *ряде вариантов* и обозначают, как указывалось выше, x_1 ; x_2 ; x_3 ... x_n .

Наиболее простым и достаточно рациональным способом обработки ряда вариант является нахождение их среднего арифметического. Правда, этот способ применим только к так называемым прямым измерениям, свободным от грубых и систематических ошибок, к результатам же анализов он может быть отнесен только с большими оговорками. Тем не менее в практике аналитических производственных лабораторий к этому способу обработки полученных результатов анализов прибегают очень часто.

Среднее ряда вариант равно их сумме, деленной на их число:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 \dots x_n}{n}$$

Для облегчения вычисления в тех случаях, когда варианты представляют собой многозначные числа, мало отличающиеся по величине, их разлагают на два слагаемых, из которых одно постоянно (χ): $x_1 = x_0 + \chi$ и т. д. Тогда приходится складывать и делить только вторые слагаемые, обычно содержащие один или два знака, полученное значение $\chi_{\text{ср}}$ прибавляют к x_0 .

В нашем случае анализа доломита:

x	x_0	x
$x_1 = 28,82$	29,00	-0,18
$x_2 = 28,94$	29,00	-0,06
$x_3 = 29,02$	29,00	+0,02
$x_4 = 29,56$	29,00	+0,56
$x_5 = 29,78$	29,00	+0,78
		$\Sigma x = 1,12$

отсюда

$$\bar{x} = x_0 + \frac{\Sigma x}{n} = 29,00 + \frac{1,12}{5} = 29,22$$

Отклонение * (d). Отклонением в теории ошибок называют разность между вариантой и ее средним значением:

$$d = x - \bar{x}$$

Для дальнейших расчетов потребуется найти значения \bar{x} , d^2 и Σd^2 . Обычно подсчет всех этих величин сводят в одну общую вычислительную таблицу:

	x	x_0	$x = x - x_0$	$\frac{\Sigma x}{5}$	\bar{x}	d	d^2
x_1	28,82		-0,18			-0,40	0,160
x_2	28,94		-0,06			-0,28	0,078
x_3	29,02	29,00	+0,02	$\frac{1,12}{5} = 0,22$	29,22	-0,20	0,040
x_4	29,56		+0,56			+0,34	0,116
x_5	29,78		+0,78			+0,56	0,314
						$\Sigma d = -0,02 \approx 0$	$\Sigma d^2 = 0,708$

Отклонение d обладает важным свойством: $\Sigma d = 0$, т. е. суммы всех положительных и отрицательных отклонений от среднего равны. Небольшая разница в 0,02 объясняется допущенными округлениями в вычислениях при малом значении n — числа вариантов в ряду.

Стандартное отклонение (S) или средняя квадратичная ошибка. Применяется также термин «выборочное стандартное отклонение».

* Эта величина может встретиться в литературе под названием «остаточное отклонение» и иметь обозначение $V_j = x_j - \bar{x}$.

ние». Эта величина равна квадратному корню из суммы квадратов отклонений всех вариантов ряда, деленной на число членов ряда минус 1:

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

Иногда эта формула записывается в таком виде:

$$S = \frac{1}{(n-1)} [d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2]^{1/2}$$

Стандартное отклонение среднего ($S_{\bar{x}}$). Стандартное отклонение среднего арифметического равно стандартному отклонению S , деленному на квадратный корень из числа определений в ряду:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n(n-1)}}$$

В данном примере

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{0,708}{5(5-1)}} = \sqrt{\frac{0,708}{20}} = 0,188$$

Ошибка среднего результата анализа (e_{α}). Стандартное отклонение среднего результата, хотя и характеризует его точность, но не выражает зависимости ее ни от числа вариантов в ряду, т. е. от числа параллельно выполненных определений, ни от степени вероятности того, что истинное значение определяемой величины (a) обязательно заключается в найденном интервале значений. Вообще, как уже отмечалось, определить истинное значение измеряемой величины не представляется возможным, и поэтому приходится ограничиваться только нахождением границ, в которых оно должно заключаться при данной степени вероятности этого. Чем уже границы нахождения истинного значения a , тем меньше вероятность, что оно не вышло из них, и наоборот. Поэтому для нахождения ошибки среднего значения результата умножают его стандартное отклонение на так называемый коэффициент Стьюдента или нормированных отклонений (при малом числе наблюдений) $t_{\alpha; k}$, значения которого находят в табл. 7.

Индекс α обозначает «доверительную вероятность», характеризующую надежность величины ошибки, вычисленной при взятом значении α . Обычно $t_{\alpha; k}$ берут для $\alpha = 0,95$ и реже для других значений. Второй индекс указывает число выполненных определений минус 1: $K = n - 1$. В рассматриваемом нами примере следует взять из табл. 7 значение t при $\alpha = 0,95$ и $K = 4$, т. е. 2,78.

Таблица 7. Коэффициенты нормированных отклонений (при малом числе наблюдений) $t_{\alpha; K}$

$K=n-1$	α		
	0,95	0,99	0,999
1	12,706	63,657	636,619
2	4,303	9,925	31,598
3	3,182	5,841	12,941
4	2,776	4,604	8,610
5	2,571	4,032	6,859
6	2,447	3,707	5,959
7	2,365	3,499	5,405
8	2,306	3,355	5,041

На основании этой величины определяется точность \bar{x} :

$$e_{\alpha} = \bar{x} t_{\alpha; K} = 0,188 \cdot 2,78 = 0,52$$

откуда определяется искомый результат a :

$$a = (\bar{x} \pm e_{\alpha})$$

т. е. с вероятностью в 95% можно сказать, что искомый результат нашего определения лежит в границах: $29,22 \pm 0,52$ или между $29,22 - 0,52 = 28,70\%$ и $29,22 + 0,52 = 29,74\%$.

Выраженный таким образом результат определения называют *интервальным значением определяемой величины*.

Надежность найденного результата 95% в обычной аналитической работе более чем достаточна.

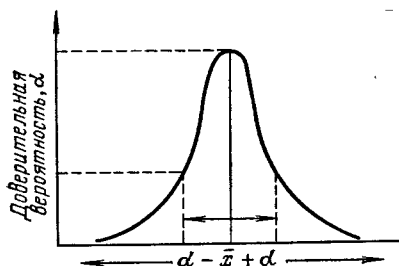


Рис. 105. Кривая нормального распределения случайных ошибок (Гаусса) (\bar{x} — среднее арифметическое ряда вариантов; d — отклонение; область более вероятного «обитания» истинного значения определяемой величины обозначена « $\leftarrow\rightarrow$ »).

Как следует из табл. 7, значение коэффициента $t_{\alpha; K}$ с увеличением числа членов в ряду уменьшается, но это уменьшение идет не равномерно и после K , равного 5—6, становится все медленнее и медленнее. Это позволяет сделать вывод, что хотя увеличение числа параллельных анализов повышает их точность, практически увеличивать его больше 5 не имеет смысла, так как это только увеличит затраты на рабочую силу и реактивы.

Вообще следует отметить, что согласно закону нормального распределения случайных ошибок Гаусса, выражающимся кривой (рис. 105), малые отклонения от среднего значения результата более вероятны, чем большие. На кривой нормального распределения случайных ошибок по оси абсцисс отложены значения: вправо $\bar{x} + d^2$, а влево $\bar{x} - d^2$, а по оси ординат доверительная вероятность каждого из значений результата. Этот график наглядно показывает, что нахождение истинного результата a внутри участка оси, отмеченного стрелкой « \leftrightarrow » более вероятно, чем вне его.

Таким образом, для получения надежного результата аналитик должен очень внимательно наблюдать за всеми явлениями, происходящими при выполнении анализа, тотчас же обнаруживая малейшие отклонения от нормального хода анализа. Для этого прежде всего необходимо очень хорошо знать свойства тех веществ, которые применяются в данном анализе, и иметь полное представление обо всех протекающих химических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

Основные справочники

1. Справочник химика. Под ред. В. П. Никольского и др. Изд. 3-е Т. IV. Л., «Химия», 1965. 920 с.
2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 3-е. М., «Химия», 1971. 454 с.

Основная периодическая литература по аналитической химии

1. Журнал аналитической химии.
2. Заводская лаборатория.
3. Реферативный журнал «Химия», рефераты по аналитической химии.

Основные учебники и учебные пособия

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии Т. II. Изд. 3-е, М., «Химия», 1970. 456 с.
2. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. Изд. 5-е, М., «Химия», 1974. 536 с.
3. Ярославцев А. А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. Изд. 3-е. М., «Высшая школа», 1973, 237 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбционный метод анализа 258, 260
Агрегации 24
Азотная кислота, определение 296
Ализариновый желтый 198
Алиquotная часть 108
Алкалоиды, определение 295
Алюминий
определение 164
фторид, анализ 262
Аминокислоты, определение 295
Аминофенолы, определение 295
Амины, определение 295
Аммоний 284
гидроксид, кривая титрования 189
роданид 236
Амперометрическое титрование 263 сл.
Анализ
абсорбционный 258, 260
атомно-абсорбционный 260
балаис 81
быстрый 10
внутреннего электролиза метод 250, 252
вычисление результатов в гравиметрическом анализе 13 сл., 36 сл., 94 сл.
— — в титриметрическом анализе 94 сл., 115 сл.
газовый 10
гравиметрический см. Гравиметрический анализ
дневник 40
инструментальные методы 248 сл.
количественный 9
колориметрический 270
комплексобразования метод 94
кондуктометрический 249, 253
люминесцентный 258
масс-спектрометрический 249
общий 10
объемный см. Титриметрический анализ
ошибки см. Ошибки

Анализ
по спектрам комбинационного рассеяния света 258
подготовка 64 сл.
полярографический 250, 255
потенциометрический 249, 254
протокол 40
радиометрические методы 249
спектральный 249, 258 сл.
специальный 10
технический 10
титриметрический см. Титриметрический анализ
точность расчетов 38
физико-химические методы 9, 248 сл.
физические методы 9, 248
флуоресцентный 258
химические методы 9
химических соединений определенных 65
— — неопределенных 65
хроматографические методы 249, 261 сл.
экспрессный 10
электрогравиметрический 249 сл.
электрохимические методы 249 сл., 253
эмиссионный 258 сл.
Аналитические множители 37, 115
Ангидриды, определение 295
Анилин, определение 163
Аргентометрия 229 сл.
Арсениты
окисление 145
определение 154, 161
Атомно-абсорбционная спектроскопия 260
Ацетат-ионы, буферное действие 187
Ацетоний 284

Баланс анализа 81
Баня воздушная 21

- Бария хлорид
определение бария 67 сл.
— воды 65 сл.
— хлора 78 сл.
- Бензола производные, определение 163
- Бикарбонаты
определение 216 сл.
— в смеси с карбонатами 224 сл.
- Бромат, определение 157
- Бромат-бромидный метод 163 сл.
- Броматометрия 161 сл.
- Бромиды, определение 235
- Бромометрия 163 сл.
- Бугера* — *Ламберта* — *Бера* закон 271
- Бюксы 19, 67
- Бюретки 93, 103
автоматические 104
калибрование 111
мытьё 106
проверка 112
- Вероятность доверительная 309
- Вес 11
- Весовая комната 57
- Весовая форма 12
- Весы 40 сл.
аналитические 9, 11, 41 сл.
— неравноплечие 52
— установка 56 сл.
— устойчивость показаний 50
— уход 57
- демпферные АДВ-200 49 сл.
- одночашечные 53
- рычажные 41
- техно-химические 41
- типы 40
- торзионные 41
- точка нулевая 58
— равновесия 61
- чувствительность 51, 63
- Вещества
абсолютно-сухие 81
- воздушно-сухие 82
- рабочие 93
- Взвешивание 42, 58 сл.
правила 63
при помощи гирь 60
— — рейтера 60 сл.
способы 52 сл.
- Влага 82
- Вместимость, определение 97
- Внутрикомплексные соли 241
- Вода
ионное произведение 168

- Вода
определение в хлориде бария 65 сл.
— жесткости 246
- Водородный показатель 168
- Волна полярографическая 255, 257
- Вольтамперная кривая 256 сл.
- Восстановители, определение 153, 155
- Высоочастотное титрование 266
- Вычисления
в гравиметрическом анализе 13 сл., 36 сл.
в титриметрическом анализе 94 сл., 115 сл.
техника 38 сл.
- Гальванический элемент 252
- Гаусса* кривая 310 сл.
- Гидроксоний 284
- Гидролиз 173 сл.
- Гири 40, 54 сл.
- Гравиметрический анализ 9, 11 сл., 93
аналитические множители 37
вычисление результатов 13 сл., 36 сл.
навеска 11, 16 сл.
осадки см. Осадки
осаждение см. Осаждение
ошибки 13, 16 сл.
типы определений 11 сл., 17 сл.
точность 14
- Гуча* тигли 29
- Декантация 29 сл., 72 сл., 84
- Джонса* редуктор 140
- Дифениламин 160
- Диффузионный ток 256
- Дихлорфлуоресцеин 235
- Дневник анализа 40
- Дублирования метод 272
- Единицы системы СИ 96
- Едкий натр
определение в каустической соде 211 сл.
— в присутствии карбоната натрия 220 сл.
- Железо
двухвалентное, определение в закисных соединениях 136
— — в сульфатах 137
— — перманганатометрическое 136 сл.
— — хроматометрическое 161 сл.

Железо

- двухвалентное и трехвалентное, определение общего содержания 140
- определение, гравиметрическое 82 сл.
- роданид 236
- трехвалентное, определение в окисных соединениях 138 сл.
- — методом дублирования 279
- Журнал лабораторный 39 сл., 77, 132

Зажимы для бюреток 103

Закон(ы)

- Бугера — Ламберта — Бера 271
- постоянства состава 9
- эквивалентов 9, 95

Известь белильная, определение «активного» хлора 156

Измерительные сосуды 93, 98 сл.

Индикаторы

- адсорбционные 234
- броматометрии 162
- выбор 198
- интервал перехода 195 сл.
- иодометрии 146
- комплексометрии 242
- константа диссоциации 195
- концентрация, расчет 231
- нейтрализации 192
- редокс 160
- роданометрии 236
- смешанные 202
- теория ионная 193
- хромофорная 194
- характеристика 198, 202
- хроматометрии 160

Инструментальные методы 248 сл.

Иод

- возгонка 147 сл.
- рабочий раствор 146 сл.

Иодаты 165

Иодиды 235

Иодометрия 144 сл.

Ионная теория 193

Ионы, концентрирование 262

Калибрование мерной посуды 108 сл.

Калий

- бихромат 159
- бромат 161
- бромат-бромид 163
- иодат 165

Калий

- перманганат см. Перманганат калия

Кальция карбонат, определение кальция 85 сл.

Карбонаты

- определение 218 сл.
- в смеси с бикарбонатом 224
- — — с щелочью 220 сл.

Кислотный хром темно-синий 243

Кислоты

- в неводных растворах 285 сл.
- значение рН в водных растворах 169
- многоосновные 191
- одноосновные 190
- определение в неводных растворах 295

- в растворах солей 262

- оксидиметрическое 165

- рабочие растворы 203 сл.

- титр, установка 205 сл.

Коагулянты 25

Колбы мерные 93, 98 сл.

- калибрование 109

- проверка 111

Колориметрический анализ 270

Колориметрическое титрование 272, 279

Колориметрия 260

Колориметры 275

Комплексон III 241

Комплексометрия 240 сл.

Комплексоны 241 сл.

Комплексообразование 94

Кондуктометрический анализ 249, 253

Кондуктометрическое титрование 264 сл.

Коэффициент

- нормированных отклонений 310

- поправок 117

- Стьюдента 309

Кривые

- вольтамперные 256 сл.

- нормированного распределения случайных ошибок 310

- полярографические 256 сл.

- поправок 112

- титрования амперометрического 268

- в методе нейтрализации 180 сл.

- кислот многоосновных 191

- — одноосновных 190

- кислоты сильной сильным основанием 181

- — слабой сильным основанием 185

Кривые

- титрования кондуктометрического 265 сл.
- осования слабого сильной кислотой 189
- потенциметрического 268
- смесей кислот 296

Криолит, определение фтора 262

Лакмус 198**Линии**

- гомологической пары 259
- нейтральности 180
- эквивалентности 180

Литр 96

Логарифмы двухзначные 170

Люминесцентный анализ 258

Магний

- определение 245
- в солях 88 сл.

Макроанализ 10

Марганца двуокись, определение в пиролюзите 142

Масса 11

- запись 62
- постоянная 36

Масс-спектрометрический метод 249

Медь, определение 158

Менделеева способ взвешивания 53

Мензурки 105

Метилловый красный 198, 202

Метилловый оранжевый 198, 202

Метр 96

Микроанализ 10

Микровесы 41

Микропипетки 100

Микрофотометры 260

Мора способ 231

Мурексид 243

Мышьяк, определение 161 сл.

Навеска 11, 16 сл.

взятие 19 сл.

перенесение 20

растворение 21 сл., 71, 83

расчет 16

Натрий

бикарбонат, определение 216

бикарбонат и карбонат, определение при совместном присутствии 224 сл.

карбонат 208

— определение 218

Натрий

карбонат и едкий натр, определение при совместном присутствии 220 сл.

оксалат 209

тетраборат 205

тиосульфат 149 сл.

хлорид 233

Неводные растворы 283 сл.

Нейтрализации метод 94, 167 сл.

в неводных растворах 284

индикаторы 192 сл.

кривые 180 сл.

титрование 167, 199 сл.

установление точки эквивалентности 167 сл.

Нейтральности линии 180

Нейтральный красный 198

Нефелометрия 258, 260

Нитросоединения, определение 295

Нормальность 115

Нутч-фильтр 79

Образцы стандартные 301

Объем (ы)

измерение 96 сл.

— ошибки 98

компенсация погрешностей 301

номинальный 98

обозначенный 98

Окисление — восстановление, методы 94, 118 сл.

Окислители, определение

иодометрическое 156

перманганатометрическое 141 сл.

Оксалат

определение 134

приготовление раствора 123 сл.

Оксидиметрия 94, 118 сл.

Окси 164

Оксихинолин 164

Определения, результаты

ошибка 306

разброс 306 сл.

Опыт холостой 304

Ориентация молекул 24

Осадители 23

Осадки

аморфные 26, 28

взвешивание 76

высушивание 32, 76

загрязнения 24, 26

кристаллические 25 сл.

образование 25

отделение от раствора 28 сл.

— от фильтра 31, 34, 90

- Осадки
охлаждение 76
прокаливание 31, 34, 76
промывание 31, 35, 75, 80
растворимость 24, 229
созревание 27 сл., 72
- Осаждаемая форма 17
- Осаждение 22 сл., 94
в гравиметрическом анализе 22 сл.
в титриметрическом анализе 228 сл.
методы, классификация 228
обратимость 24
проверка на полноту 28, 72
условия 24 сл.
- Освоения
в неводных растворах 285 сл., 295
значение рН в водных растворах
169, 171, 177 сл.
определение 209 сл., 294
- Отклонения 308 сл.
- Ошибка (и)
абсолютные 16
аналитических определений 298 сл.
в гравиметрическом анализе 13, 16
в титриметрическом анализе 98,
301
выражение числовое 299
грубые 305
знак 298
классификация 305 сл.
надежность 309
относительные 16
поправка 298
результатов 282, 307, 309
систематические 305
случайные 305, 310
средняя квадратичная 308
теория 308
- Перманганат калия
окислительные свойства 119
раствор, приготовление 119 сл.
— установка титра 123 сл.
- Перманганатометрия 119 сл.
- Печи электрические 32 сл.
- Пипетки 93, 100 сл.
мытьё 107
приспособление для закрывания
102
проверка 111
- Пиридиний 284
- Пирролюзит, определение двуокиси
марганца 142
- Плавленый шпат, определение фто-
ра 262
- Плотность оптическая 271
- Погрешность 298 сл.
компенсации 300 сл.
- Полумикрометоды 10
- Полярнографический
метод 250, 255
фои 257
- Полярнографическое титрование 268
- Полярнография амальгамная 255
- Посуда
мерная, калибрование 108 сл.
— мытьё 106 сл.
— проверка 111
химическая 111
— выбор 68
— очистка 69 сл.
- Потенциал (ы)
окислительно-восстановительные
118
полувольты 257
разложение 251, 255
- Потенциометрический анализ 249, 254
- Потенциометрическое титрование
267 сл.
- Потери при прокаливании 31
- Предельный ток 256
- Проба средняя 14 сл.
- Прокаливание
до постоянной массы 36
осадка 31, 34, 90
тигля 34
- Промывание осадков 31, 75
- Промывная жидкость 31
- рН
гидролизующихся солей 173 сл.
кислот и оснований в присутствии
их солей 177 сл.
— — — сильных 169 сл.
— — — слабых 171 сл.
определение 197 сл.
формулы для вычисления 179
- рОН, формулы для вычисления 179
- Радиометрические методы анализа
249
- Развес 54 сл.
- Растворимость осадков 24, 229
- Растворители неводные 286 сл.
- Растворы
измерение объемов 96 сл.
концентрации 95, 114 сл.
неводные 283 сл.
рабочие 93, 120
стандартные 93
титрование 93
- Расчеты 13, 36 сл., 94
- Редокс-индикаторы 160

Редуктор Джонса 140
 Рейтер 42, 44, 56
 Роданометрия 236 сл.

Светопоглощение растворов 271

Серебро

нитрат, рабочий раствор 232 сл.
 определение 240
 сбор отходов 233

Серии стандартные, метод 272

Серная кислота

приготовление растворов 203 сл.
 техническая, определение 215

Сероводород

окисление 145
 определение 155

Сжигание фильтра 32, 34, 90

Система единиц СИ 96

Скачок титрования 184

«Собачка» 19

Сода каустическая, определение ед-кого натра 211 сл.

Соли

в неводных растворах 285 сл., 292
 гидролиз, значение рН 173 сл.

Соляная кислота, кривая титрования 181 сл.

Спектральные методы анализа 249, 258 сл.

Спектрографы 259

Спектрофотометрический анализ 260

Спектрофотометрическое титрование 270

Спектрофотометры 260, 278

Спектры 259

Среднее арифметическое 307 сл.

Стандарт внутренний 259

Стекло часовое 19

Стилометры 259

Стилоскопы 259

Стьюдента коэффициент 309

Сульфиды, определение 155

Сульфиты

окисление 145
 определение 155

Сурьма, определение 162

Таутомерия 194

Теорин

индикаторов 193 сл.
 ошибок 308

Тетрабромфлуоресцеин 235

Тигли

Гуча 29

Тигли

кварцевые 32
 платиновые 32 сл.
 прокаливание 34
 фарфоровые 32 сл.
 фильтровальные 29, 79

Тиосульфаты

окисление 144
 определение 153 сл.
 рабочие растворы 149 сл.

Титан

определение 281
 соли 165

Титанометрия 166

Титр

вычисление 129 сл.
 по определяемому веществу 114
 по рабочему веществу 114
 по стандартным образцам 302
 установка 123 сл.

Титриметрический анализ 92 сл.

вычисление результатов 94 сл., 115 сл.

классификация 94

метод осаждения 228 сл.

ошибки 98, 301

точность 94

требования к реакциям 92 сл.

Титрование 93

амперометрическое 268 сл.

в неводных растворах 290 сл.

— — — дифференцированное 293

высокочастотное 266

кислотами 189 сл., 201

колориметрическое 272, 279

комплексометрическое 242 сл.

кондуктометрическое 264 сл.

кривые, построение 180 сл.

— сравнение 190 сл.

методом замещения 150

обратное 141, 149

основаниями 181 сл., 200

по остатку 141

полярографическое 268

потенциометрическое 267 сл.

скачок 184

со светофильтрами 201

со «свидетелем» 201

спектрофотометрическое 270

техника 131

фототурбидиметрическое 270

Точка эквивалентности см. Эквивалентности точка

Точность

измерения 14, 94, 124

определения 310

расчетов 38

Трилон Б 241
 Тропеолин 00 198
 Турбидиметрия 258, 260

Уксусная кислота
 кривая титрования 185 сл.
 определение 296

Ультрамикрометоды 10
 Уравнивания метод 273

Факторы
 в гравиметрическом анализе 37
 в титриметрическом анализе 115

Фенол
 определение бромометрическое 163
 — в неводных растворах 295 сл.

Фенолфталеин 194, 198, 202

Физико-химические методы 9, 248 сл.

Физические методы 9, 248

Фиксанал 213 сл.

Фильтрование 30, 72, 80 сл.

Фильтры
 беззольные 28 сл., 80
 плотность 29
 свертывание 34 сл.
 сжигание 32, 34, 90
 стеклянные пористые 79

Флуоресцеин 235

Флуоресцентный анализ 258

Фольгарда метод 236 сл.

Фон полярографический 257

Фосфорная кислота, кривая титрования 191

Фотоколориметрические методы
 270 сл.

Фотоколориметрия 270 сл.

Фотоколориметры 260, 271 сл.

Фотометрический анализ 260

Фотометрия пламени 258

Фотометры 276

Фототурбидиметрическое титрование
 270

Фотоэлементы 277

Фтор, определение 262

Хлор
 «активный», определение 156
 определение аргентометрическое
 235
 — в хлориде бария 78 сл.

Хлорангидриды, определение 295

Хлориды, определение 237 сл.

Холостой опыт 304

Хроматографические методы анализа
 249, 261 сл.

Хроматография 263

Хромометрия 159 сл.

Хромовая смесь 70
 Хромофоры 194

Цериметрия 165

Цилиндры измерительные 105

Цинк, определение 246

Шафы сушильные 32 сл.

Шпат плавиковый, определение фтора
 262

Щавелевая кислота
 анализ 135 сл.
 раствор 213

Щелочи
 определение 209 сл.
 растворы 212
 — установка титра 215

ЭДТА 241

ЭДТУ 241

Эквивалентности линии 180

Эквивалентности точка 92
 определение амперометрическое
 268
 — кондуктометрическое 254
 — методом нейтрализации 167
 — — осаждения 230
 — потенциометрическое 267
 — способом Мора 231
 — — просветления 230
 — — равного помутнения 230
 — физико-химическими методами
 264 сл.
 — хроматометрическое 160

Эксикаторы 35, 67

Электрогравиметрический анализ
 249 сл.

Электроды 251
 индикаторный 254
 каломельный 254
 капельный, ртутный 257
 сравнения 254

Электролиз 250
 внутренний 250, 252

Электролиты
 значения $[H^+]$ и $[OH^-]$ в водных
 растворах 168
 определение концентрации 261

Электрохимические методы анализа
 249 сл., 253

Эмиссионный анализ 258 сл.

Эозин 235

Эриохром черный Т 243

Этилендиаминтетрауксусная кислота
 241

Ядовитые жидкости, отбор 102

**АНАТОЛИЙ ПАВЛОВИЧ КРЕШНОВ,
АНАТОЛИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ЯРОСЛАВЦЕВ**

**КУРС
АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ.**

**Книга вторая.
Количественный анализ**

**Редактор Л. Н. Овсянникова
Технический редактор А. С. Кочетова
Художник А. Я. Михайлов
Корректоры Р. А. Шкиперова, Л. А. Волкова**

Т. 05575. Сдано в наб. 19/IX 1974 г. Подп. в печ. 21/III 1975 г.
Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 20
Уч.-изд. л. 20,17. Тираж 50000 экз. Заказ 335. Изд. № 715.
Цена 77 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 13.

**Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли,
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29**