

547
P-6

11

3205

09

5205

2005

17

у

543
T-18

Проф. М. ТАНАНАЄВ

КУРС ОБ'ЄМНОЇ АНАЛІЗИ

ДЛЯ ТЕХНІКУМІВ ТА ВИШІВ

Наукметодсектор НКО дозволив до вжитку як
підручник для хемічних вишів та втишів

3205
59
с/а

БІБЛІОТЕКА
Грунтознавства

✓

перевірено
1966 г.



○

ДВОУ * ТЕХНІЧНЕ ВИДАВНИЦТВО
ХАРКІВ 1932 КИЇВ



ДРУКАРНЯ
1987

З М І С Т

Переднє слово до першого російського видання	8
Переднє слово до другого російського видання	9
Вступ	11

Розділ I

Вимірювання об'ємів і зберігання розчинів

1. Вимірний посуд	13
2. Калібрування та вивіряння вимірчого посуду	21
3. Посуд зберігати розчини	27

Розділ II

Готування титрованих розчинів

4. Відомості про грам-еквівалент	28
5. Про титр та титровані розчини	31
6. Про вихідні речовини. Титри виготовлений і визначений	35
7. Виготовлення, визначення та характеристика робітних титрованих розчинів	36
8. Зв'язок між нормальними та молярними розчинами	39
9. Сучинник переходу	40
10. Загальна формула знаходити сучинника нормальности	41
11. Об'ємноаналітичні обчислення	42
12. Визначення відсоткового вмісту за бюретою	49

Розділ III

Методи об'ємної аналізи

13. Класифікація метод об'ємної аналізи	50
14. Правило зайвин	52
15. Правило заміщення	57
16. Одність метод об'ємної аналізи	59
17. Методологія об'ємної аналізи	61
18. Одність вихідних речовин	63
19. Відомості про індикатори	65
20. Відсоткові помилки під час об'ємноаналітичних визначень	65

Розділ IV

Метода насичення

21. Загальні відомості. Наука про індикатори з погляду йонної теорії	67
--	----

Енергійні індикатори

1. Енергійні кислоти	72
2. Енергійні основи	73
3. Малоенергійні кислоти	73
4. Малоенергійні основи	74

Малоенергійні індикатори

1. Енергійні кислоти	74
2. Енергійні основи	74
3. Малоенергійні кислоти	75
4. Малоенергійні основи	75
22. Хромофорна теорія індикаторів	77
23. Теорія титрування з погляду Рн-числа	79
1. Обсяг переходу індикаторів	79
2. Показник титрування індикатора	81
3. Визначення помилок титрування	81
4. Титрування многоосновних кислот	86
24. Індикатори	88
25. Вплив різних обставин на покази індикаторів	91

Розділ V

Питання, розв'язувані за допомогою теорії індикаторів

26. Кількість додаваного індикатора	92
27. Порядок титрування	98
28. Сліпа спроба; свідки	94
29. Типи завдань	55

Розділ VI

Об'ємноаналітичні завдання

§ 30. Визначення титру робітних розчинів. Вихідні речовини методи насичення	97
1. Безіндикаторні способи визначення титру	98
2. Вихідні речовини, як спосіб визначення титру робітних розчинів	99
§ 31. Розв'язання завдань. Перший тип завдань: комбінація енергійних кислот і енергійних лугів	110

Безпосереднє титрування

1. Визначення лугів	110
2. " соди за Вардером	112
3. " соди та бікарбонату, коли йони є в купі, за Вардером	113
4. " СаО в паленому вигляді	113
5. " кислот	114
6. " гідроксиламініхлориду	116
§ 32. Правило зайвин і правило заміщення	117
Титрування кислотою	117
лугом	120
§ 33. Другий тип завдань: комбінація енергійних кислот і малоенергійних основ	124
Визначення амоніяку	124
амонійних солей	125
§ 34. Третій тип завдань: комбінація малоенергійних кислот і енергійних лугів	126
§ 35. Завдання мішаного типу	128
Визначення енергійних лугів у сумішці з їхніми солями малоенергійних кислот	129
Визначення їдкого лугу та алькалійного карбонату, коли вони є вкупі, за Вінклером	129
Визначення їдкого лугу та алькалійного карбонату, коли вони є вкупі, за Вардером	131
Визначення енергійних кислот у сумішці з їхніми солями малоенергійних основ	131

Додатки

Визначення твердості води	133
" соди в бікарбонаті	133
" сірки в вугіллі	135
" лугів у склі	135
" SiO ₂ в склі	137
Як ставити слігу спробу	139
Визначення глюкози за Ганджієвим	141

Визначення лужних металів у силікатах (вапнякова метода)	142
Дослідження енергії індикаторів, кислот та лугів	142

Розділ VII

Методи, основані на процесах оксидації та редукції

§ 36. Теорія оксидаційних процесів	145
37. Йодометрія. Загальні відомості	151
38. Індикатори	153

Об'ємноаналітичні визначення

§ 39. Визначення титру робітних розчинів	154
" " тіосульфату	154
" " йодного розчину	162
§ 40. Перший тип завдань: $2\text{HJ} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$	164

I. Безпосереднє титрування

Визначення вільного йоду	164
------------------------------------	-----

II. Правило заміщення

1. Йодометричне визначення кислот	165
2. Перехід від методи насичення до йодометрії	167
3. Перехід від йодометрії до методи насичення	168
4. Визначення Вг у бромовій воді	168
5. " " оливо IV-оксиду	169
6. " " соли тривалентного заліза	170
7. " " розчинних хроматів	171
8. " " хлорового вапна ($\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_2)$)	172
9. " " сульфатів за Андрусом	173
10. " " манган IV-двооксиду (MnO_2)	174

III. Правило зайвин

1. Завдання, основані на йодометричному визначенні оксидатора	176
Визначення $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	176
" K_2SO_4 за Шольцом	176
2. Завдання, основані на йодометричному визначенні кислот	177
§ 41. Другий тип завдань: $\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ} + \text{O}_2$	178
1. Визначення арсенітної кислоти (As_2O_3)	179
2. " " соли двовалентного заліза	180
3. " " KCN	181
4. " " спорошкованого цинку за Топфом	181
5. " " нітритів (солей нітритної кислоти) за Фольгардом	182
6. " " гіпохлоритів (солей гіпохлоритної кислоти) за Пено	182
7. " " розчинних роданидів (сульфоціанатів)	182
8. " " формальдегіду за Роміjn'ом	183
9. " " дводневого сульфїду	184
10. " " цини	184
11. " " соли тривалентного заліза	184

Додатки

Визначення SO_2 у воді за Брунсом	185
" S у вугіллі	186
3. " " глюкози за Шурлем	186

Розділ VIII

Перманганометрія (оксидиметрія)

§ 42. Загальні відомості	187
43. Індикатори	188

Об'ємноаналітичні визначення

§	44. Визначення титру робітних розчинів	188
	45. Перехід від перманганатометрії до методу насичення	196
	46. Перехід від перманганатометрії до йодометрії	197
	47. Розв'язання завдань. Перший тип завдань: $2 \text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + 5 \text{O}$	198

Безпосереднє титрування

1.	Визначення заліза за Маргерітом	198
2.	" оксалатної кислоти та її солей	202
3.	" пероксидатної кислоти	202
4.	" розчинних роданідів	202
	Правило заміщення	203
	Визначення оксидаторів, відновлених попереду у нижчий ступінь оксидації	203

Застосування течних амальгам як оксидаторів

1.	Загальні положення	207
2.	Виготовлення течних амальгам	207
	Визначення вольфраму	210
"	" молібдену	210
"	" ванадію	211
"	" заліза	211
"	" титану	211
"	" урану	211
"	" цини	211
"	" міді	212
"	" хрому	212

Диференціальне титрування

Визначення V та Fe		212
"	" Mo та Fe	213
"	" Cr та Fe	213
"	" Pі та Fe	214

Селективне титрування

Визначення V та Cr		214
"	" фосфатної кислоти	214

Правило зайвиз

Визначення MnO_2		215
"	" хлоратів (хлоратної кислоти)	215
"	" CaCO_3	217
"	" CaCO_3 та MgCO_3 (з різниці) у вапняках і дольомітах	218
"	" нітритної кислоти та її солей	219
"	" нітратів за Пелюзом та Фрезеніюсом	220
"	" цинку	221
"	" ZnCl_2	222
§ 48.	Другий тип завдань $2 \text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{O}$	222
1.	" Визначення мангану за Фольгард-Вольфом	222
2.	" " манганату за Райніцером та Конратом	224
3.	" " а) муравиного альдегиду і б) муравинної кислоти	224

Додатки

1.	Визначення оксидности води за Кубелем	225
2.	" " глюкози за Бертраном	226

Розділ IX

Метода осаджування

§ 49.	Загальні відомості	227
§ 50.	Індикатори	228

Об'ємноаналітичні визначення

51.	Визначення титру робітних розчинів	229
1.	Визначення титру AgNO_3	229
2.	" " NaCl за Мором	230
3.	" " AgNO_3 за Мором у кислому середовищі	231
4.	" " AmCNS за Фольгардом	231
5.	" " KCNS за бораксом	232
6.	" " KCNS за живе срібло II-оксидом	232
7.	" " AgNO_3 та AmCNS за $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	232
52.	Перехід від методи насичення до методи осаджування	233
53.	" " " осаджування до йодометрії	233
54.	" " " " перманганометрії	233
55.	Розв'язання завдань. Індикаторні способи	233
	Безпосереднє титрування	233
1.	Визначення розчинних сріблових солей	233
2.	" срібла в стопі за Фольгардом	234
	Правило зайвин	234
	заміщення	235
1.	Визначення K_2SO_4 за Вайтом	235
2.	" за Фреріксом	236
56.	Безіндикаторні способи	236
1.	Визначення срібла в стопі за Гей-Люссаком	236
2.	" ціянідів за Лібіхом	236

Додатки

1.	Визначення хлору в воді	237
2.	" фосфатної кислоти за Пінкусом	238
3.	" глюкози за Фольгардом	239

Розділ X

Хромометрія

57.	Загальні відомості	240
58.	Вихідні речовини хромометрії	241
59.	Індикатори	241

Об'ємноаналітичні визначення

60.	Визначення титру робітних розчинів	242
61.	Розв'язання завдань	243
	Безпосереднє титрування	243
1.	Визначення заліза в залізному дроті	243
2.	" $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	243
	Правило зайвин	243
1.	Визначення KNO_3	243
2.	" сульфатів	243
	Правило заміщення	244

Застосування течних амальгам, як відновників у хромометрії

1.	Визначення солей тривалентного заліза	244
2.	" титану	244
3.	" Хроматних солей	244
4.	" суміші хроматних солей та солей тривалентного заліза	244
5.	" сполук чотиривалентної цини; двовалентної міді та тривалентного хрому	244
6.	" заліза III-ціянідів	244
7.	" урану	245
8.	" фосфотної кислоти	245

Додатки

Таблиці	248
Абетковий показник	254

ПЕРЕДНЄ СЛОВО ДО ПЕРШОГО РОСІЙСЬКОГО ВИДАННЯ

Цей курс об'ємної аналізи являє собою наслідки того досвіду, що я його набрався, провадячи навчання з об'ємної аналізи в лабораторії Київського політехнічного інституту. Укладаючи цей курс, я віддавав особливу увагу „переходам“ між окремими методами, цебто тим реакціям, що ними кожную методу об'ємної аналізи можна зв'язати з усіма іншими методами. На мою думку, практично вивчаючи переходи, кожний, хто вчиться, має усвідомити собі ідею одности метод об'ємної аналізи. Тільки засвоївши її, кожний, хто вчиться, може свідомо засвоїти об'ємну аналізу в цілому. Ось через що одність метод становить ту основну точку зору, що їй до певної міри підпорядковано виклад курсу і що їй дано остаточне визначення в останньому параграфі книги.

Разом із цим я дбав про те, щоб дати теоретичне тлумачення тих практичних засобів, що їх треба застосовувати, визначаючи титри й розв'язуючи завдання. Крім того, я намагався не відокремлювати техніки визначення від теоретичних основ, а надати цим основам характеру механізму, що керував би цілим ходом практичних визначень. Перейнятися теоретичними основами всіх практичних засобів конче треба, щоб виробити в собі ініціативу й свідомо ставитися до справи, бо без цього навряд чи може бути хороший аналітик. Тільки намагаючись дійти цієї мети, я докладно викладаю теорію індикаторів,— саме те, в чому,— а це знати з досвіду,— ті, що працюють, почувають себе найбезпораднішими.

Щоб дійти тої самої мети, віддано особливу увагу тому, щоб навчити складати рівняння. Досвід доводить, що учні аналітики пишуть рівняння здебільшого на пам'ять, не помічаючи одноманітності всіх рівнянь реакції, що їх вивчає яканебудь метода. Щоб виявити цю одноманітність, рівняння подано не готові, а в процесі складання їх, щоразу в зв'язку з основним рівнянням методи. Завдяки цьому той, хто працює, звикає виводити рівняння за одноманітним пляном, виходячи з основного рівняння методи, а матеріал, потрібний, щоб його запам'ятати, подано мінімальний.

Чимало уваги віддано клясифікації й тому, як визначати типи завдань кожної методи, бо тоді легше стає свідомо засвоїти методу в цілому. У цьому розумінні особливо змінено виклад методи насичення. Загально-вживаний поділ на алькаліметрію та ацидиметрію, на мою думку, є надто випадковий: з одного боку, зовсім різні визначення хлоридної й тартратної кислот (або натрій-гідроксиду й амоніяку) містяться в одній групі;

з другого боку, однакові з усіх боків визначення натрій-гідроксиду та хлоридної кислоти вміщено в різних групах.

У цьому курсі визначення типів завдань подано в зв'язку з основними засадами теорії індикаторів і з її погляду розглянуто взагалі всю методу насичення.

В якій мірі мета, що я нею завдався, має рацію та в якій мірі її здійснено в цьому курсі, покладаю на суд авторитетних критиків. Крім цього, повинен зазначити, що мені найцінніша думка тих, для кого складено цей курс, а саме думка студентів. Тим то всілякі зауваження, що я їх матиму від них, прийму з найшильнішою увагою та вдячністю.

Автор

Київ, Політехнічний інститут

ПЕРЕДНЄ СЛОВО ДО ДРУГОГО РОСІЙСЬКОГО ВИДАННЯ

У другому виданні книга містить чималі додатки й зміни.

Найперше звернено увагу на те, щоб розробити емпіричні узагальнення, що містять у собі якнайбільше число об'ємноаналітичних фактів і підказують, як самотужки розробляти об'ємноаналітичні способи розв'язування бодай простіших питань, що їх висуває аналітична критика.

Не можна допомогти лябораторному або виробничому хемікові, подавши тільки сухий перелік хоч би й дуже великого числа об'ємноаналітичних прикладів.

Хоч їх дуже багато, але вони не можуть охопити всієї різноманітності випадків, що трапляються в об'ємноаналітичній практиці.

Тільки методологічний підхід до виучуваних фактів дає матеріал і для того, щоб свідомо засвоювати вже розроблені способи, і для того, щоб самотужки розробляти цікаві або практично важливі питання.

Для цього той, хто працює, від самого початку повинен не тільки свідомо розуміти розв'язання завдання, але й почувати саму будову об'ємноаналітичного способу, непомітно беручи участь у розв'язанні завдання, розробляючи самий спосіб.

Ось через що в розв'язанні завдань дається по можливості типові розв'язання й подається в багатьох випадках матеріал для того, щоб самостійно розв'язувати завдання того самого типу.

У наслідок об'ємноаналітичного вивчення має викуватися узагальнене мислення.

Тільки узагальнено думаючи, хемік-виробничник може найбільше задовольняти вимоги контролю виробництва, знаходити та реалізувати для потреб виробництва важливіші виробничі моменти.

Спостереження показало, що багатьох питань не ставлять на розв'язання зовсім не через те, що нема потреби їх розв'язувати, а через те, що не сподіваються віднайти можливих способів їх розв'язувати або навіть не стає засобів виявити саме існування таких питань.

Висловленими міркуваннями пояснюється методологічний характер висказу книги, що найбільше позначилося в параграфах про правило

зайвин, правило заміщення та методологію об'ємної аналізи¹. Виклад матеріалу, що стосується до розв'язання окремих завдань, підпорядковано також загальним засадам, розробленим у згаданих параграфах.

Проте, узагальнене мислення не можна вважати за закінчене, якщо не взято на увагу дуже важливий момент об'ємноаналітичної практики,— обрахунки. Часто-густо в різних розділах об'ємної аналізи на окремі випадки дається різні способи обрахунку. Практично важливі способи титрування з зайвини з погляду обрахунку дуже складні, надто тоді, коли один з компонентів титрування міняє величину свого грам-еквівалента. Іноді тільки самі складні обрахунки знеохочують хеміка самостійно розв'язувати об'ємноаналітичні питання.

Ту увагу, що дається в книзі виводів найзагальніших формул обрахунку й поясненню їх багатьома прикладами, тільки й можна пояснити тим, що я намагався спростити обрахунки, узагальнюючи їх, і зробити того, хто працює, незалежним від окремих випадків. Багато уваги віддано описові вихідних речовин різних метод об'ємної аналізи. Спостереження показало, що звичка до одної вихідної речовини творить шкідливий догматизм, боязкість і іноді навіть охоче ставлення до інших вихідних речовин, до інших метод роботи. Проте, різноманітність обставин, що серед них доводиться працювати хемікові, зобов'язує його виявляти велику еластичність, коли він вибирає вихідну речовину, відповідно до обставин.

Нагромадження чималого числа визначень, де за робітні розчини правили хромати, спонукало автора додати в кінці книги опис хромометрії окремим розділом.

Щодо нових прикладів, то їх додано в книзі стільки, скільки треба було їх подати відповідно до навчального плану хемічного факультету К. П. І.

Студентам: Я. А. Фіялькову, що правив коректуру, і І. В. Тананаєву, що склав показника, користаючи з нагоди, складаю щире подяку.

М. Тананаєв.

Київ, Політехнічний інститут.
1924 р., червень.

ПЕРЕДНЄ СЛОВО ДО ТРЕТЬОГО РОСІЙСЬКОГО ВИДАННЯ

До третього видання додано два параграфи — теорія титрування з погляду P_n -числа та застосування рідких амальгам.

Подано праці катедри аналітичної хемії за завданнями виробництва (головне „Хемвугілля“).

Додано параграф про одність вихідних речовин. Зроблено крок до дальшого опрощення обчислень.

М. Тананаєв.

Київ, вересень 1930 р.

¹ Як ці, так і кілька інших параграфів узято з курсів аналітичної хемії, що я їх викладав студентам хемічного факультету К. П. І.

В с т у п

Об'ємна аналіза ставить собі завдання визначати, скільки відсотків складових частин є в досліджуваній речовині.

Як знати, вагова аналіза має ту саму мету.

Проте, розв'язують те саме завдання, об'ємна та вагова аналізи різними засобами. Вагова аналіза, визначаючи відсоток якоїнебудь складової частини, переводить її в осад за допомогою відповідного реактиву, взятого надміру. Приміром, визначаючи, скільки відсотків HCl є в якомунебудь розчині ваговою аналізою, переводять йони хлору в осад, додаючи до розчину сріблонітрату надміру, тобто стільки, щоб не було жодного сумніву, що всі йони хлору осіли.

В об'ємній аналізі, щоб визначити HCl, витрачають сріблонітрату саме стільки, скільки відповідає кількості HCl у розчині.

Свої висновки щодо HCl у розчині вагова аналіза ґрунтує на вазі осаду AgCl, добре промитого й висушеного при певній температурі. Припустімо, A' г є кількість AgCl; тоді відповідну до нього шукану кількість HCl можна визначити з пропорції

$$\begin{array}{l} 143,45 \text{ г AgCl} \text{ відповідає } 36,45 \text{ г HCl} \\ A' \text{ г} \dots\dots\dots X \end{array} \quad X = \frac{36,45 \times A'}{143,45} = B'$$

Якщо M г є вага розчину, що має в собі B' г HCl, то в відсотках знайдену кількість HCl можна визначити за допомогою такої пропорції:

$$\begin{array}{l} M \text{ г розчину має в собі } B' \text{ г HCl} \\ 100 \text{ г} \dots\dots\dots Y \end{array} \quad Y = \frac{100 \times B'}{M} \%$$

Об'ємна аналіза зовсім ігнорує осад у своїх обрахунках, ґрунтуючи їх на кількості сріблонітрату, додаваного до HCl в еквівалентному відношенні:

Хай кількість AgNO_3 дорівнює A'' ; тоді всі міркування за те, скільки міститься HCl в M г розчину, можна визначити за допомогою таких двох пропорцій:

$$1. \begin{array}{l} 170 \text{ г AgNO}_3 \text{ відповідає } 36,45 \text{ г HCl} \\ A'' \text{ г} \dots\dots\dots X \end{array} \quad X = \frac{36,45 \times A''}{170} = B''$$

$$2. \begin{array}{l} M \text{ г розчину має в собі } B'' \text{ г HCl} \\ 100 \text{ г} \dots\dots\dots Y \end{array} \quad Y = \frac{100 \times B''}{170} \%$$

Якщо кількість A' г AgCl можна визначити зважуванням, то яким способом визначити A'' г розчиненого сріблонітрату? Питання розв'яжеться просто, якщо ми будемо точно знати об'єм (V) витраченого AgNO_3 і його концентрацію (C), бо $A'' = V \times C$.

Об'єм (V) ми можемо точно визначити, беручи для цього спеціальну посудинку, що зветься бюрета.

Щоб мати точну концентрацію, відсіпку AgNO_3 розчиняють у певному об'ємі; поділивши вагу (P) на об'єм, матимемо концентрацію: $P/V=C$. Концентрація, тобто ваговий вміст речовини в 1 куб. см має в об'ємній аналізі спеціальну назву — титр. Розчин звать титрованим, якщо титр його відомий. Процес визначення HCl за допомогою титрованого розчину AgNO_3 зветься титруванням. Кожне разове виливання об'єму титрованого розчину AgNO_3 з вимірчої посудини до повного насичення HCl звать титрацією. Щоб якнайточніше визначити об'єм витраченого на реакцію розчину, провадять кілька титрацій і беруть пересічну з них. Якщо пересічна величина дорівнює V куб. см і титр (T) сріблонітрату відомий, то кількість A'' сріблонітрату, що йде на реакцію з HCl , визначиться таким способом: $A'' = V \times T$.

Вище зазначалося, що розчин AgNO_3 , приливають до HCl , поки не скінчиться реакція, тобто до цілковитого зужиткування йонів хлору. У багатьох випадках точно визначити кінець реакції буває абсолютно неможливо. Проте в розпорядженні аналітика є ціла низка таких речовин, що не впливаючи на напрям хемічного процесу, дають змогу визначити кінець реакції легко і точно. Такі речовини звать індикаторами.

Наслідки титрування будуть тим точніші, чим точніше визначено об'єм вилитого під час кожної титрації розчину, чим правильніше виготовано титрований розчин, чим удаліше вибрано й ужито індикатора. Отже, кожне об'ємоаналітичне визначення характеризують такі три моменти: 1) вимірювання об'ємів, 2) готування титрованого розчину і 3) вживання індикаторів.

Оцими моментами неминучо намічаються перші три розділи об'ємної аналізи:

I розділ. Вимірчий посуд.

II розділ. Готування титрованих розчинів.

III розділ. Поняття про індикатори.

Розділ I

Вимірювання об'ємів і зберігання розчинів

§ 1. Вимірний посуд

Вимірюють об'єми вимірними колбами, бюретами, піпетками та вимірними циліндрами.

Вимірними колбами вимірюють у всіх тих випадках, коли треба виготовити точний об'єм розчину якоїнебудь речовини. Об'єм виготовлюваного розчину має бути великий, тобто його має бути багато, бо його витрачають у роботі не зразу, а частками. Залежно від обставин доводиться

8



Мал. 1.

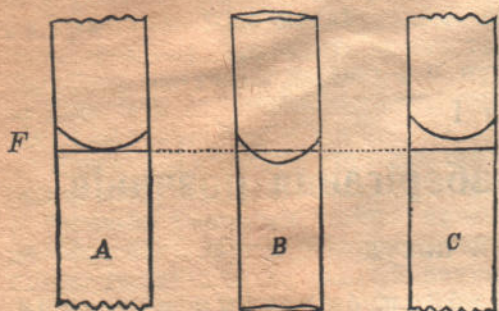
1—4—вимірні колби; 5—7—посудини, щоб зберігати розчини; 8—вимірний циліндер.

виготовляти розчини різних об'ємів, тим то вимірні колби бувають різної місткості: від 100 куб. см до 1000 куб. см (див. мал. 1, 2, 3, 4).

Навкруги шийки кожної колби обведено рису; до неї треба наливати речовину, щоб мати вказаний на колбі об'єм. Розчиняють речовину й дістають точний об'єм таким способом. Випають потрібну кількість речовини в колбу, розчиняють у невеличкому об'ємі води, потім розводять, додаючи води майже до риси. Тепер фіксують око таким способом, щоб передня частина кругової риси шийки зливалася з за дзьвою, і приливають

решту води краплями, поки нижня точка меніску не дійде до уявної площі, що проходить через кругову рису (мал. 2А)¹.

Наливаючи воду в колбу, треба дивитися, щоб вода рівномірно змочувала шийку колби й рівномірно стікала вниз. Якщо окремі краплі прилипають до шийки вище від риси, то вони, очевидно, не ввійдуть в об'єм розчину. Коли збовтують розчин, щоб мати рівномірну концентрацію, краплі, що прилипили до стінок, змішуються з цим розчином і збільшують його об'єм; отож, здобутий об'єм буде неточний. Щоб течиво не прилипало до стінок колби, треба якнайпильніше вимити її і, нарешті, прочистити водяною парою.



Мал. 2.

А—правильно; В—С—неправильно; F—уявлювана площа.

Щоб вимити колбу, в неї наливають кілька куб. см. концентрованої сірчаної кислоти і, повертаючи колбу в руках, поволі змочують унутрішні стінки її, починаючи від дна в напрямі до шийки². Після того, як уся шийка буде змочена сірчаною кислотою, зливають цю кислоту в скляночку, а колбу промивають дистильованою водою й прочищають водяною парою.

Від пропарювання унутрішні стінки колби наче шліфуються й через те течиво надзвичайно рівномірно й хутко стікає вниз по стінках. Крім того, пропарювання є швидкий і майстерний спосіб сушити вимірчий посуд³.

Для потреб пропарювання служить паротвірник, показаний на мал. 3. У колбу, місткістю близько 2 літрів, наливають води (не менше як половину об'єму) і додають трохи $KMnO_4$, щоб зруйнувати органічні речовини. Колбу закривають затичкою, а в тій затичці через отвір проходить лійка з широким отвором. У цей отвір, за допомогою кавчукової трубки, щільно вставляють скляну трубку. Коли вода кипить, пара виходить через цю трубку в колбу, закріплену затискачем штатива над трубкою догори дном (див. мал. 4С).

Щоб вода кипіла без поштовхів, рівномірно, добре буває накидати на дно колби тонкостінних капілярів. Їх можна здобути, розтопивши частину скляної трубки й сильно розтягнувши розтоплену частину. Здобутий тонкостінний капіляр ламають на частки й кидають у колбу. Зовсім рівномірно й енергійніше кипить вода, коли замість скляної колби взяти металевий паротвірник — бляшаний або, ще краще, мідний. Щоб можна було щоразу бачити рівень течива в металевому паротвірнику, збоку на ньому прироблено скляну трубку.

Треба уважно стежити за тим, щоб вода не википала зовсім, бо паротвірник може зіпсуватися.

¹ На шийках деяких колб буває дві риси. Виготовляючи розчин у такій колбі доводять його до нижньої риси. До горішньої риси наливають течиво тільки тоді, коли течиво в об'ємі, показаному на колбі, треба перелити до іншої посудини. Тоді зайвину течива, що була між двома рисами, компенсує об'єм течива, що залишається після виливання на стінках колби.

² Найвідповідальнішу частину колби становить шийка від риси до затички (де можуть прилипати краплі). Тим то цю частину колби треба особливо пильно вичищати. Для цього в колбу наливають стільки кислоти, щоб, закривши затичкою й перекинувши колбу догори дном, кислота наповняла шийку колби від затички до риси. Так залишають на кілька годин.

³ Промивання концентрованою сірчаною кислотою й пропарювання є взагалі найкращий і найшвидший спосіб чистити й сушити скляний посуд.

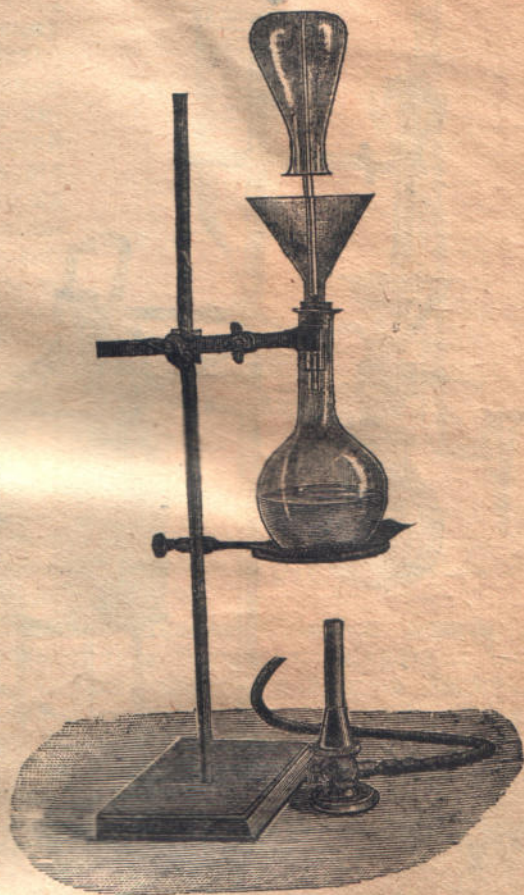
Часто, коли дуже енергійно кипить вода, то в пропарюваний прилад механічно захоплюються розчинені або суспендовані в ній речовини. Щоб здобути зовсім чисту пару, можна сконструювати паротвірника так (мал. 4). У затичку бляшаного паротвірника (А) щільно вставляють вігнуту під простим кутом скляну трубку, а другий кінець її за допомогою кавчуку злучають з такою самою скляною трубкою, спущеною другим кінцем своїм через отвір у затичці до дна колби (В)¹. У другий отвір затички в колбі вставляють лійку так само, як і в вище описаному паротвірнику. Пара, виходячи з бляшаного паротвірника, попереду конденсується в колбі В, а потім проходить через трубку лійки в пропарюваний прилад. Якщо набирається вода в колбі В, тоді забирають пальника з-під паротвірника; через охолодження паротвірника (а щоб пришвидшити охолодження, досить на нього подмухати) вода з колби через трубку перетече назад у нього.

Щоб користати з паротвірника будь-коли, на самому початку роботи паротвірника нагрівають до температури, близької до кипіння води; потім полум'я пальника зменшують настільки, щоб течиво весь час мало температуру, близьку до кипіння.

Взагалі в роботі об'ємної аналізи пальники не повинні горіти повним полум'ям, бо від цього дуже збільшується температура повітря, міняється місткість вимірчих приладів та об'єми розчинів.

Коли пропарювати посуд, пара спочатку конденсується на його стінках і стікає вниз; потім краплі зникають і посуд усередині стає зовсім прозорий. Тоді можна вважати, що пропарювання закінчено. Якщо на стінках посудини виявляться краплі, що стікатимуть униз, то це буде за ознаку того, що посудину вимито погано. Тоді її ще раз обмивають концентрованою сірчаною кислотою, дистильованою водою та ще раз пропарюють².

Прочистивши парю, прилад треба висушити. Гарячий пропарений прилад дуже хутко сохне, якщо через нього продмухувати повітря з міха (можна це робити міхом лютувального стола). Для цього в кавчук міха вставляють скляну трубку, наповнену ватою. Вата потрібна, щоб вбирати



Мал. 3.

¹ Можна бляшаний паротвірник злучити з кількома колбами. На кавчукових трубках, що злучають паротвірника з колбами, повинні бути затискачі, що відкриваються тоді, коли є в тому потреба.

² Коли посудина дуже забруднена, то остаточно чистять її концентрованим гріттем розчином NaOH.

порох, що, пройшовши в міха під час продування, якби не було вати, забруднював би прилад. Висушений прилад придатний до вжитку.

Гарячу колбу не можна тісно затикати затичкою, бо, остигаючи, вона може лопнути через зменшення об'єму повітря в ній.

Бюрети. Під бюретами розуміємо вимірний посуд, щоб ним титрувати, тобто точно виміряти об'єм розчину, потрібного для того, щоб прилити

до певного об'єму іншого розчину до цілкового взаємовпливу розчинених речовин.

Найуживаніші бюрети можна поділити на дві групи: бюрети з ґрантом і без ґранта (мал. 5).

Бюрети з ґрантом зручні в усіх взагалі роботах; вони безперечно потрібні в роботі з речовинами, що впливають на кавчук.

Ролю ґранта в бюретах другого типу виконує кавчукова трубка з затискачем.

На кінчик бюрети щільно натягають кавчукову трубочку із скляною трубочкою на другому її кінці, кінчається капіляром. Замість затискача можна брати скляну кульку або, але це гірше, скляну паличку, обтоплену з обох кінців. Треба, щоб кулька або скляна паличка щільно входили в кавчукову трубочку й були на тому місці, де має бути затискач. Якщо в цьому місці стиснути кавчук пальцями з двох протилежних бо-



Мал. 4.

ків, то з двох других протилежних боків утворюються вузькі канали, куди й витікає з бюрети течиво (мал. 6).

Щоб здобути такий ефект, коли беруть скляну паличку, треба, щоб довжина її не перевищувала ширини пальця, цебто дорівнювала 0,5—1,0 см.

У бюрети з кавчуковим наконечником безперечно не можна наливати течива, що впливає на кавчук: концентровані кислоти й луги, розчини йоду, KMnO_4 тощо.

Щоб бюрети відповідали своєму призначенню, треба виконувати такі умови:

1. Чистота бюрет. Під час виливання розчинів з бюрет течиво повинне рівномірно стікати вниз по стінках. Якщо розчин стікає не ввесь, а частково прилипає краплями до стінок, то ці краплі не ввійдуть в об'єм розчину, вилитого з бюрети. Тим то об'єм розчину, що ми його

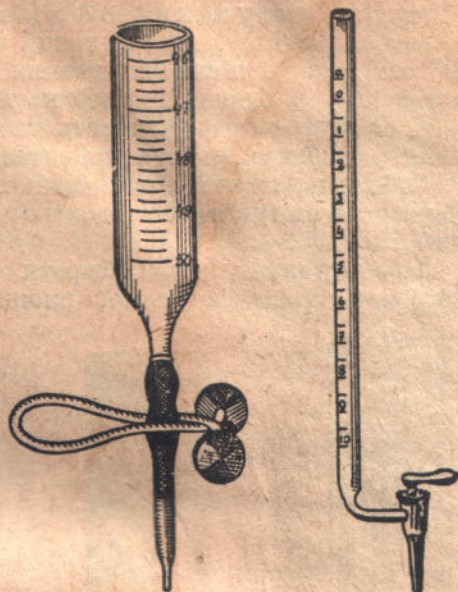
відраховали на підставі показів бюрети, буде невірний. Щоб прочистити бюрети, їх прополіскують кількома куб. см концентрованої сірчаної кислоти, промивають дистильованою водою, пропарюють і продмухують міхом, поки не стануть вони зовсім сухі. Пропарюючи бюрети, грант треба виймати, бо коли потім бюрета остигає, він так щільно й тісно входить у пришліфовану шийку бюрети, що стає зовсім непорушним і тоді бюрета пропадає.

2. Спосіб виливання. Коли ми будемо виливати з бюрети ту саму кількість течива з різною швидкістю: напр., раз краплями, а в друге повною струминою, то в другому випадку вилита кількість течива матиме більший об'єм, ніж у першому. Це залежить від того, що, коли швидко виливати, то на стінках бюрети залишається деяка кількість течива, що стікає вниз, через тертя об стінки, дуже повільно. Тим то об'єм спорожненої частини бюрети видаватиметься більший за дійсний. Через кілька хвилин течиво, що залишилося на стінках, стече вниз; рівень течива через це підвищиться, і об'єм спорожненої частини бюрети буде той самий, як і тоді, коли виливати поволі.

З цього робимо такий висновок: виливати течиво з бюрети треба завжди з однаковою швидкістю, щоб не допуститися, виміряючи об'єм, помилок, що залежать від різної швидкості виливання. Починати читати покази на бюреті треба тільки тоді, коли рівень течива більше не міняється. Найточніший прочит буде тоді, коли виливати поволі; найліпше виливати краплями, із швидкістю 4—5 крапель на секунду. Помилки в вимірюванні об'єму можуть залежати не тільки від швидкості виливання, а також і від вишини поділки на бюреті, що від неї ми починаємо виливати течиво. Справа в тому, що бюрети, взагалі кажучи, не зовсім циліндричні на всій своїй довжині. Тим то виливати треба починати щоразу від тої самої поділки, найкраще з нулевої: тоді компенсуються помилки, що випливають з неоднакової місткості різних частин бюрети.

3. Кількість виланого розчину. На точність виміру об'єму чимало впливає також кількість виланого з бюрети розчину. Вплив цей можна формулювати так: відсоткова помилка тим більша, чим менший об'єм виланого з бюрети розчину. Під час прочитування показів помилка на 0,02 куб. см завжди є немінуча. Тим то виливаючи з бюрети 2 куб. см, ми робимо помилку на 0,4%, а як виливати 25 куб. см, ця помилка доходить тільки 0,08%.

Проте кількість виланого розчину не повинна перебільшувати місткості бюрети, цебто 50 куб. см, бо коли вдруге наповнювати бюрету



Мал. 5.



Мал. 6.

Горьковский
Институт, в Казни

БИБЛИОТЕКА
Администрация... Глумилко

й додатково вилити, як звичайно, вже небагато, то це спричиняється до великих відсоткових помилок. Тим то, об'ємноаналітичні визначення треба провадити так, щоб прочитуваний на бюреті об'єм не був малий або щоб не перебільшував він об'єму бюрети; об'єм 25—30 куб. см є найдоцільніший.

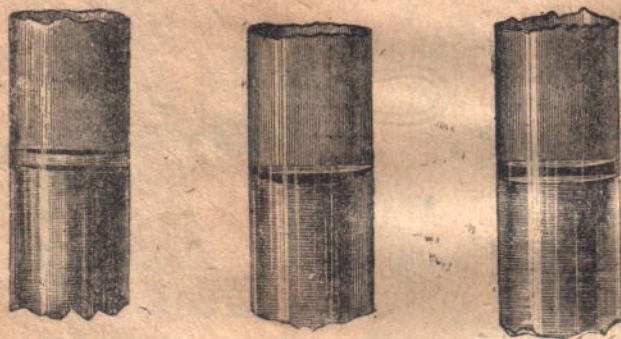
4. Прочитування показів бюрети. Щоб добре зняти об'єм вилитого розчину, треба точно визначити, на якому рівні був розчин у бюреті перед і після вилиття. Це визначення провадять на підставі зроблених на бюреті поділок на цілі кубічні сантиметри та на їхні десяти долі. Ділячи уявно на десять частин віддаль між двома сусідніми (десятьма) поділками, можна прочитати соті долі сантиметра.

Той, хто починає працювати, повинен з самого ж початку набути звичку прочитувати соті долі, бо, ігноруючи їх, можна допуститися великих помилок.

Прочитувати покази бюрети треба на підставі меніску: нижня точка його має торкатися уявної площі, що проходить через поділку бюрети

нормально до її осі. Прочитуючи соті долі, спостережник визначає собі належну поділку уявно.

У процесі прочитування поділок чимало важить характер меніску й те, де міститься спостережникове око. Залежно від освітлення й кольору околишніх речей меніск може мати найрізноманітніший вигляд (мал. 7), через що наслідки прочиту в кожному з цих



Мал. 7.

випадків будуть різні. Щоб меніск мав постійну форму, роблять штучне тло з двох склеєних папірчиків — чорного та білого. Нижня чорна смуга відбивається в меніску, надаючи йому чорної барви, через що меніск рельєфно виділяється на тлі горішнього білого папірця (мал. 8). Якщо хоч і ненабагато пересувати папірчик угору і вниз, величина меніску трохи міняється; отже будуть мінятися й самі покази бюрети. Тим то папірця треба закріплювати ззаду за бюретою на такій вишині, щоб віддаль меніску від темної смуги була стала, напр., дорівнювала 0,1 см.

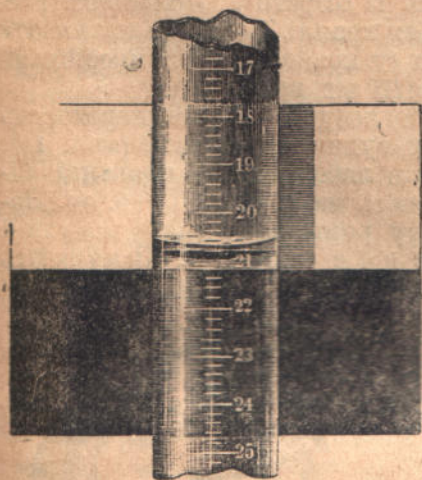
Дивлячись на меніск збоку то вище, то нижче, кожний спостережник легко може впевнитися в тому, що меніск нібито міняє своє місце відносно поділок бюрети. Звичайно, прочитуючи горішні поділки, спостережник мимоволі фіксує очі трохи нижче, а прочитуючі нижні, — трохи вище від рівня течива. Правильний прочит буде тоді, коли спостережник орієнтує свої очі перед меніском завжди однаково, а саме на однаковій вишині з тою уявною площею, що до неї торкається нижня точка меніску. Щоб забезпечити собі правильність прочиту, можна робити ось що. Скляну паличку, завдовжки близько 20 см, ставлять одним кінцем у куті правого ока, а другий її кінець наближають до меніску. За допомогою лівого ока паличку встановлюють нормально до осі бюрети (мал. 9-б) й після цього провадять прочит. Якщо паличка випадково стане неправильно (а й с), то це легко можна завважити й виправити помилку.

Описане вище штучне тло є зайве, коли користуватися Schelbach'овими бюретами. Їхня задня стінка являє собою широку смугу із скла молочного кольору, а посередині на ній тягнеться вузька смуга

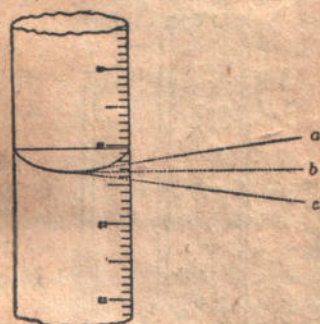
жечка чорного або синього кольору. Коли розглядати цю вузьку смужечку через меніск, то вона стає перед спостережником у вигляді двох загострених смужечок, що сходяться одна до одної так, ніби гострими своїми кінцями. Прочитуючи покази, око встановлюють за допомогою скляної палички на одній вишині з точкою, де сходяться два вістрі (мал. 10).

У роботі з непрозорими або мало прозорими розчинами нема змоги провадити прочит з нижньої точки меніску, бо її не видно в темному течиві. У такому разі покази бюрети прочитують з горішнього краю меніску.

Працюючи з бюретами, треба дотримувати таких правил. Коли кінчиться праця, треба розчин з бюрети вилляти,



Мал. 8.



Мал. 9.

грант вийняти, сполоскати водою і ставити назад так, щоб між пришліфованими поверхнями була смужечка цідильного паперу. Коли довго зберігати розчини в бюреті, то це шкідливо відбивається на пришліфованих поверхнях. Поперше, речовини, що є в розчині (особливо луги), заідають грант; тоді він робиться нерухомий і бюрета стає непридатна. Подруге, в таких умовах на пришліфованих поверхнях поволі, але певно, утворюються рівчачки й через них у роботі розчин витікає з бюрети навіть тоді, коли грант цілком закручено. Добре пришліфований і утримуваний у чистоті грант вільно обертається в шийці бюрети й добре тримає розчин.

Змащувати грант масними речовинами не можна зовсім: грант хутко забруднюється; стінки бюрети хутко замаснуються, а від цього потім прилипають краплі до стінок. Крім того, на масні речовини впливають розчини йоду та хамелеону.

Наповнюють бюрети через лійку, вставивши її так, щоб кінчик торкався до стінки бюрети. Розчин наливають вище від нулевої поділки, потім здимають лійку й обережно заливають через грант зайвину розчину, устанавлюють меніск на нульовій подільці. Титруючи, ніколи не слід залишати лійку на бюреті, бо розчин, що залишився в шийці лійки, поволі стікає по стінці бюрети й змінює об'єм спорожненої її частини.

Користаючи з того самого розчину, бюрету перед тим, як наповнювати ним, треба сполоскати цим розчином або, і це ще краще, обливши водою, пропарити й висушити. Переходячи від одного розчину до іншого, напр.,

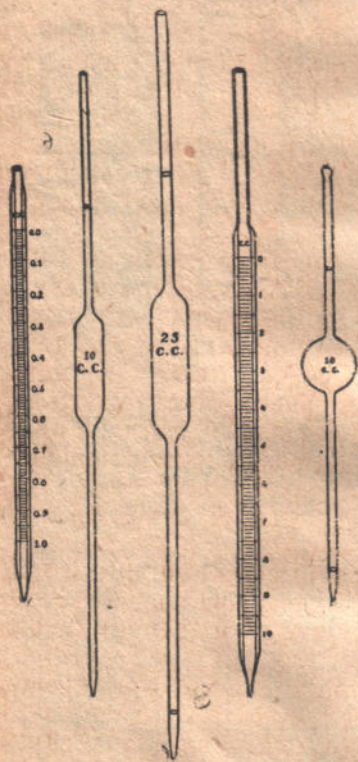


Мал. 10.

від гіпосульфїту до хамелеону, бюрету безперечно треба пропарити й висушити. Коли в бюреті, що довго вже була в роботі починають до стінок прилипати краплі, то її кінче треба промити концентрованою сірчаною кислотою.

Отвір кінчика ґранта буває різної величини; тим то й об'єм кожної краплі з різних бюрет може коліватися в широких межах (від 0,03 до 0,07 куб. см). Як згодом буде показано, знати об'єм краплі в деяких випадках буває дуже важливо. Щоб визначити об'єм краплі, роблять так. Установлюють течиво на нулі й випускають із бюрети 100 крапель. Розділивши вилитий об'єм на 100, дістають об'єм краплі. Доцільно накривати бюрети спеціальними скляними ковпачками (у крайньому разі пробівками або паперовими ковпачками), щоб захистити її від пилу.

Піпети. Піпетами звуть такий вимірчий посуд, що ним переносять певний об'єм якогонебудь розчину з одної посудини до іншої (мал. 11). Найуживаніші в лабораторній практиці піпети виготовляють на 10, 25, 50 куб. см. Наповнюють піпету розчином в одній посудині й виливають з неї в іншу так. Занурюють



Мал. 11.



Мал. 12.

піпету в розчин і обережно, уникаючи пінення, всмоктують течиво вище від риси. Потім, затуливши вказівним пальцем горішній кінець піпети (мал. 12), установлюють око на одній вишині з уявною площею, що проходить через передню й задню частину кільцевої риси. Обережно відтупляючи горішній отвір, поволі виливають розчин, доторкаючись вузьким кінцем піпети до стінки посудини, поки меніск своєю нижньою точкою не торкнеться площі, що проходить через кільцеву рису. Потім переносять піпету до іншої посудини, доторкаються до стінки її кінчиком і, віднявши пальця, дають течиву витікати з піпети. Коли витече все, чекають кілька секунд (прим., рахують раз, два, три) і виймають піпету з посудини, не зважаючи на стовпчик течива, що залишається в кінці пі-

пети. Такий спосіб виливання найдоцільніший. Проте можна виливати й інакше.

1. Вільним витіканням. Кінець піпети не торкається до стінки посудини. Деяку кількість течива, що завжди залишається в самому кінчику піпети, на увагу не беруть.

2. Коли течиво вільно витече, тоді доторкаються кінчиком піпети до стінки посудини; тоді спадає крапля, що пристала до кінчика піпети.

3. Коли течиво вільно витече, затуляють горішній отвір піпети пальцем, і нагрівають розширену частину, злегка стискаючи її долонею другої руки. Повітря в піпеті розширюється й витискає решту течива, що залишалося в ній.

Від способу спорожнювання піпети залежить об'єм вилитого розчину. Але яким би способом ми не спорожнювали піпету, ми ніколи цілком не видаляємо всього течива, що є в ній: течиво, що через змочування залишається на стінках, тільки поволі стікає вниз і збирається в кінчику піпети. Цьому не слід надавати ваги, бо, виготовляючи й калібруючи піпети, завжди беруть на увагу об'єм течива, що залишатиметься в них, тим то об'єм вилитого розчину є якраз той самий об'єм, що зазначено на піпеті. Висновок з усього сказаного можна зробити такий: виливати розчин з піпет треба завжди тим самим, наперед собі установленим, способом.

Працюючи з піпет-ми, треба дотримувати таких правил:

1. Піпета має рівномірно змочуватися течивом; якщо до стінок прилипають краплі, піпету треба обмити концентрованою сірчаною кислотою, водою, а потім пропарити й висушити.

2. Працюючи з тим самим розчином, щоразу, наново наповнюючи піпету, треба обмивати її невеликою кількістю цього розчину. Переходячи від одного розчину до іншого, конче треба попарити й висушити піпету.

3. Нижній отвір піпети не повинен бути дуже широкий, бо тоді течиво витікає дуже швидко й багато його залишається на стінках. Крім того, коли отвір дуже широкий, течиво витікає з наповненої піпети навіть тоді, коли горішній її отвір затулений пальцем; це буває, коли переносять піпету з одної посудини до іншої. Нижній отвір має бути завширшки такий, щоб піпета спорожнювалась за 20 — 30 секунд.

Якщо піпета спорожнюється дуже швидко, то нижній отвір трохи заготовують.

4. Зовнішні стінки нижньої занурюваної в розчин, частини піпети треба, також обмивати концентрованою сірчаною кислотою; інакше бо краплі, що прилипатимуть до зовнішніх стінок, у критичний момент можуть стекти вниз і збільшити об'єм виливаного розчину.

5. Добре зберігати піпети в циліндрі, накидавши на дно трохи обривків цідильного паперу, щоб він вбирив у себе течиво, що залишається на кінці піпети. Зверху піпети треба накривати скляними ковпачками.

Вимірчі циліндри. Так само, як і вимірчі колби, вимірчі циліндри придатні для того, щоб виміряти великі об'єми; так само, як і бюрети, вони мають поділки на всій своїй довжині. Проте великий поперечник циліндрів робить їх непридатними для того, щоб точно виміряти об'єми. Тим то вимірчі циліндри вживають тільки тоді, коли точність вимірюваного об'єму не має великої ваги.

§ 2. Калібрування та вивіряння вимірчого посуду

Як знати з досвіду, поділки, що є на вимірчому посуді, не завжди відмежовують об'єм, указаний на ньому. Тим то постає потреба перевірити вимірчий посуд, щоб визначити той справжній об'єм, що його відмежо-

вують поділки, зроблені на ньому. Іноді на посудині нема риси; її доводиться наносити заново, відповідно до того об'єму, що треба. Таку операцію звуть калібруванням. Калібруючи та перевіряючи вимірчий посуд, за одиницю об'єму беруть літр, цебто простір, що його займає один кілограм води, зваженої при температурі найбільшій її густини (4°), в безповітряному просторі. Зважити кілограм води в означених обставинах є операція надзвичайно важка. Тим то Schlösser¹, обчисливши, склав таблицю поправок; користаючи з них, можна дістати справжній літр при будь-якій температурі (у межах від 5 до 30°), зважуючи воду в повітряному просторі за допомогою мосяжевих важків. Обчислюючи поправки, Schlösser брав на увагу розширення води й скла вимірчого посуду та густину мосяжевих важків, беручи за нормальну температуру 15°.

Подавана таблиця дає збільшення в міліграмах для 1000 куб. см³ при сучиннику кубічного розширення скла, що дорівнює 0,000 027 на кожний градус С, при нормальній температурі в 15°, при температурі води від 10 до 25° і при пересічному барометричному тиску 760 мм.

t	, 0	, 1	, 2	, 3	, 4	, 5	, 6	, 7	, 8	, 9
5	1341	1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338
6	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348
7	1350	1352	1354	1355	1358	1360	1363	1366	1369	1372
8	1376	1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412
9	1417	1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464
10	1471	1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531
11	1539	1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611
12	1619	1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703
13	1713	1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808
14	1819	1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344
18	2360	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864
21	2883	2902	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058
22	3078	3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262
23	3283	3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476
24	3398	3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701
25	3724	3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934
26	3958	3928	4006	4030	4054	4078	4102	4127	4152	4177
27	4202	4227	4252	4277	4302	4327	4352	4377	4403	4429
28	4455	4481	4507	4533	4559	4585	4611	4637	4663	4689
29	4716	4743	4770	4797	4824	4851	4878	4905	4932	4959
30	4987	5014	5041	5069	5097	5125	5153	5181	5210	5239

¹ Zeit f. angew. Ch. 1903, стор. 960.

² Для $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$ літра всі поправки треба ділити відповідно на 2, 4, 10.

Крім поданої таблиці, Schlösser дав другу таблицю поправок, що показує, наскільки треба змінити подані числа залежно від зміни барометричного тиску й температури околичного повітря. Але навіть, коли найбільше відходить барометричний тиск від середнього й температура повітря від нормальної, ці зміни не доходять 0,02%, тим то в звичайній аналітичній роботі на них можна не зважати.

Цифри, що містяться в вище поданій таблиці поправок, показують, яке число міліграмів треба відняти від 1000 г води, щоб дістати справжній літр при даній температурі. Щоб, прим., дістати справжній літр при 20°, треба відважити $1000 - 2,699 = 997,301$ г води.

Скористаймо з Schlösser'ової таблиці, щоб калібрувати й перевірити вимірчий посуд.

Вимірчі колби. Чим вужча шийка колби, тим точніше можна визначити об'єм. Тим то призначену на калібрування колбу беруть з можливо вузькою шийкою, пильно вимивають, сушать і ставлять коло терезів, щоб вона набула температури вагової кімнати. Потім тарують колбу на терезах, чутливих до перевантаження в 0,01 г, додають до тари важок в один кілограм, а на другу шальку терезів, де стоїть колба, число міліграмів за Schlösser'овою таблицею, відповідне до температури води, що за її допомогою провадять калібрування. Розуміється, вода має бути довгий час коло терезів, щоб могла вона набути температури вагової кімнати. Після того, як покладено важки, в колбу наливають води до рівноваги. Щоб не замочити шийки колби, можна наливати воду через лійку з довгою трубкою. Останні порції води треба приливати обережно, краплями, до цілковитої рівноваги. Щоб нанести рису, на шийку колби наклеюють кільцем папірчик з рівно обрізаними краями так, щоб нижня точка меніску торкалася уявної площі, що проходить через верхні краї папірця. Потім папірець заливають воском і, охолодивши, коло краю паперового кільця провадять ножем колову рису, що доходить до самого скла. Цей рівчачок змочують концентрованою флюоридною кислотою. Через 3—5 хвилин вишавлювання закінчується; тоді зайвину флюоридної кислоти змивають водою, а віск видаляють, злегка нагріваючи його, цідильним папером. Чи правильно нанесено рису, перевіряють, двічі зважуючи воду й беручи пересічне з двох спостережень.

Приклад. Завдання полягає ось у чому: знайти місце риси, що до неї торкався б меніск води, зваженої в кількості, відповідній справжньому літрові при 15°. Для цього досить зважити $1000 - 1,937 = 998,063$ г, бо це якраз відповідає одному літрові при 15°. Завжди мати воду точно в 15° дуже важко, тим то воліють брати її будь-якої температури й приводити поправками із Schlösser'ової таблиці до нормальної.

Припустімо, що температура води дорівнює 19,4°; тоді на праву шальку терезів ми повинні покласти 2,593 г. Це означає, що ми дістанемо справжній об'єм літра, коли відважимо в повітряному просторі $1000 - 2,593 = 997,407$ г води в 19,4° і нанесемо навколо шийки колби рису на рівні меніску. Якщо остудимо колбу з водою до 15°, то в об'ємі, відмежованому нанесеною рисою, має вмістатися 998,063 г. Справді, коли течиво охолоне до 15°, то спуститься нижче від риси. Щоб знов довести його до риси, ми повинні додати $2,593 - 1,937 = 0,656$ г води, цебто різницю поправок при 19,4 і 15°. Здобута в цьому випадку вага $997,407 + 0,656 = 998,063$ г відповідатиме справжньому літрові при нормальній температурі (15°).

Якщо ми маємо колбу з нанесеною вже на ній рисою, то замість того, щоб наносити нову рису, вигідніше перевірити колбу, цебто визначити справжній об'єм води, що його відмежовує ця риса. Для цього наливають у суху колбу води певної температури, напр., 21°. Припустімо, виявилось, що вага взятої кількості води дорівнює 996,50 г. З таблиці видно, що

при 21° літр важить 1000—2,883=997 117, а 1 куб. см.—0,997117. Поділивши вагу води в колбі на вагу одного сантиметра, дістанемо справжній об'єм води, відмежований рисою: 996,50 : 0,997117=999,38. Отже, перевірявши, ми знайшли, що місткість нашої колби дорівнює 999,38 куб. см.

Піпети. Припустімо, що нам треба прокалібрувати піпету місткістю в 25 куб. см при температурі води в 21°. Вище ми знайшли, що 1 куб. см води 21° важить 0,997117 г. Тим то 22 куб. см мають важити 24,928 г.

Наливаємо в скляночку з бюрети трохи менше за 25 куб. см. води, всмоктуємо в піпету й наклеюємо коло горішнього рівня кільцеву смужечку паперу. Удруге наливаємо з бюрети трохи більше за 25 куб. см, всмоктуємо в піпету і також відзначаємо горішній рівень смужечкою паперу. Видима річ, що нижня смужечка відповідає безперечно меншому, а горішня—безперечно більшому об'ємові. Тепер всмоктуємо в піпету воду до нижньої риси і випускаємо її в зважену попереду скляночку з пришліфованою затичкою, доторкаючись до її стінки кінчиком піпети. Коли вся вода стече, чекаємо 3 секунди (рахуючи—раз, два, три) і виймаємо піпету із скляночки, нехтуючи ту кількість течива, що залишилася в ній. Скляночку затикаємо затичкою і зважуємо. Припустімо, виявилось, що вага води дорівнює 24,628 г. Тепер всмоктуємо воду до горішньої риси і зважуємо, роблячи це так, як у першому випадку. Хай виявилось, що в другому випадку вага води дорівнює 25,127 г. Різниця між здобутими величинами дорівнює 0,499 г. Зміривши сантиметрами між смужечками, довідуємося, що вона дорівнює 4 см. Різниця між вагою, що відповідає горішній смужечці (25,127 г), і справжньою вагою (24,928 г) дорівнює 0,199 г. Отже, питання, як знайти рису, що відповідає справжній вазі? Питання це можна розв'язати за допомогою такої пропорції (беручи, що трубка піпети точно циліндрична):

$$\begin{array}{l} 0,499 \text{ г. відповідає } 4 \text{ см.} \\ 0,199 \text{ г.} \quad \quad \quad \text{„} \quad \quad \quad \text{X} \end{array} \quad \text{X} = \frac{0,199 \times 4}{0,499} = 1,6 \text{ см}$$

Відступивши 1,6 см. від горішньої смужечки й наклеївши смужечку паперу, ми знайдемо місце риси, відповідне до справжньої ваги. Чи правильно знайдено це місце, перевіряють, знов зважуючи воду,—тоді має важити вона $24,928 \pm 0,005 \text{ г}^1$. Після цього вищавляють рису так само, як це описано для вимірчих колб.

Якщо на піпеті риса вже є, то можна обмежитися тільки тим, що перевірити піпету. Для цього зважують об'єм води, відповідний до риси, що є, і ділять знайдену вагу на вагу 1 куб. см.

Хай вага води при 21° дорівнює 24,89 г; поділивши її на 0,997117, дістанемо 24,96. Отже, справжня місткість нашої піпети дорівнює 24,96 куб. см. Цей об'єм має входити в усі аналітичні обрахунки.

Бюрети. Щодо бюрет, то обмежуються тільки тим, що перевіряють ті поділки, що є на них, бо робити нові поділки дуже важко.

Найточніше перевірити бюрети можна зважуванням води, випускаючи її невеличкими об'ємами і довідуючись за справжню величину цих об'ємів із Шлösser'ової таблиці. Ці визначення провадять так. Наливають у бюрету воду певної температури, напр., 21°, до нулевої риси. Потім випускають краплями (22 крапель на секунду) в попереду зважену скляночку, що має пришліфовану затичку, щ рази по 2 куб. см. і зважують (зважувати треба тільки після того, як скляночка з водою набуде температури вагової кімнати). Припустімо, ми дістали такі числа: 1,992, 1,996, 1,982, 1,984,

¹ $\pm 0,005 \text{ г}$ —допускна в даному разі помилка зважування.

1,976 і т. д. Розділивши ці числа на вагу 1 куб. см. води при 21°, цебто на 0,997117, дістанемо такі об'єми: 2,00, 2,00, 1,99, 1,99, 1,98 і т. д.

Звідсіля:

Покази бюрети	Справжній об'єм	Поправки
2,00 куб. см.	2,00 куб. см.	—
4,00 " "	4,00 " "	—
6,00 " "	5,99 " "	0,01 куб. см.
8,00 " "	7,98 " "	0,02 " "
10,00 " "	9,96 " "	0,04 " " і т. д.

Виходить, як ми виллемо з бюрети 10 куб. см, то вилитий об'єм справді дорівнюватиме тільки $10,00 - 0,04 = 9,96$ куб. см; якщо ми виллемо з бюрети розчин від 8 поділки до 10, то вилитий об'єм дорівнюватиме $(10,00 - 0,04) - (8,00 - 0,02) = 1,98$ куб. см. Не так точно, але далеко швидше можна перевірити бюрету за допомогою Оствальдової піпети; будову її видно з малюнка (мал. 13).

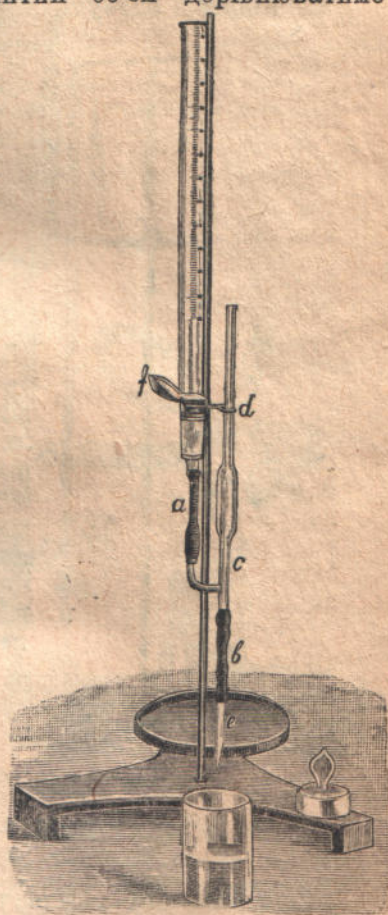
За допомогою кавчуку піпету сполучають з бюретою; нижній кінець піпети сполучають кавчуком із скляною трубкою з відтягнутим у капіляр (*e*) кінчиком.

Замість затискача зручніше брати скляну паличку (*a* й *b*).

Спочатку визначають справжній об'єм піпети між поділками *c* й *b* (приблизний об'єм піпети коливається коло 2 куб. см).

Для цього наповнюють бюрету водою певної температури, напр., 21°, відкручують грант *f* і, натискаючи кавчук в *a*, наповнюють піпету до горішньої риси (*d*). Потім, натискаючи кавчук у *b*, випускають воду до риси *c* у зважену скляночку. Чекають одну хвилину й випускають у скляночку воду, що зібралася вище від риси *c*. Заткнувши скляночку прищліфованою затичкою, зважують. Зважують не менше як двічі й беруть пересічне з двох спостережень, але різниця між ними не повинна бути більша за 0,001 гр. Розділивши здобуту пересічну вагу на вагу 1 куб. см води при 21°, знаходимо справжню місткість піпети. Хай місткість її дорівнюватиме 1,99 куб. см.

За допомогою такої піпети можна перевірити будь-яку бюрету. Хід визначень полягатиме ось у чому. Піпету наповнюють водою з бюрети через *a* до рівня *c*, потім наливають у бюрету води до нулевої риси. Натискаючи кавчук в *a*, переливають воду з бюрети в піпету до рівня *d* і визначають, якому числу поділок відповідає рівень води в бюреті. Потім виливають з піпети воду до *c*, чекають одну хвилину й випускають воду, що зібралася над *c*. Після цього знов наповнюють піпету, знов прочитують показ на бюреті і т. д. доти, доки не спорожниться ціла бюрета (до нижньої риси).



Мал. 13.

Здобуті наслідки зіставляють так:

Прочит показів бюрети	Справжній об'єм	Різниця
2,00 куб. см	1,99 куб. см	— 0,01 куб. см
4,00 " "	3,98 " "	— 0,02 " "
5,98 " "	5,97 " "	— 0,01 " "
7,97 " "	7,96 " "	— 0,01 " "
9,92 " "	9,95 " "	+ 0,03 " "
11,93 " "	11,94 " "	+ 0,01 " "
13,91 " "	13,93 " "	+ 0,02 " "
15,88 " "	15,92 " "	+ 0,04 " "
17,87 " "	17,91 " "	+ 0,04 " "
19,85 " "	19,90 " "	+ 0,05 " "

На підставі здобутих чисел складають таку таблицю поправок:

Прочит показів бюрети	Поправки
2,00 куб. см	— 0,01 куб. см
4,00 " "	— 0,02 " "
6,00 " "	— 0,01 " "
8,00 " "	— 0,01 " "
10,00 " "	+ 0,03 " "
12,00 " "	+ 0,01 " "
14,00 " "	+ 0,02 " "
16,00 " "	+ 0,04 " "
18,00 " "	+ 0,04 " "
20,00 " "	+ 0,05 " "



Мал. 14.

Коли б поділки на бюреті були зроблені правильно, то числа першого стовпчика відповідали б числам другого стовпчика. А справді 2 куб. см бюрети відповідають 1,99 куб. см; 9,92 куб. см. відповідають 9,95 куб. см. Отже, виливши з бюрети 2 куб. см або 9,92 куб. см, ми виллемо в першому випадку на 0,01 куб. см менше, у другому випадку на 0,03 куб. см. більше, а це й визначено в таблиці поправок. Таку таблицю кожний, хто працює, повинен скласти собі й прикріпити коло бюрети. Поправки до непарних показів бюрети (приміром, 3, 5, 7 куб. см тощо) обчислюють інтерполюванням. Коли ми виллемо з бюрети 15,20 куб. см, то справжній об'єм буде такий:

$$15,20 + \frac{0,02 + 0,04}{2} = 15,23 \text{ куб. см}$$

Якщо бажать уникнути інтерполювання, то перевіряють непаристі поділки бюрети, починаючи з першої.

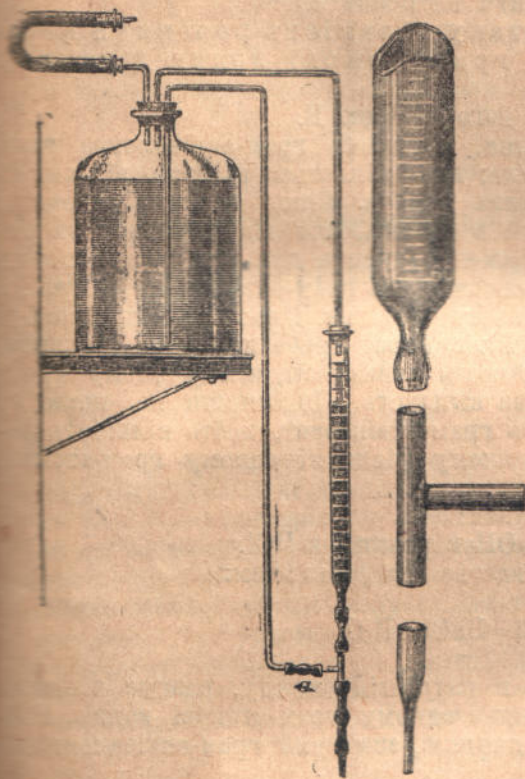
¹ Складаючи таблицю поправок, цифри округлено. Теоретично правильніше було б визначити величину поправок за допомогою пропорцій. Приміром, на 10 прочиті бюрети різниця 0,05 куб. см, відповідає не 20 куб. см, а 19,90 куб. см. Очевидно, поправка, що відповідає 20 куб. см, дорівнюватиме $\frac{+0,05 \times 20}{19,90} = 0,05025$ куб. см. замість 0,05 куб. см. Але різниця, що виходить при цьому, дуже мала, тим то, складаючи таблицю поправок, її можна знехтувати.

Перевіряючи бюрети, треба зважати на те, щоб температура води весь час була однаковою.

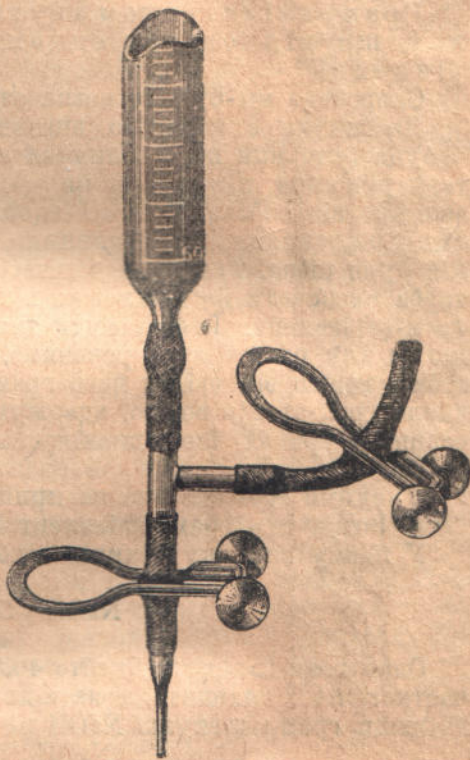
§ 3. Посуд зберігати розчини

Розчини в великому об'ємі зберігають у скляниціях різної місткості з пришліфованими затичками (див, мал. 1, 5—7). У вимірчих колбах не можна зберігати розчинів, бо вони виполіскують їхні стінки, поволі змінюючи тим самим місткість колб. Вимірчі колби служать для того, щоб виміряти, а не зберігати розчини.

Виготовивши в колбі певний об'єм розчину, його зразу треба вилити в начисто вимиту, абсолютно суху скляницю. Колбу після цього прополіскують водою, пропарюють, сушать і зберігають до дальшої потреби.



Мал. 15.



Мал. 16.

Запасний розчин, що зберігається в посуді, для потреб аналізу беруть із цього посуду, залежно від обставин, або піпетою, або наливають через ліжку в бюрету. Коли досить довго користають з того самого розчину, значко зручніше користати з пристроєм, вказаного на мал. 14.

Як усмоктувати повітря через натрійну трубку А¹, розчин з посудини В переливається в бюрету до бажаного рівня.

Особливо можна радити цей пристрій у роботі з розчинами тіосульфату та перманганату. Крім описаного пристрою, можна користати й з інших; будова їх ясна з доданих малюнків (мал. 15 і 16).

¹ Застережна скляна трубка, наповнена натрійним вапном.

Готування титрованих розчинів

§ 4. Відомості про грам-еквівалент

Титровані розчини є ті робітні розчини, що за їх допомогою розв'язують усі об'ємноаналітичні завдання. Виготовляючи титровані розчини, дуже важливо знати, що таке грам-еквівалент, бо в цій роботі він багато важить і становить основне поняття в об'ємній аналізі. Звичайно недосвідчений аналітик, визначаючи величину грам-еквівалента, часто-густо натрапляє на труднощі; тим то ми вважаємо за потрібне трохи докладніше спинитися тут і вяснити це поняття.

Грамм-еквівалентом звать таку кількість речовини в грамах, що відповідає одному грам-атомові водню в даному рівнянні.

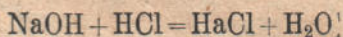
Скорочено ми будемо позначати його літерою E.

Як бачимо з поданого визначення, величина грам-еквівалента якої-небудь речовини не є величина стала; вона мінється залежно від характеру рівняння, що за ним ця речовина реагує. Якщо та сама речовина, залежно від обставин, може входити в реакції, що відбуваються за різними рівняннями, то й величина грам-еквівалента для цих різних випадків буде різна. Тим то не можна говорити за грам-еквівалент взагалі, а треба визначати його залежно від даного рівняння. Практично, щоб знайти грам-еквівалент, треба робити так. Насамперед треба написати рівняння, що за ним реагує дана речовина, а потім визначити, якому числу грам-атомів водню відповідає його грамова кількість. Поділивши це число на число грам-атомів водню, одержують грам-еквівалент, цебто кількість речовини в грамах, що відповідає в даному рівнянні одному грам-атомові водню.

З'ясуємо собі сказане на прикладах:

1. Визначити грам-еквівалент NaOH в реакції з HCl.

У цьому випадку реакція відбувається за рівнянням:

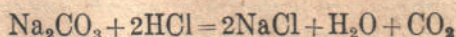


Одна грам-молекуля, цебто 40,06 г натрійгидроксиду, реагує з одною часткою HCl; виходить, вона відповідає одному грам-атомові водню. Розділивши грам-молекулю NaOH на одиницю, знайдемо грам-еквівалент на-

$$\text{трій-гидроксиду: } E_{\text{NaOH}} = \frac{\text{NaOH}}{1} = 40,06 \text{ г}$$

2. Визначити грам-еквівалент соди в реакції з HCl.

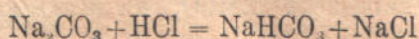
а) Якщо соду титрувати з жовтогарячим метиловим, то зміну барви індикатора будемо спостерігати після того, як знеутралізується вся сода згідно з рівнянням:



У цьому разі одна грам-молекуля, цебто 106 г соди, реагує з двома часточками HCl, отже, відповідає двом грам-атомам водню. Розділивши на 2 грам-молекулю соди, знайдемо її грам-еквівалент:

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г}$$

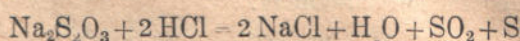
б) Якщо соду титрувати з фенолфталеїном (на холоді), то зміну барви індикатора будемо спостерігати після того, як знеутралізується половина взятої на титрування кількості соди згідно з рівнянням:



Очевидно, грам-еквівалент матиме тут іншу величину:

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = 106 \text{ г}$$

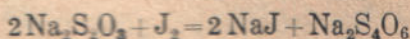
3. Визначити грам-еквівалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на підставі рівняння:



Цілком аналогічно до попереднього знаходимо:

$$E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{248}{2} = 124 \text{ г}^*$$

4. Визначити грам-еквівалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на підставі йодометричного рівняння:



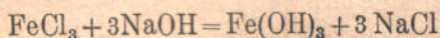
З цього рівняння видно, що 2 грам-молекулі тіосульфату відповідають 2 грам-атомам йоду, цебто 2 грам-атомам водню. Розділивши на два 2 грам-молекулі тіосульфату, ми знайдемо його грам-еквівалент:

$$E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{2} = 248 \text{ г}$$

У цьому прикладі величина грам-еквівалента вдвоє більша, ніж у попередньому. Тут стверджується висловлене вище твердження: „якщо та сама речовина, залежно від обставин, може входити в реакції, що відбуваються за різними рівняннями, то й величина грам-еквівалента для цих різних випадків буде різною“.

Останній приклад показує, крім того, що, визначаючи величину грам-еквівалента, не можна керуватися основністю соли. Тіосульфат є сіль двоосновна, тимчасом в йодометричному рівнянні грам-еквівалент його порівнюватиме грам-молекулі, поділеній на одиницю, а не на два.

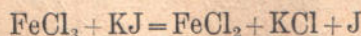
5. Визначити грам-еквівалент залізо III-хлориду, коли він реагує з NaOH :



Одна грам-молекуля FeCl_3 відповідає в цьому рівнянні трьом грам-атомам водню. Отже:

$$E_{\text{FeCl}_3} = \frac{\text{FeCl}_3}{3} = \frac{162,55}{3} = 54,08 \text{ г}$$

6. Визначити грам-еквівалент FeCl_3 на підставі йодометричного рівняння:

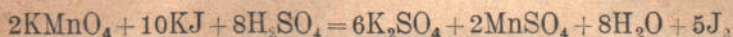


У цьому разі кількість FeCl_3 визначається на підставі кількості йоду, що випала. Виходить, у цьому рівнянні грам-молекуля FeCl_3 відповідає одному грам-атомові водню. Звідсиля:

* Тіосульфат кристалізується з 5 часточками води, що не беруть участі в реакції, але беруть участь у вазі, а через те входять у величину грам-еквівалента.

$$E_{\text{FeCl}_3} = \frac{\text{FeCl}_3}{1} = 162,25 \text{ гр}$$

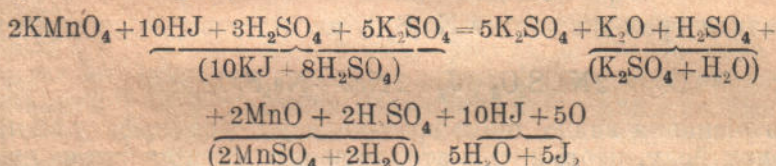
7. Визначити грам-еквівалент KMnO_4 на підставі йодометричного рівняння:



Тут так само, як і в попередньому прикладі, кількість KMnO_4 визначається на підставі кількості йоду, що випав під час реакції. Як бачимо з рівняння, 2 грам-молекулі KMnO_4 відповідають 5 часточкам йоду, цебто 10 грам-атомам водню. Розділивши на десять 2 грам-молекулі KMnO_4 , знайдемо його грам-еквівалент:

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{2\text{KMnO}_4}{10} = \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158,15}{5} = 31,63 \text{ г}$$

Щойно розібраний приклад дає нам змогу вивести схематичне рівняння редукції KMnO_4 . Для цього вищеподане рівняння напишемо так:



Скоротивши однакові члени в обох частинах рівняння, знайдемо: $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O} + 2\text{MnO} + 5\text{O}$.

За цим рівнянням, після того, як вив'яжеться 5 атомів кисню, KMnO_4 редукується в кислому середовищі, коли є зайвіна кислоти.

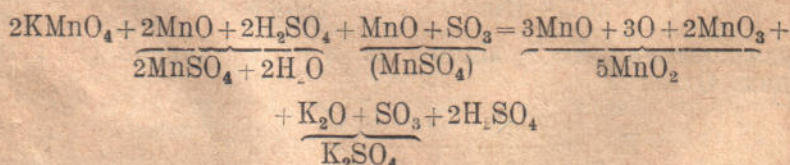
8. Визначити грам-еквівалент KMnO_4 на підставі рівняння:



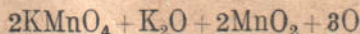
2 грам-молекулі KMnO_4 відповідають 3 грам-молекулям MnSO_4 , цебто 6 грам-атомам водню. Звідсіля

$$E_{\text{MnO}_4} = \frac{2\text{KMnO}_4}{6} = \frac{\text{KMnO}_4}{3} = \frac{158,15}{3} = 52,72 \text{ г}$$

Щоб у цьому разі дістати схематичне рівняння редукції KMnO_4 , напишемо це останнє рівняння так:

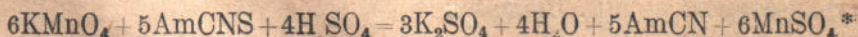


Скоротивши однакові члени в обох частинах рівняння, матимемо:



Якщо вив'яжеться три атоми кисню, то KMnO_4 редукується, коли є мало кислоти, в нейтральному та лужному середовищі.

9. Визначити грам-еквівалент KMnO_4 на підставі рівняння:



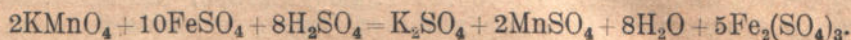
* Як тут, так і в дальшому викладі курсу Am означає групу NH_4 .

У цьому разі 6 грам-молекул KMnO_4 відповідають 5 грам-атомам водню. Звідсіля

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{6 \text{ KMnO}_4}{5} = \frac{6 \times 158,15}{5} = 189,78 \text{ г}$$

В усіх поданих вище прикладах грам-еквівалент являв собою величину дробову грам-молекулі або щонайбільше, дорівнював їй. Останній приклад показує, що грам-еквівалент своєю величиною може переходити величину грам-молекулі.

10. Визначити грам-еквівалент FeSO_4 в реакції оксидації калій-перманганатом;



10 часточок FeSO_4 реагують з 2 грам-молекулями KMnO_4 , що вив'язують 5 грам-атомів кисню, відповідних до 10 грам-атомів водню. Звідсіля:

$$E_{\text{FeSO}_4} = \frac{10\text{FeSO}_4}{10} = \frac{\text{FeSO}_4}{1} = 151,9 \text{ г}$$

§ 5. Про титр та титровані розчини

Як сказано було вище, щоб розв'язувати об'ємноаналітичні питання, зживають титровані розчини. Розчини характеризує титр; під ним треба розуміти те, скільки грамів речовини є в 1 куб. см розчину.

Величина титру міняється від об'ємноаналітичних завдань; але найбільше в об'ємній аналізі користають з так званого нормального титру, що служить для характеристики нормальних розчинів. А нормальним розчином¹ звать такий розчин, де в його літрі речинено один грам-еквівалент (нормальні розчини позначають 1/1'N або просто N).

На підставі другого прикладу попереднього параграфу ми дістанемо N розчин соди, якщо розчинимо 53 г її в літрі води.

Очевидно, що титр N розчину становитиме 0,001 грам-еквівалента, себто 0,053 г. Позначмо це так:

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,053 \text{ г}$$

Розчини, що мають у літрі дробову частину грам-еквівалента, відповідно позначають так: 0,5N, 0,2N, 0,1N, 0,01N. Користання з N розчинів у багатьох випадках зменшує точність одержуваних наслідків і зв'язане з великими незручностями. Це особливо виявляється в тих випадках, коли нам доводиться визначати невеличкі кількості досліджуваної речовини. Приміром, щоб неутралізувати 0,1 г NaOH, нам доведеться витратити 2,5 куб. см N розчину HCl.

Тим часом на це саме децинормального розчину HCl нам довелося б витратити 25 куб. см. Якщо ми і в тому і в другому випадку робимо ту

¹ Вислів „нормальний розчин“ запровадив Гей-Люссак. Але в нього „нормальний“ розчин означає те, що ми зовемо емпіричним. У сучасному розумінні нормальні розчини, основані на грам-еквіваленті, запровадив до вжитку в об'ємній аналізі року 1839 Уре (Ure); він запропонував, як вихідну речовину встановляти титр, кислоти KHCO_3 . Див. „Ueber die erste Anwendung von Normallösungen“, Von Lünig. (Chem. Zeit. 1912, стр. 744). Поняття про грам-еквівалент і нормальні розчини лежить в основі науки об'ємної аналізи, тим то Юра треба вважати за основоположника об'ємної аналізи.

саму абсолютну помилку, що дорівнює 0,03 куб. см (пересічний об'єм краплі), то в першому випадку це становить 1,2%, а в другому тільки 0,12%.

Звідсіля робимо висновок: при тій самій абсолютній помилці відсоткова помилка тим більша, чим вищий титр розчину та чим менший його об'єм витрачається на титрування.

Користання з N розчинів, крім того, ставить конечну потребу брати дуже великі відсіпки, а це призводить до незручностей у зважуванні та дуже великих витрат вихідних речовин, що йдуть на виготовлення титрованих розчинів. Тим часом вихідні речовини мають бути дуже чисті, і щоб приготувати їх, треба витратити багато часу.

Приміром, щоб приготувати літр N розчину йоду, нам треба відважити його грам-еквівалент, цебто 127 г. Розуміється, що відважити так багато йоду й очистити його сублімацією дуже незручно й на це треба витратити багато часу. Тим часом, щоб приготувати 0,1N розчин, треба відважити тільки 12,7 г йоду.

Чим менший титр, тим точніші виходять наслідки. Проте зменшення величини титру знаходить своє обмеження в чутливості тих метод, що за їхньою допомогою треба провадити об'ємноаналітичні визначення. Найчутливіша метода є метода йодометрична, вона припускає можливість користати навіть з 0,01N розчинів. А взагалі кажучи, 0,1N розчин є граничний, і тільки дуже рідко застосовують 0,05N розчини.

Тим то на протязі курсу ми будемо користати з 0,1N розчинів.

Нормальні розчини різних речовин реагують один з одним в однакових об'ємах. Це означає, коли ми маємо нормальні розчини різних речовин тої самої назви (приміром, N або 0,1N), то 1 куб. см одного розчину відповідає 1 куб. см другого розчину. Приміром, 1 куб. см 0,1N розчину NaOH відповідає 1 куб. см 0,1N HCl, 1 куб. см 0,1N H₂SO₄ і т. д. Це буде зовсім зрозуміло, коли згадаємо, що всі нормальні розчини відповідають грам-еквівалентові або його дробовій частині.

У величезній більшості випадків, керуючись міркуваннями зручності та заощадження часу, готують розчини хоч і близькі до описаних вище точно-нормальних розчинів, але вони різняться від них на деяку величину в той чи той бік, цебто концентрованіші або легші.

Якщо розчин, що має в 1 куб. см 0,004006 г NaOH, є точно децинормальний, то близькі до нього, приміром, такі, що мають в 1 куб. см 0,003989 г або 0,004050 г NaOH, ми повинні назвати приблизно децинормальними розчинами.

Виготовляючи приблизно нормальні розчини, виходять з величини грам-еквівалента так само, як і виготовляючи точно нормальні розчини.

Молярні розчини. Крім нормальних розчинів, у деяких випадках, особливо в науковій роботі, треба мати молярні розчини. Молярним розчином звуть такий, коли в одному літрі міститься один моль, цебто одна грам-молекула речовини.

Молярні розчини NaOH, Na₂SO₃, Na₂SO₄ послідовно містять у літрі 40, 106, 98 г речовини. Щоб визначити число молів у літрі, треба абсолютну кількість у грамах розділити на грам-молекулярну вагу. Припустімо, що ми маємо розчин соди, де в літрі розчинено її 159 г. Розділивши цю величину на 106, дістанемо 1,5 моля. Так само, як і нормальні, молярні розчини можуть бути одно, деци і т. д. молярні розчини. Назвавши порядок молярного розчину значністю та позначивши її літерою S, для 0,01 молярного розчину KMnO₄, дістанемо визначення:

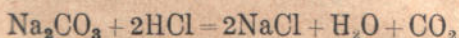
$$S_{\text{KMnO}_4} = 0,01M$$

Очевидно, що нормальні й молярні розчини збігаються, якщо грам-еквівалент своєю величиною дорівнює грам-молекулі. Ось хоч би N та молярний розчин NaOH однаково містять по 40,06 г у літрі, бо в цьому окремому випадку грам-еквівалент NaOH дорівнює його грам-молекулі (M).

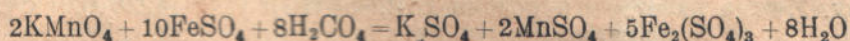
$$\frac{E}{\text{NaOH}} = \frac{M}{\text{NaOH}} = 40,06 \text{ г}$$

Взагалі кажучи, такого збігання не спостерігаємо, бо грам-еквівалент здебільшого є величина дробова, а іноді навіть кратна грам-молекулі.

Співвідношення між об'ємами, в яких входять у реакції молярні розчини різних речовин, легко визначати із сучинників рівнянь, що за ними відбуваються реакції. Приміром, у реакції



за один об'єм молярного розчину соди витрачається два об'єми молярного розчину HCl. У реакції



за один об'єм KMnO_4 витрачається 5 об'ємів FeSO_4 .

Тепер до речі поставити питання: які розчини треба брати в об'ємній аналізі — нормальні чи молярні?

У перших переважає те, що в них ми маємо просте співвідношення об'ємів: 1 куб. см одного розчину відповідає куб. см будь-якого іншого розчину.

Таке просте співвідношення між об'ємами спостерігаємо тоді, коли реакції відбуваються за тими самими основними рівняннями. Проте, розв'язуючи завдання тою чи тою об'ємноаналітичною методою, ми маємо справу з реакціями, що відбуваються за тими самими рівняннями й лежать в основі цієї методи; тим то вказану простоту співвідношень ми завжди будемо спостерігати. А в молярних розчинах співвідношення між об'ємами, що визначають його сучинники рівняння, складніше. Ось через що ми краще будемо брати нормальні розчини.

Емпіричні розчини. Виготовлення нормальних та молярних розчинів підлягає певному правилу: їхній титр залежить від деяких вихідних величин — грам-еквівалента й грам-молекулі. Проте в деяких випадках готують титровані розчини, де титр зовсім не залежить від будь-яких вихідних речовин і цілковито визначається тими завданнями, що їх у кожному окремому випадку ставить собі аналітик. Приміром, можна виготовити розчин NaOH так, щоб куб. см містив у собі 0,1 г речовини, або розчин HCl, де титр відповідав би 0,01 CaO, і т. д. Ті завдання, що їх ставить собі аналітик у кожному окремому випадку, дуже різноманітні, тим то титр таких розчинів не піддається певному облікові. Очевидно, про яке-небудь закономірне співвідношення між об'ємами таких розчинів не може бути й мови.

Такі розчини, що їх титр є величина випадкова й незалежна від будь-яких вихідних величин, звуть емпіричними.

Тепер до речі поставити питання: які розчини доцільніше брати, — нормальні, емпіричні чи приблизно нормальні?

А простота об'ємних відношень точно нормальних розчинів вносить простоту та ясність в об'ємноаналітичні маніпуляції й надзвичайно полегшує обрахунки. Тим тільки й можна пояснити тяжіння хеміків брати переважно нормальні розчини. Проте, робота з такими розчинами вносить у аналітику немаловажні утруднення.

1. Виготовляти точно нормальні розчини не так важко, якщо для робітних розчинів можна взяти точно обраховану відсіпку речовини (боракс, $K_2Cr_2O_7$, тощо). А в тих досить численних випадках, коли не можна взяти точно обрахованої відсіпки речовини ($NaOH$, тіосульфат тощо), щоб підігнати розчин до точно нормального, потрібні довгі маніпуляції.

2. Роботу з точно нормальними розчинами треба провадити в вузьких температурних інтервалах; із зміною температури міняється об'єм отже й титр розчину. Розчин перестає бути точно нормальним.

3. З часом концентрація розчину міняється через випарювання або вплив на розчин складових частин повітря (кисню, CO_2), тим то треба періодично підганяти розчин до точно нормального.

4. Є чимало розчинів (розчини тіосульфату, перенганату тощо), що їхній титр визначається тільки через якийсь певний час. У таких випадках, щоб виготовити точно нормальний розчин, треба витратити багато часу й праці.

В. Емпіричні розчини є дуже цінні під час розв'язання окремих питань, особливо в заводській практиці. Емпіричні розчини готують з таким розрахунком, щоб їхній титр являв корисну з практичного погляду величину. Можна виготовити розчин HCl , де титр відповідає 0,01 г $CaCO_3$ або K_2CO_3 і т. д. Помноживши титр на витрачений об'єм, дістають кількості $CaCO_3$ або K_2CO_3 , визначені грамами, а це дає змогу легко перейти до відсотків.

Можна в цьому напрямі піти далі й виготовити розчин, де 1 куб. см його відповідає 1% аналізованої речовини. Тоді витрачений об'єм емпіричного робітного розчину безпосередньо показує, скільки відсотків аналізованої речовини міститься в узятій відсіпці.

Однак передбачається, що в емпіричних розчинах так само, як і в точно нормальних, величина титру є цілком певна. Зміна титру від температури або з інших яких причин позбавляє емпіричні розчини їхніх цінних властивостей. Тим то все сказане за хибі точно нормальних розчинів треба віднести й до емпіричних розчинів.

Проте, емпіричні розчини без сумніву дуже цінні в тих випадках, коли не домагаються великої точності й користають з них протягом недовгого часу.

С. Приблизно нормальні розчини роблять *raison d'être*, бажаючи іноді обійти труднощі, що з ними зв'язане виготовлення точно нормальних розчинів. По суті титр приблизно нормальних розчинів трохи відхиляється від титру точно нормальних розчинів у той чи той бік. Це позбавляє хеміка потреби витрачати працю й час на те, щоб виготовляти точно нормальні розчини. За повільною зміною концентрації розчинів можна стежити, періодично перевіряючи титр, виходячи з вихідних речовин. Усе це дуже полегшує роботу з приблизно нормальними розчинами. Звісно, ухиляючись від точно нормального титру, тим самим ухиляються від простоти об'ємних співвідношень та зв'язаної з нею простоти обчислень. Але треба мати на оці, що, помножуючи об'єм приблизно нормального розчину на сучинник нормальності, ми дістаємо, як це буде показано згодом, об'єм точно нормального розчину.

Висновок: користаючи з сучинників нормальності, ми дістаємо змогу працювати з приблизно нормальними розчинами, з усіма перевагами їх виготовлення, як із точно нормальними розчинами, використовуючи цінні властивості останніх.

Тим то в об'ємноаналітичній практиці найдоцільніше брати приблизно нормальні розчини, визначаючи їхню концентрацію сучинником нормальності.

§ 6. Про вихідні речовини. Титри виготовлений і визначений

Усі завдання об'ємної аналізи розв'язують титрованими розчинами з відомим титром, цебто числом грамів речовини в 1 куб. см. Відсоткові кількості визначуваних речовин знаходять на підставі витраченого на реакцію об'єму титрованого розчину. Чим точніший титр, тим точніші наслідки визначення. Тим то чималої ваги завдання об'ємної аналізи становить визначення способів, що ними треба якнайточніше знаходити титр речовини. Найпростіший спосіб виготовити титрований розчин — це розчинити взяту відсипку в певному об'ємі: поділивши відсипку на об'єм, знайдемо титр. Коли ми розчинимо відсипку йоду, що дорівнює 12,7 г в 1 літрі, то $\frac{12,7}{1000} = 0,01270$ дає нам титр йоду: $T_y = 0,0127$.

Уявімо собі, що всі речовини, з якими ми оперуємо в об'ємній аналізі, надзвичайно чисті, і їхній склад точно відповідає тій формулі, що нею ми їх позначаємо. Тоді була б змога виготовляти титровані розчини надзвичайно просто й точно. Для цього досить було б взяти відсипку й розчинити її в певному об'ємі, як це ми зробили з йодом.

Уявімо собі якраз навпаки, цебто що ми зовсім не можемо так виробляти чистої речовини, щоб склад її точно відповідав формулі, що нею ми її позначаємо, а що справді в ній ми маємо тільки якесь число відсотків взятої відсипки. Такий, приміром, NaOH. Він завжди має зайвину вологи й CO₂ (у формі Na₂CO₃), бо він вбирає ці компоненти з повітря. Отже, його склад не відповідає формулі NaOH, а якійсь непостійній формулі: NaOH.*x*H₂O.*y*Na₂CO₃. Коли б усі речовини були такі самі, як NaOH, то ми не мали б змоги виготовляти титрованих розчинів, виходячи з відсипок.

Дійсність лежить між цими крайностями, а саме ближче до останньої. Існує небагато речовин, подібних до йоду; дуже багато їх у більшій чи меншій мірі наближається до NaOH. Як же ж виготовити їхні титровані розчини? Питання це розв'язують, вживаючи так звані вихідні речовини, цебто речовини, подібні до йоду, що їхній титр можна виготовити, ділячи відсипку на об'єм розчинника. Умовно титр таких речовин називати виготовленим.

За допомогою цих речовин ми можемо визначити титр будь-якої іншої речовини, що так само, як і NaOH, не має сталого складу. Умовно титр таких речовин називати визначеним.

Приміром, титр HCl, через її леткість та несталість концентрації, не можна виготовити відсипкою. Проте ми можемо визначити її титр, виходячи з бораксу.

Боракс можна здобути зовсім чистий, з цілком певною формулою, тим то він може функціонувати, як вихідна речовина. Виготовивши відсипкою титр бораксу, ми можемо ним визначити титр HCl; користаючи з HCl, ми можемо визначити титр NaOH. Отже матимемо виготовлений титр бораксу й визначені титри HCl і NaOH.

Від точності титру розчину вихідної речовини залежить точність визначених титрів і точність наслідків розв'язування завдань, тим то вихідні речовини мають задовольняти цілій низці вимог:

1. Треба, щоб вихідні речовини виходили чисті, цебто без жодних домішок. Приміром, треба, щоб оксалатна кислота, C₂H₂O₄ · 2H₂O, кристалізуючись, виходила без калійних та кальційних солей оксалатної кислоти.
2. Треба, щоб вихідні речовини точно відповідали формулам, що ними визначається їхній склад. Недосить, приміром, дістати оксалатну кислоту чисто; конче треба, щоб вона кристалізувалася точно з двома часточками води, згідно з формулою.

3. Під час зберігання вихідних речовин, як сухими, так і в розчинах треба, щоб вони не змінювалися.

4. Треба, щоб вихідні речовини мали велику молекулярну вагу. Чим більша молекулярна вага, тим менша відсоткова помилка під час зважування.

5. Треба, щоб вихідні речовини досить легко розчинялися.

§ 7. Виготовлення, визначення та характеристика робітних титрованих розчинів

Спосіб виготовляти титрований розчин є дуже простий і одноманітний для всіх метод об'ємної аналізи. Потрібну відсіпку вихідної речовини розчиняють у певному об'ємі; розділивши відсіпку на об'єм, дістанемо шуканий титр. Приклад:

Виготовити децинормальний титр бораксу: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Боракс реагує з 2 частками HCl отже $E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{382}{2} = 191 \text{ г.}$

Десята частина грам-еквівалента дорівнює 19,1 г.

Припустимо, що ми відважили 18,9800 г. і розчинили в 1 літрі води. Звідсіля $T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 0,01898 \text{ г.}$

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Визначають титр за допомогою вихідної речовини двома способами: 1) піпетуванням (цебто беручи окремі проби піпетою) і 2) окремими відсіпками.

Докладно техніку й процес визначення титру буде описано при окремих методах; тут ми тільки вкажемо на суть цих двох способів. Припустимо, нам треба визначити титр HCl .

Щоб визначити титр HCl першим способом, ми повинні мати виготовлений титр вихідної речовини бораксу. Вище показано, як виготовити літр приблизно децинормального розчину бораксу.

Беремо піпетою 25 куб. см виотовленого розчину бораксу, виливаємо в порцелянову чашечку й доливаємо потроху з бюрети HCl доти, доки взятий об'єм бораксу не буде насичений хлоридною кислотою. Проробивши цю операцію кілька разів, дістанемо кілька цифрових величин; беремо пересічну з них. На підставі одержаної пересічної величини обчислюємо титр HCl .

Щоб визначити титр другим способом, ми беремо кілька невеликих відсіпок бораксу, розраховуючи їхню величину так, щоб на кожному з них витрачати 25—30 куб. см HCl .

Зробивши кілька відсіпок бораксу й визначивши, який об'єм треба витрачати, щоб наситити кожному з них, ми на підставі одержаних даних обчислюємо титр HCl .

Якому з цих двох способів треба віддати перевагу? Розгляньмо це питання з погляду точності й технічних зручностей.

Щоб визначити титр першим способом, ми беремо велику відсіпку, тоді помилка від зважування виходить дуже мала. Справді, щоб виготовити децинормальний розчин бораксу, ми повинні відважити 19 г. Якщо ми зважимо з точністю до 0,0001 г, то відсоткова помилка від зважування бораксу не дійде навіть тисячної долі відсотка й практично дорівнюватиме нулеві. Проте, при цьому ми натрапляємо на інше. Дану відсіпку ми розчиняємо в колбі певної місткості і з неї відбираємо кілька разів проби піпетою, цебто ми двічі натрапляємо на вимірювання об'єму. Ця обставина зменшує точність визначення титру першим способом, бо кожне вимірювання об'єму дає якийсь відсоток помилки. Крім того, коли розчи-

няється речовина в воді, міняється температура, а це також відбивається на зміні об'єму.

Визначаючи титр другим способом, ми беремо невеличкі відсіпки, і це під час зважування може дати помітну помилку в відсотках, особливо коли величина грам-еквівалента дуже мала. Але при великій величині грам-еквівалента відсоткова помилка може зійти до 0,05% і навіть менше. Справді, щоб неутралізувати 25 куб. см HCl, нам доведеться відважити близько 0,5 г бораксу. Якщо ми провадимо зважування з точністю до 0,0001 г, то помилка від зважування бораксу дорівнюватиме близько 0,02%.

Помилка від зважування становить єдине джерело хиби другого способу, бо при цьому способі зовсім нема вимірювання об'ємів. Ось через що з погляду точности другому способі треба віддати перевагу.

До зовсім іншого висновку ми прийдемо, розглядаючи це питання з погляду технічних зручностей. За першим способом ми робимо тільки одну відсіпку; розчинивши її в великому об'ємі, ми можемо користати із здобутого розчину на кілька десятків титрацій. За другим способом ми повинні робити відсіпки на кожне окреме титрування, а це забирає багато часу; тим то з цього погляду треба віддати безперечну перевагу першому способі. Якщо вимірчий посуд точно калібровано чи перевірено, і якщо робити поправки на вимірювання температури, то помилка визначення титру не переходить 0,1%. Через це саме першому способі взагалі можна дати перевагу перед другим. Другий спосіб застосовують у тих випадках, коли хотять мати особливо точні наслідки або коли примусять до того обставини роботи. На протязі курсу ми будемо застосовувати обидва способи, керуючись, коли треба буде вибирати той чи той з них, вище висловленими міркуваннями.

Характеристика робітних титрованих розчинів. Здобувши виготовлений або визначений одним із двох способів титрований розчин, ми характеризуємо його певною величиною титру, визначеного різним способом. А саме: ми визначаємо титр даного розчину α за речовиною, що є в розчині, або β за будь-якою речовиною, обрахованою в еквівалентній кількості.

а) Приміром, титр NaOH можна показати числом грамів самого ж NaOH. У цьому разі титр приблизно децинормального розчину визначиться так: $T = 0,0045$ г.

б) Припустімо тепер, що за допомогою NaOH ми визначаємо концентрації різних розчинів HCl і H₂SO₄. У цьому разі титр NaOH вигідніше визначити іншим способом, а саме за одною з цих кислот, обрахованих в еквівалентних NaOH кількостях. Обрахунок провадять на підставі стехіометричних відношень.

$$\begin{array}{l} 40,06 \text{ г NaOH насич.} \quad 36,45 \text{ г, HCl або} \quad 49 \text{ г H}_2\text{SO}_4 x' = 0,0040945 \\ 0,0045 \text{ г} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad x' \quad \text{''} \quad \text{''} \quad x'' \quad \text{''} \quad \text{''} \quad x'' = 0,0055042 \end{array}$$

Звідсіля титр NaOH за HCl і H₂SO₄ визначиться так:

$$T_{\text{NaOH/HCl}} = 0,0040945; \quad T_{\text{NaOH/H}_2\text{SO}_4} = 0,0055042$$

Останні два визначення означають, скільком грамам HCl і H₂SO₄ відповідає 1 куб. см приблизно децинормального розчину NaOH з титром, що дорівнює 0,0045 г.

Беручи на увагу щойно висловлене міркування, поняття про титр у ширшому розумінні можна формулювати так: титр є число грамів речовини, що міститься в 1 куб. см даного розчину, або число грамів будь-якої іншої, еквівалентної їй, речовини.

γ) Можна, щоб відповідно характеризувати титровані розчини, не вказувати абсолютної величини титру, а визначити сучинник, що на нього треба помножити певний об'єм даного розчину, щоб довести його до об'єму точно нормального розчину.

Величину цього сучинника можна вивести на підставі таких міркувань.

Якщо через N позначимо точно однонормальний титр, то для нього матиме місце таке визначення:

$$N = M \cdot a / 1000 \quad (1)$$

Тут a є величина, що, помноживши на неї грам-молекулу M , дістанемо вагову кількість речовини, що дає, коли розчинити її в літрі розчинника, однонормальний розчин. Очевидно, Ma є грам-еквівалент.

Виготовляючи літр приблизно $1/n$ нормального розчину, відважують не точну кількість $Ma \cdot 1/n$, а якусь іншу, трохи більшу або меншу кількість:

$$(Ma \pm \delta) \cdot 1/n = Ma \left[\left(1 \pm \frac{\delta}{Ma} \right) 1/n \right]$$

Позначивши те, що є в дужках, через K , дістанемо MaK . Тоді $MaK/1000$ дасть приблизно нормальний титр:

$$T = MaK/1000 \quad (2)$$

Розділивши рівняння (2) на (1), дістанемо $T/N = \frac{KM a}{1000} : \frac{Ma}{1000}$

Звідсіля

$$K = T/N \quad (3)$$

Якщо позначимо через A число куб. см приблизно нормального розчину, то, очевидно, буде рівняння:

$$AT = X \cdot N \quad (4)$$

Тут X є невідоме число куб. см точно однонормального розчину. З останньої формули виводимо, що $X = AT/N$.

Через те, що $T/N = K$ (3), то виходить,

$$X = AK \quad (5)$$

Останнє рівняння показує, що, помножуючи витрачений об'єм приблизно нормального розчину на K , ми дістанемо об'єм точно нормального розчину. Тим то K можна назвати сучинником нормальності.

Згідно з формулою (3) сучинник нормальності визначається як відношення приблизно нормального титру до титру точно однонормального.

З формули (3) знаходимо: $T = NK$. Виходить, визначивши K , ми легко можемо обчислити T , визначаючи його способом α або β (див. стор. 37).

Приклади 1. Знайти сучинника нормальності NaOH , якщо його титр $T = 0,0044066$.

$T_{\text{NaOH}} = 0,0044066$, а $N_{\text{NaOH}} = 0,040008$, тим то з формули $K = T/N$

знаходимо: $K_{\text{NaOH}} = 0,0044066 : 0,040008 = 0,11014$.

2. Знайти титр оксалатної кислоти, якщо її сучинник нормальності дорівнює $0,10100$.

З формули $T = KN$ маємо

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,063024 \times 0,10100 = 0,0063654$$

3. К $\frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH}} = 0,09005$. Чому дорівнює титр NaOH , якщо визначити

нього з J_2 або з AgNO_3 ?

$$T_{\text{NaOH}/\text{J}_2} = 0,12692 \times 0,09005 = 0,011429$$

$$T_{\text{NaOH}/\text{AgNO}_3} = 0,16989 \times 0,9005 = 0,015290$$

4. На даний об'єм оксалатної кислоти витрачено 25 куб. см KMnO_4 ; а для нього $K = 0,11005$. Якому числу куб. см точно децинормального розчину відповідають 25 куб. см?

З формули $X = AK$ маємо:

$X = 25 \text{ куб. см} \times 0,11005 = 2,751 \text{ куб. см}$ однонормального, або 27,51 куб. см децинормального розчинів.

5. Якому об'ємові точно децинормального розчину відповідають 24 куб. см приблизно нормального розчину NaOH з титром 0,0044066?

Щоб розв'язати завдання з формули $X = AK$, насамперед з T знаходимо K (див. 1 приклад).

$$K = T/N = 0,0044066 : 0,040008 = 0,11014.$$

Звідсіля $X = 20 \times 0,11014 = 2,203 \text{ куб. см}$ однонормального або 22,03 куб. см децинормального розчину.

§ 8. Зв'язок між нормальними та молярними розчинами

Як знати, визначаючи величину грам-еквівалента (E), виходять з величини грам-молекулі (M). Якщо $M = E$, то, очевидно, значність молярного розчину (S) збігається з сучинником нормальності. 0,1; 0,01 молярний розчин натрій-гідроксиду є одночасно 0,1; 0,01 нормальний розчин того самого лугу (див. 32 стор.).

Якщо величина грам-еквівалента в n разів менша (або більша) від величини грам-молекулі, то сучинник нормальності (K) в n разів більший (або менший) від значности (S) молярного розчину. Отже буде справедливе таке співвідношення:

$$M/E = K/S \quad (1)$$

Але в попередньому параграфі було відзначено, що $E = M\alpha$.

Звідсіля $M/M\alpha = K/S$, або остаточно:

$$\alpha = S/K \quad (2)$$

Приклади. 1. Дано 0,1N розчин H_2SO_4 (виходить, $K = 0,1$). Визначити значність (S) молярного розчину.

Як знати, $E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M \cdot 1/2$; тим то $\alpha = 1/2$. Звідсіля $1/2 = \frac{S}{0,1}$, або $2S = 0,1$, а $S = 0,05M$.

2. Дано 0,01 молярний розчин KMnO_4 ; визначити сучинник нормальності для випадку кислого середовища.

У кислому середовищі $E_{\text{KMnO}_4} = M \cdot 1/5$; отже $\alpha = 1/5$.

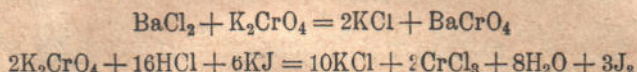
Звідсіля маємо:

$$\frac{1}{5} = \frac{0,01}{K}, \text{ або } K_{\text{KMnO}_4} = 0,05N.$$

Отже К дає змогу простим співвідношенням установити зв'язок між молярними та нормальними розчинами.

§ 9. Сучинник переходу

Часто буває, що не досить користати з сучинника нормальности, щоб робити об'ємноаналітичні обрахунки. Це надто буває в тих випадках, коли речовина, що виступає, як один із компонентів титрування, міняє величину свого грам-еквівалента. Як приклад, можна вказати хоч би на йодометричне визначення барійних солей, переходячи через калій-хромат, згідно з таким рівнянням:



Даний об'єм розчину BaCl_2 пересичують зайвиною розчину K_2CrO_4 , рештки розчину K_2CrO_4 обробляють калій-йодидом, додавши мінеральної кислоти.

У першому рівнянні грам-еквівалент для K_2CrO_4 дорівнює $M \cdot \frac{1}{2}$, а в другому рівнянні $M \cdot \frac{1}{3}$. Обрахунки стехіометричними рівняннями в таких випадках дуже складні. Проте цю складність можна обминути, якщо запровадити в обрахунки особливу величину — сучинник переходу. Якщо речовина, залежно від реакції, міняє величину свого грам-еквівалента, то, очевидно, об'єм, що його витрачається на титрування, буде тим менший, чим більша величина грам-еквівалента, цебто для тої самої речовини об'єми розчинів, що їх витрачається на титрування, обернено-пропорційні до величин грам-еквівалентів¹.

Звідсіля, означивши літерою А число куб. см приблизно нормального розчину, а через Е — грам-еквівалент, ми можемо написати:

$$\frac{A'K'}{A'K} = E''/E' \text{ або } A'K' = A''K''E''/E' \quad (1)$$

Тут $A'K'$ є об'єм точно нормального розчину з грам-еквівалентом E' ; $A''K''$ — об'єм того самого розчину з грам-еквівалентом E'' .

Означивши відношення грам-еквівалентів через Q , дістанемо:

$$A'K' = A''K''Q'' \quad (2)$$

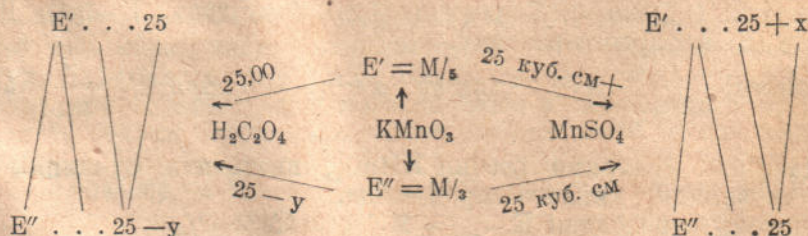
Як бачимо з останньої формули, помножуючи на Q'' об'єм точно нормального розчину речовини з грам-еквівалентом E'' , ми автоматично переходимо до точно нормального розчину тої самої речовини, тільки з грам-еквівалентом E' . Тим то Q можна назвати сучинником переходу.

Сучинник нормальности характеризує досліджений розчин, тим то остаточно формулу (2) можна написати так:

$$K' = \frac{A''K''Q''}{A'} \quad (3)$$

Формула (3) є основна для обрахунку в тих випадках, коли один із компонентів титрування міняє величину грам-еквівалента.

¹ Це правило можна точно пояснити на такому прикладі редукції KMnO_4 в кислому й лужному середовищах.



Розглядаючи схему, бачимо, що величини грам-еквівалентів перебувають у зворотному відношенні до об'ємів розчинів.

* Індекс при Q має, очевидно, бути такий самий, як і при грам-еквіваленті, ще стоїть у чисельнику.

Тут можна до речі відзначити, що Q є величина завжди зовсім нескладна й це дуже спрощує обрахунки, що видно хоч би з такого прикладу:

Визначити йодометрично K розчину K_2CrO_4 , що бере участь у реакції з $BaCl_2$, якщо на 10 куб. см розчину K_2CrO_4 витрачено 37,00 куб. см 0,01N розчину тіосульфату. У цьому разі K_2CrO_4 мінє величину грам-еквівалента від $M \cdot \frac{1}{3}$ (йодометрична реакція) до $M \cdot \frac{1}{2}$ (реакція з $BaCl_2$).

Через те, що для цього випадку $A' = 10,00$ куб. см, $A'' = 37,00$ куб. см, $K'' = 0,04$, $Q'' = M \cdot \frac{1}{3} : M \cdot \frac{1}{2} = \frac{2}{3}$, то за формулою (3) дістанемо:

$$K_{K_2CrO_4} = \frac{37,00 \cdot 0,04 \cdot \frac{2}{3}}{10} = 0,09867$$

Виходить, що розчин K_2CrO_4 трохи легший за 0,1N.

Якщо бажано знати величину титру, то T можна обчислити з формули $T = KN$.

Формула (3) дає змогу визначити величину грам-еквівалента даної речовини в невідомій реакції. Для цього треба емпірично визначити об'єм розчину, що його витрачають на даний об'єм розчину в невідомій досліджуваній реакції. Приміром, якщо ми для щойно розібраної реакції знайшли, що на 10 куб. см розчину K_2CrO_4 ($K = 0,1N$) витрачається 37,50 куб. см розчину тіосульфату ($K = 0,04N$), то, припустивши, що величина грам-еквівалента K_2CrO_4 в йодометричній реакції невідома ми могли б знайти T з формули (1), $A' = 10,00$ куб. см; $K' = 0,1$; $A'' = 37,50$ куб. см; $K'' = 0,04$; $E' = M \cdot \frac{1}{2}$, тим то, згідно, з формулою (1), дістанемо:

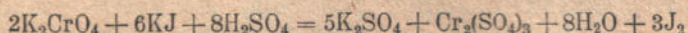
$$10 \cdot 0,1 = 37,50 \cdot 0,04 \cdot \frac{E''}{M \cdot \frac{1}{2}}$$

Звідсіля

$$E = \frac{M \cdot \frac{1}{2}}{37,50 : 0,04} = M \cdot \frac{1}{3}$$

Отже, в йодометричній реакції $E_{K_2CrO_4} = M \cdot \frac{1}{3}$. Це означає, що одна молекула K_2CrO_4 зв'язує 3 атоми йоду, а дві молекули — $3J_2$.

Так визначають два основні члені рівняння — $2K_2CrO_4 + 6KJ$. Взявши потрібну для обміну з KJ і для нейтралізації основних продуктів редукції K_2CrO_4 , кількість мінеральної кислоти ($8H_2SO_4$), ми зможемо написати рівняння невідомої реакції, що ми її припускали:



§ 10. Загальна формула знаходити сучинника нормальности

Як сказано у вступі, кінцеве завдання об'ємної аналізи є визначити, скільки відсотків якої складової частини містить у собі досліджувана речовина.

Проте згодом буде показано, що для того, щоб визначити ці відсотки, попередю треба обчислити сучинник нормальности (або титру). Обізнаність з Q дає змогу вивести найзагальнішу формулу, щоб знаходити з неї K .

Усі об'ємноаналітичні визначення — це власне титрування безпосереднє та титрування із зайвини; тим то це має відбитися у формулі.

Припустимо, що взято на титрування V куб. см розчину і треба визначити його K . Для цього додаємо до взятого об'єму розчину A_1 куб. см розчину з сучинником нормальности, що дорівнює K_1 , і з сучинником переходу, що дорівнює Q_1 , з таким розрахунком, щоб якась кількість, X_1 куб. см, залишилась зайвиною. Цю зайвину пересичуємо A_2 куб. см нашого робітного розчину з сучинником нормальности, що дорівнює K_2 , і з сучинником переходу, що дорівнює Q_2 , з таким розрахунком, щоб у зайвині було X_2 куб. см. Так робимо доти, доки не постане змога останню

зайвину, X_{n-1} куб. см, відтитрувати безпосередньо з бюрети. Тоді матимемо (за формулою (3) § 9):

$$\begin{aligned}VK &= A K Q_1 - X_1 \\X_1 &= A_2 K Q_2 - X_2 \\X_2 &= A_3 K Q_3 - X_3 \\&\dots \dots \dots\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}X_{n-2} &= A_{n-2} K_{n-1} Q_{n-1} - X_{n-1} \\X_{n-1} &= A_n K_n Q_n\end{aligned}$$

Замінюючи послідовно ікси їхніми вартостями з дальших рівнянь, дістанемо:

$$VK = A_1 K_1 Q_1 - A_2 K_2 Q_2 + A K Q \dots \pm A_n K_n Q_n$$

$$\text{Звідсіля } K = \frac{A_1 K_1 Q_1 - A_2 K_2 Q_2 + A K_3 Q_3 \dots \pm A_n K_n Q_n}{V}$$

Член $A_n K_n Q_n$ буде додатний, якщо n є число непаристе, і від'ємний, якщо воно паристе.

Виведена формула придатна для будь-якого числа компонентів титрування й для будь-яких концентрацій.

Якщо компоненти титрування мають довільні емпіричні титри, то, розділивши їх на відповідні однонормальні титри, дістанемо на кожного компонента титрування відповідного сучинника нормальности ($K = T N$) і отже зможемо застосувати виведену формулу до емпіричних розчинів.

Загальна формула придатна й до молярних розчинів, коли замість K поставити його вартість, що знаходимо з формули: $a = S/K$, звідкіля $K = S/a$.

§ 11. Об'ємноаналітичні обчислення

Усі об'ємноаналітичні маніпуляції можна поділити на дві групи: 1) виготовлення титрованих робітних розчинів, що мають цілком певну концентрацію; 2) за допомогою робітних розчинів розв'язання завдань, що власне є визначення того, скільки відсотків речовини (чи її складових частин) міститься в даному препараті.

Щоб діяти й того і того, треба насамперед знайти сучинника нормальности; він характеризує робітні розчини, указуючи порядок нормальности, а подруге — потрібний для того, щоб обчислювати відсотковий вміст. Сказане пояснімо прикладами.

I. Визначення сучинника нормальности робітничих розчинів. 1. Відважено бораксу 9,4905 г і розчинено в 500 куб. см. Титр бораксу дорівнюватиме відсипці, поділеній на об'єм, де її розчинено, цебто $T_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = 9,4605 : 500 = 0,018981$ г. Знайшовши відношення титру до титру однонормального, матимемо сучинника нормальности:

$$K = 0,018981 : 0,1910 = 0,09937^*$$

* Можна визначити K , не вдаючись до величини титру, з формули:

$$K = \left[\left(1 \pm \frac{\delta}{M\alpha} \right) \frac{1}{n} \right]$$

Тут $M\alpha = 191$; $\delta = -1,19$; $\frac{1}{n} = \frac{1}{10}$, тим то

$$K = \left[\left(1 - \frac{1,19}{191} \right) \frac{1}{10} \right] = \frac{189,81}{1910} = 0,09937.$$

Тепер припустимо, що на 25,00 куб. см бораксу витрачено 24,75 к. см розчину HCl. Треба знайти сучинника нормальности для хлоридної кислоти. У цьому випадку (і в усіх випадках безпосереднього титрування) загальна формула матиме такий вигляд: $VK = A_n K_n$, бо всі члени, що віддають титрування із зайвиною, дорівнюють нулеві. Крім того, для цього випадку $Q = 1$.

$$V = 25,00 \text{ куб. см (об'єм розчину бораксу); } K_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 0,09937;$$

$$A_n = 24,75 \text{ куб. см (об'єм розчину HCl), тим то } K_{\text{HCl}} = \frac{25,00 \cdot 0,09937}{24,75} = 0,10037.$$

Якщо нам треба знати титр HCl, то, очевидно,

$$T_{\text{HCl}} = 0,03645 \cdot 0,10037 = 0,003645 \text{ (визначення титру способом } \alpha).$$

Якщо ми хочемо визначити HCl за NaOH, то, очевидно, $T_{\text{HCl/NaOH}} =$

$$= 0,04006 \cdot 0,10037 = 0,0040208 \text{ (визначення титру способом } \beta).$$

2. На відсіпку 0,4966 г 100%-го бораксу витрачено 25,90 куб. см HCl. Відсіпку бораксу взято з таким розрахунком, щоб вийшло 25,00 куб. см розчину децинормального бораксу. У дійсності відсіпка відповідає 0,4966 : 0,0191 = 26,00 куб. см децинормального бораксу. Отже

$$K_{\text{HCl}} = \frac{26,00 \cdot 0,1}{25,90} = 0,10039$$

3. На відсіпку 0,3061 г чистого йоду витрачено 24,20 куб. см розчину тіосульфату. Відсіпку взято з таким розрахунком, щоб вона відповідала 25,00 куб. см децинормального розчину. У дійсності відсіпка відповідає 0,3061 : 0,0127 = 24,10 куб. см децинормального розчину. Отже

$$K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{24,10 \cdot 0,1}{24,20} = 0,09960$$

Якщо треба визначити титр тіосульфату за йодом, то

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}} = 0,127 \cdot 0,09960 = 0,012649$$

4. 1,5750 г чистої оксалатної кислоти ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) розчинено в 250 куб. см води. Отже $T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1,575 : 250 = 0,0063$, а $K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,0063 : 0,0630 = 0,1N^*$. Припустимо, що на 25,00 куб. см оксалатної кислоти пересічно витрачено 24,98 куб. см розчину KMnO_4 . Звідсіля

$$K_{\text{KMnO}_4} = \frac{25,00 \cdot 0,1}{24,98} = 0,10008$$

$$\left[\begin{array}{l} T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,005584 \cdot 0,10008 = 0,0055835; \\ T_{\text{KMnO}_4/\text{O}} = 0,068 \cdot 0,10008 = 0,00080064 \end{array} \right]$$

* Тут $M_n = 63$, $\delta = 0$; $\frac{1}{n} = \frac{1}{10}$, тим то $K = \left[\left(1 \pm \frac{0}{63} \right) \right] \frac{1}{10} = 0,1N$.

5. Виготовити робітний розчин NaCl за сріблонітратом, що для нього $K = 0,099006$. Припустимо, що на 25,00 куб. см розчину NaCl витрачено 25,11 куб. см розчину $AgNO_3$. Знаходимо:

$$K_{NaCl} = \frac{25,11 \cdot 0,09906}{25,00} = 0,099495$$

6. Виготовити робітні розчини NaOH і HCl, виходячи з амоній-сульфату, як вихідної речовини. Відважено 0,5700 г $Am_2SO_4^*$ і розчинено в 100 куб. см. Взята відсипка відповідає точно децинормальному розчині. Припустимо далі, що на 25,00 куб. см розчину NaOH витрачається пересічно 26,00 куб. см розчину HCl. Сучинники нормальності для розчинів NaOH і HCl нам відомі. Припустимо, проте, що для одного з них приміром, для розчину HCl, сучинник нормальності відомий і дорівнює а, цебто $K_{HCl} = a$. Тоді

$$K_{NaOH} = \frac{26,00 \cdot a}{25} = 1,04 a$$

Тепер припустимо, що до 25,00 куб. см розчину Am_2SO_4 додано 50,00 куб. см розчину NaOH; видаливши нагріванням увесь амоніак, на лишок витрачено 27,00 куб. см розчину HCl. На підставі одержаних даних можна написати: $25,00 \cdot 0,1 = 50,00 \cdot 1,04 a - 27,00 \cdot a$ $25,00 \cdot a$. Звідси

$$K_{HCl} = a = \frac{25,00 \cdot 0,1}{25} = 0,1N. \text{ Тоді } K_{NaOH} = 1,04 a = 0,104N.$$

II. Обчислення відсоткового вмісту. Обчислювати відсоток найзручніше за загальної формули; її можна вивести на дальшому прикладі.

Обчислити відсоток соди в даному препараті. Щоб виготовити 0,1 N розчин соди, треба десятю частину грам-еквівалента соди розчинити в літрі води. $E_{Na_2CO_3} = \frac{106}{2} = 53$ г, тим то потрібна відсипка дорівнює 5,30000 г.

Припустимо, що відсипка дорівнює 5,0000 г. Розчиняємо в літрі води. Під час титрування виявилось, що на 25,00 куб. см розчину соди витрачено пересічно 22,30 куб. см розчину HCl. Титр її, $T_{HCl} = 0,0036588$.

Звичайний спосіб обчислення відсотка соди полягає ось у чому:

53 г соди, згідно з рівнянням, насичують 36,45 г HCl. Тепер запитавмо яка кількість соди, що міститься в узятих 25,00 куб. см розчину, насичить ту кількість HCl, що міститься в 22,30 куб. см

$$53 \dots \dots \dots 36,45$$

$$X_1 \text{ (в 25,00 куб. см)} - 0,0036588 \cdot 22,30 \quad X_1 = \frac{0,0036588 \cdot 22,30 \cdot 53}{36,45} = 0,11862$$

Якщо в 25,00 куб. см розчину міститься 0,11862 г соди, то в літрі а через те й у взятій відсипці, розчиненій у літрі, кількість соди визначиться з пропорції:

$$\begin{array}{l} 25,00 \dots \dots \dots 0,11862 \\ 1000 \dots \dots \dots X_2 \end{array} \quad X_2 = \frac{0,11862 \cdot 1000}{25,00} = 4,7448.$$

У відсотках знайдена кількість визначиться так:

$$\begin{array}{l} 5,0000 \text{ г (відсипка) містить } 4,7448 \text{ г} \\ 100 \text{ г} \dots \dots \dots X_3 \end{array} \quad X_3 = \frac{4,7448 \cdot 100}{5,0000} = 94,90\%$$

* Тут, як і в дальшому викладі, Am означає групу NH_4 .

Проте обчислення відсотка можна узагальнити в одній формулі, придатній для всіх випадків.

Щоб вивести таку формулу, злучимо всі вартості X_1, X_2, X_3 .
Тоді для відсоткового вмісту (С) дістанемо

$$C = \frac{0,0036588 \cdot 22,30 \cdot 53 \cdot 1000 \cdot 100}{36,45 \cdot 25,00 \cdot 5,0000}$$

Цю формулу, розділивши попереду чисельника та знаменника на 1000, можна подати в такій формі:

$$C = \frac{0,0036588}{0,03645} \cdot \frac{22,30}{25,00} \cdot \frac{53}{5,0000} \cdot 100 \cdot \frac{1}{1}$$

Останній чинник має на меті вказати, що відсіпку розчинено в 1 літрі. Перший чинник є відношення даного титру (HCl) до титру однонормального, цебто є сучинник нормальності HCl. Поділивши, дістанемо: $K_{HCl} = 0,10037$.

Помножаючи K_{HCl} на відношення $\frac{22,3}{25}$, ми, згідно з загальною формулою, дістанемо, сучинника нормальності соди: $K_{Na_2CO_3} = \frac{22,3 \cdot 0,10037}{25} = 0,08953$. Отже, перші два чинники разом дають сучинника нормальності соди, взагалі досліджуваної речовини. Останні три чинники можна подати так: $\frac{53}{5 \cdot 1} \cdot 100$. Чисельник дробу є величина грам-еквівалента (Е); перший чинник у знаменнику, 5, є відсіпка (р); другий чинник, одиниця, є знаменник дробу ($\frac{1}{1}$), що показує, в якій частині літра розчинено відсіпку. Якщо останню взято в 2 m разів меншу, то її треба розчинити в $\frac{1}{2} \cdot \cdot \cdot \frac{1}{m}$ частині літра, і на місці одиниці ми повинні поставити в знаменнику 2 m. Тим то загальна формула буде така:

$$C = 100 K \frac{E}{p \cdot m} \quad (1)$$

Згідно з цією формулою треба обчислити тільки К; решта величин відомі.

Щойно виведена формула чимало спрощується, коли відсіпки взято стільки, що вона дорівнює теоретично обчисленій. Тоді для однонормального розчину соди матимемо: $C = 100 \cdot K \cdot \frac{53}{53 \cdot 1}$

Тут визначення $\frac{E}{p \cdot m} = 1$. Для децинормального розчину $\frac{E}{p \cdot m} = \frac{53}{53/10} = 10$; для $\frac{1}{n}$ нормального розчину $\frac{E}{p \cdot m} = \frac{53}{53/n} = n$. Тоді, коли відсіпки взято стільки, що вона дорівнює теоретично обчисленій, формула буде така.

$$C_n = 100 \cdot K \cdot n \quad (2)$$

Як бачимо з формули, щоб обчислити відсотковий вміст, треба насамперед обчислити К досліджуваної речовини. А величина n, обернена до порядку нормальності, надзвичайно проста. Якщо ми хочемо виготувати 0,1, 0,05 або 0,01 нормальний розчин, то n дорівнюватиме 10, 20 або 100.

Тепер застосуємо формулу для різних випадків обчислення.

1. Взято відсіпку соди 1,2500 г і розчинено в 250 куб. см води. На 25 куб. см розчину соди витрачено пересічно 22,30 куб. см розчину HCl ($K=0,10037$).

$$K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,10037 \cdot 22,40}{25,00} = 0,08953$$

$$\text{Звідсіля } C = 100 \cdot K \cdot \frac{E}{p \cdot m} = \frac{100 \cdot 0,08953 \cdot 53}{1,2500 \cdot 4} = 94,90\%$$

2. Відсіпка соди дорівнює 1,3250 г, цебто теоретично обчислений. Як у попередньому випадку, на 25,00 куб. см розчину соди витрачено 22,30 куб. см розчину HCl ($K=0,10037$). З попереднього $K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,08953$ куб. см. Відсоток визначиться з формули (2).

$$C_n = 100 \cdot K_n = 100 \cdot 0,08953 \cdot 10 = 89,53\%$$

3. На відсіпку технічної соди, 0,1299 г, взятої з таким розрахунком, щоб вийшов приблизно децинормальний розчину 25,00 куб. см ($1/40$ літра), витрачено 21,00 куб. см розчину HCl ($K=0,1$). Звідсіля:

$$K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{21,00 \cdot 0,1}{25,00} = 0,08400; \text{ тим то } C = 100 \cdot 0,08400 \cdot \frac{53}{0,1299 \cdot 40} = 85,68\%$$

4. На відсіпку 0,1325 тої самої соди витрачено 21,42 розчину HCl ($K=0,1$). Відсіпка ця дорівнює теоретично обчислений, тим то обчислення провадять за формулою: $C_n = 100 \cdot K_n$.

$$K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{21,42 \cdot 0,1}{25,00} = 0,08568$$

$$\text{Звідсіля } C_n = 100 \cdot 0,08568 \cdot 10 = 85,68\%$$

5. Відважено 10,1550 г концентрованої хлоридної кислоти та розводнено її до літра з тим, щоб виготувати приблизно децинормальний розчин. Під час титрування виявилось, що на 25,00 куб. см розчину NaOH ($K=0,09772$) витрачено пересічно 24,30 куб. см розчину HCl.

$$\text{Очевидно, що } K_{\text{HCl}} = \frac{25,00 \cdot 0,09772}{24,30} = 0,10053, \text{ бо } p = 10,1550$$

$$E = 36,45, m = 1, \text{ то } C = \frac{100 \cdot 0,10053 \cdot 36,45}{10,1550} = 36,08\%$$

6. Щоб визначити, скільки відсотків заліза є в залізному дроті, розчиняють дріт у H_2SO_4 . Залізо II-сульфат, що постав у наслідок розчинення, титрують розчином KMnO_4 . Припустимо, що відважено теоретично обчислену кількість залізного дроту, щоб виготувати 250 куб. см децинормального розчину, цебто $5,584 : 4 = 1,3960$ г. Далі припустимо, що на 25,00 куб. см розчину FeSO_4 витрачено пересічно 24,88 куб. см розчину KMnO_4 ($K=0,10005$). Звідсіля $K_{\text{FeSO}_4} = (24,88 \cdot 0,10005) : 25 = 0,09957$.

$$\text{Отже, } C_n = 100 \cdot 0,09957 \cdot 10 = 99,57\%$$

7. Взято відсіпку CaCO_3 з таким розрахунком, що для того, щоб її розчинити, треба було б 25,00 куб. см децинормального розчину HCl. Відсіпку пересичують 50,00 куб. см розчину HCl ($K=0,10037$). Щоб невра-

лізувати зайвину HCl, витрачено 26,55 куб. см розчину NaOH ($K = 0,09772$). Виявилось, що відсіпка дорівнює 0,1500 г, цебто трохи більша від теоретично обчисленої. Визначити, скільки відсотків CaCO_3 у даній речовині.

$$K_{\text{CaCO}_3} = \frac{50,00 \cdot 0,10037 - 26,55 \cdot 0,09772}{25,00} = 0,09700$$

$$\text{Звідсіля } C = 100 \cdot 0,09700 \cdot \frac{50}{0,1500 \cdot 40} = 80,83\%$$

Варіант. Коли б ми хотіли визначити, скільки відсотків є CaO в даній речовині, то повинні були б поставити в чисельнику замість $E_{\text{CaCO}_3} = 50$, $E_{\text{CaO}} = 28$.

8. На відсіпку 0,3000 г хлорового вапна, взятого з таким розрахунком, щоб на титрування йоду, що вив'язався з підкисленого розчину KJ, було витрачено 25,00 куб. см децинормального розчину тіосульфату, фактично витрачено 26,00 куб. см тіосульфату.

$$K_{\text{CaCl}_2\text{O}} = \frac{26,00 \cdot 0,1}{25,00} = 0,1040$$

$$C = 100 \cdot \frac{0,104 \cdot 35,45}{0,3 \cdot 40} = 30,72\%$$

У чисельнику взято грам-еквівалент для хлору, бо, аналізуючи хлорове вапно, визначають, скільки в ньому є діяльного хлору.

9. Відважено 0,1087 г MnO_2 , цебто теоретично обчислену кількість, потрібну, щоб оксидувати 25,00 куб. см децинормального розчину оксалатної кислоти ($K = 0,1$). Відсіпку розклали, додавши H_2SO_4 , 50,00 куб. см розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. На оксидацію зайвини $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ витрачено 89,07 куб. см. $\frac{1}{35}$ нормального розчину KMnO_4 ($K = 0,028571$).

$$K_{\text{MnO}_2} = \frac{50,00 \cdot 0,1 - 89,07 \cdot 0,028571}{25,00} = 0,09820$$

$$\text{Звідсіля } C_n = 100 \cdot 0,09820 \cdot 10 = 98,20\%$$

У всіх вище розібраних прикладах сучинник переходу дорівнював одиниці. У нижче розібраних прикладах один із компонентів титрування змінює величину свого грам-еквівалента залежно від реакції, а через те, сучинник переходу не дорівнює одиниці.

10. Відважено 2,7800 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ й розчинено в 250 куб. см води. На 10,00 куб. см розчину витрачено 16,58 куб. см розчину KMnO_4 ($K = 0,10006$).

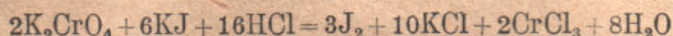
Титр KMnO_4 визначено за $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, цебто при наявності зайвини кислоти, коли KMnO_4 редукується вив'язуючи 5 атомів кисню; а реакція MnSO_4 відбувається за рівнянням, де KMnO_4 редукується, вив'язуючи з атомів кисню. У першому випадку $E'_{\text{KMnO}_4} = M/5$, у другому — $E''_{\text{KMnO}_4} = M/3$.

$$\text{Звідсіля } Q = M/5 : M/3 = 3/5 = 0,6$$

$$\text{Отже, } K_{\text{MnSO}_4} = \frac{16,58 \cdot 0,10006 \cdot 0,6}{10,00} = 0,0995;$$

$$C = \frac{100 \cdot 111,53 \cdot 0,0995}{2,7800 \cdot 4} = 99,78\%$$

11. Визначити йодометричним способом скільки відсотків K_2SO_4 міститься в даному препараті, згідно з рівняннями:



Як бачимо з рівнянь, розчинів $BaCl_2$ і K_2CrO_4 беруть із зайвиною в відношенні до попередніх компонентів титрування, а лишок K_2CrO_4 визначають йодометричним способом. Отже, в даному разі ми маємо титрування з подвійною зайвиною, коли міняється величина грам-еквівалента для K_2CrO_4 від $M/3$ (йодометрична реакція) до $M/2$ (реакція з $BaCl_2$).

Відважено соли 1,0392 г, а це становить точну відсіпку, щоб виготувати 0,05N розчин в 250 куб. см.

Хід визначення полягає ось у чому. До 25,00 куб. см розчину K_2SO_4 додають 25,00 куб. см $BaCl_2$ ($K=0,1N$); зайвину $BaCl_2$ пересичують 25,00 куб. см розчину K_2CrO_4 ($K=0,2N$); до лишку K_2CrO_4 додають із зайвиною підкисленого розчину KJ . Йод, що вив'язався, титрують розчином тиосульфату. Припустимо, що тиосульфату витрачено 55,50 куб. см ($K=0,1N$).

Отже, щоб обчислити K із загальної формули, ми маємо такі дані: $V=25,00$ куб. см (K_2SO_4); $A_1=25,00$ куб. см ($BaCl_2$); $K_1=0,1$; $Q_1=1$; $A_2=25,00$ куб. см (K_2CrO_4); $K_2=0,2$; $Q_2=1$; $A_3 \dots A_{n-1}$ дорівнює нулеві; $A_n=55,50$ куб. см; $K_n=0,01$; $Q_n=M/3 : M/2 = 2/3$.

$$\text{Отже, } K_{K_2SO_4} = \frac{25,00 \cdot 0,1 - 25,00 \cdot 0,2 + 55,50 \cdot 0,1 \cdot 2/3}{25,00} = 0,048$$

$$\text{Звідсіля } C_n = 100 \cdot 0,048 \cdot 20 = 96,00\%$$

У всіх розібраних вище прикладах за загальною формулою визначувано сучинника нормальности; не важко впевнитися, що так само легко визначити й усі інші величини, що входять у формулу; це можна показати на такому прикладі.

Скільки куб. см 0,05N розчину оксалатної кислоти буде витрачено на 25,00 куб. см 0,01 молярного розчину $KMnO_4$, що бере участь у реакції з формальдегідом (у лужному середовищі)?

Насамперед треба перейти від молярного розчину до нормального за формулою: $\alpha = S/K$. Маємо $1/3 = 0,01 : K : K = 0,03N$. Крім того, $KMnO_4$ міняє величину грам-еквівалента від $M/5$ (у реакції з оксалатною кислотою) до $M/3$ (у лужному середовищі). Отже,

$$Q = M/5 : M/3 = 3/5$$

$$25,00 \cdot 0,03 = X \cdot 0,05 \cdot 3/5; \quad X = \frac{25,00 \cdot 0,03 \cdot 5}{3 \cdot 0,05} = 25,00 \text{ куб. см}$$

Якщо в формулі $C = 100 \cdot K \frac{E}{p \cdot m}$ замінити K його визначенням із загальної формули, то дістанемо:

$$C = \frac{100 \cdot E}{p \cdot m} \left[\frac{A_1 K_1 Q_1 - A_2 K_2 Q_2 + A K Q \dots \pm A_n K_n Q_n}{V} \right]$$

Остання формула є найзагальніше визначення, що зв'язує всі елементи об'ємноаналітичних обчислень, і кожний елемент з цієї формули можна визначити, відповідно перетворюючи її. Формулу цю можна застосовувати для будь-якого числа компонентів титрування та для будь-яких концентрацій.

§ 12. Визначення відсоткового вмісту за бюретою.

Особливий практичний інтерес, приміром, у контролі виробництва має той випадок, коли витрачений об'єм робітного розчину безпосередньо визначає відсотковий вміст досліджуваної речовини.

Щоб визначити умови, що за них це є можливе, розглянемо такий випадок. Припустімо, що ми виготовили один літр точно децинормального розчину, відваживши для того 5,3000 г соди, що являє собою 100%-ий препарат. Якщо ми тепер візьмемо 100 куб. см, цього розчину і будемо титрувати його точно децинормальною кислотою, то її, очевидно, доведеться витратити 100 куб. см.

Певна річ, за таких умов і куб. см відповідає одному відсотку. Як можна зформулювати ці умови?

Робітний розчин, що завжди має бути в бюреті, мусить бути точно нормальний (1N, 0,1N, 0,01N тощо). Щоб виготовити розчин досліджуваної речовини, що своєю нормальністю відповідає робітному розчинowi, треба взяти відсіпку, яка б точно дорівнювала теоретично обчислений.

Як було вже сказано вище, титруючи 100 куб. см. доводиться витрачати так само 100 куб. см робітного розчину, цебто більш, ніж одну бюрету.

Зважаючи на те, що двічі наповнювати бюрету для того, щоб раз титрувати, є річ дуже забарна; можна, щоб цього уникнути, брати для титрування 50 куб. см, а покази бюрети помножити на два¹. Очевидячки, титруючи 25 куб. см, покази бюрети доведеться помножити на чотири.

Припустімо, що ми маємо 80%-ву соду. Відважили точно 5,3000 г. і розчинили в 1 літрі води. Очевидячки, титруючи 100 куб. см робітного розчину, доведеться витратити 80 куб. см, а це відповідатиме 80%; титруючи 50 куб. см, і 24 куб. см, витрачатимемо відповідно робітного розчину 40 куб. см і 20 куб. см. Помноживши витрачені об'єми на 2 й на 4, матимемо 80%.

Такий „бюретний“ спосіб обчислювати відсотки, що не потребує по суті жодних обчислень відсотків, дуже рентабельний у тих випадках, коли провадять масове титрування одного типу, а це надто часто буває в виробничих лабораторіях.

У таких випадках „підганяння“ робітних розчинів до точної нормальності, яке забирає багато часу, окупається вщерть.

Можна заперечувати потребу брати теоретично обчислені відсіпки, бо це, загалом кажучи (надто коли доводиться зважувати до четвертого десяткового знака), забирає багато часу.

Проте й тут можна децю спростити. Якщо припустити, що зважування з точністю до 0,1% здебільшого цілком прийнятне, то можна зважувати один грам з точністю до одного міліграма, а відсіпки 5 і 10 грамів можна брати з точністю щось до 5 мг і 0,01 г*.

¹ Якщо речовина має кристалізаційну воду, що частково зв'язується, то вона може мати понад 100%. Очевидно, в цьому випадку і, титруючи 50 куб. см, доведеться витрачати робітного розчину понад одну бюрету. Тоді доцільніше брати для титрування 25 куб. см, помноживши покази бюрети на 4.

* Див. § 20. Відсоткові помилки під час об'ємноаналітичних визначень.

Тільки відсіпки, менші від одного грама, що їх треба зважувати до 4 десяткового знака, є нерентабельні.

Бюретний спосіб визначати відсотки можна застосовувати не тільки безпосередньо титруючи, але й титруючи за зайвиною. Це найкраще можна показати на прикладі.

Припустімо, що ми відважили точно 6,2430 г* 96% синього каменя і розчинили в $\frac{1}{2}$ літрі води. До 25 куб. см одержаного розчину додали 50 куб. см точно децинормального розчину NaOH. Під час нагрівання до кипіння, підження та промивання на відорідок витрачено 26 куб. см точно децинормального розчину HCl. Отже, очевидно, 50—26 = 24 куб. см дадуть об'єм розчину їдкого натрію, що прореагував з 20 куб. см розчину синього каменя. Звідси відсотковий вміст синього каменя:

$$C = 24 \times 4 = 96\%$$

Розділ III

Методи об'ємної аналізи

§ 13. Класифікація метод об'ємної аналізи

Обсяг питань, розв'язуваних методами об'ємної аналізи, досить обмежений. Це залежить від характеру тих хемічних процесів, що на них засновані об'ємноаналітичні визначення. Треба, щоб згадані процеси відбувалися в неодмінно певному напрямі до кінця; треба, щоб вони якнайменше залежали від концентрації й температури; треба, щоб речовини, що взаємочиняють, реагували в певно визначених відношеннях; треба, щоб кінць взаємовпливу помічати точно й різко. Через це саме далеко не всі питання хемічної аналізи можна розв'язати об'ємним способом.

Поза тим усім реакцій, що їх об'ємна аналіза намагається використати для своїх потреб, досить багато і вони різноманітні. Щоб запровадити однієї і порядку в об'ємноаналітичні визначення, що лежать в їхній основі, реакції ділять на групи. У межах кожної групи визначення провадять, наскільки це можна, однаковими способами; сукупність цих способів і становить методу.

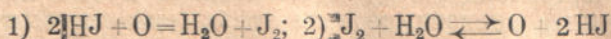
Кожна метода характеризується одним або двома основними рівняннями, що визначають собою ідею всієї решти рівнянь методи. Приміром взаємовплив між усіма кислотами та лугами — це власне насичення гідроксильних йонів водневими або, навпаки, за рівнянням: $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$. У визначення, що мають за основу останнє рівняння, становлять зміст методи насичення¹.

* Щоб точніше з'ясувати умови, що дозволяють зrealізувати згаданий випадок, треба розв'язати таке завдання.

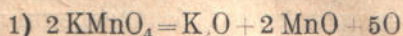
Взято точну відсіпку речовини, обчисленої теоретично, щоб виготовити 1/п нормальний розчин в одному літрі; треба визначити співвідношення між сучинниками нормальності досліджуваного й робітного розчинів для того випадку, коли на взаємодію стовідсоткової речовини витрачається 100 куб. см робітного розчину.

¹ Сукупність визначень кислот та основ у підручниках об'ємної аналізи, як і звичайно, звуть методами насичення. Згідно з даною характеристикою методи нам здається, що доцільніше всю сукупність одноманітних способів визначення кислот і основ називати методом насичення. Яка б не була велика різноманітність згаданих визначень, проте для всіх їх можна встановити деякі одноманітні способи, що раз-у-раз повторюються; їх завжди легко винести за дужки випадкових відхилень, що становлять індивідуальні особливості кожного окремого визначення. Сукупність таких одноманітних способів практично здійснює одну ідею методи, що визначається

Численні процеси оксидації й відновлення можна розбити на дві групи: до першої належать реакції відновлення вищих кисневих сполук за допомогою HJ і оксидаційні реакції впливом йоду за двома основними рівняннями:



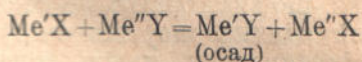
До другої групи належать оксидаційні реакції калійперманганатом, KMnO_4 . Основні рівняння редукції KMnO_4 виведено в параграфі про грам-еквівалент:



та



Реакції першої групи становлять зміст йодометрії, а методу, засновану на редукції KMnO_4 , звуть перманганатометрією. Окрему групу становлять різноманітні реакції, що їх можна об'єднати загальним для всіх їх рівнянням:



Визначення, засновані на здатності первнів давати нерозчинні сполуки, становлять зміст методи осаджування.

Крім того, для завдань кожної методи стараються встановити можливі типи, що об'єднують завдання того самого порядку. Через це саме, коли ми розв'язали одне завдання даного типу, то гадається, що ми вміємо розв'язувати й інші. Подруге, розв'язавши по одному завданню кожного типу, працівник може охопити методу в цілому. Ось через що працівник повинен яскраво вбачати характер розв'язуваного завдання й визначати його місце серед інших завдань цієї методи. З цього погляду далеко корисніше розв'язати 3—4 завдання, що охоплюють усі типи методи, аніж розв'язувати десяток завдань, але одного якогось типу.

Існування чотирьох метод справляє враження, наче рівнобіжно існує чотири групи питань і що кожному з цих груп можна розв'язувати тільки одною якоюсь методою, що в, і аж ніяк якоюсь іншою з них. А звідсіля недалеко й від того, щоб скласти собі уяву про те, що всі методи об'ємної аналізи наче зовсім ізольовані одна від одної. Але така уява справедлива доти, доки йде мова за безпосереднє титрування, коли досліджувана речовина безпосередньо реагує з робітним розчином без будь-яких попередніх маніпуляцій і без проміжних робітних розчинів. Приміром, соду безпосередньо титрують хлоридною кислотою, але не можна її безпосередньо відтитрувати перманганатом.

А на ділі можна за допомогою спеціальних методологічних способів установити між усіма методами об'ємної аналізи тісний зв'язок. Цей зв'язок набуває свого визначення в одності метод об'ємної аналізи, а здійснити його можна правилом зайвин і правилом заміщення.

Наявність такого зв'язку збільшує сучинник методологічного використання окремих метод об'ємної аналізи, бо дозволяє, принаймні теоретично, будь-яке питання розв'язувати першою-ліпшою методою об'ємної аналізи.

основним рівнянням. Практично здійснити ідею тої самої методи можна, зрозуміло, різними способами. Отже, метода може бути одна, а способів практично здійснити її ідею може бути кілька. Приміром, ідею визначення Ідких лугів, разом з алькалійними карбонатами, методою насичення, здійснюють двома способами—Winkler'овим та Warder'овим.

§ 14. Правило зайвин

Безпосереднім титруванням найлегше розв'язувати об'ємноаналітичні завдання. Натрійгідроксид і соду дуже легко й хутко можна визначити титрованим розчином кислоти; те саме треба сказати й про титрування тіосульфатом йоду, що вив'язався під час реакції.

Проте число таких завдань обмежене; зводити до них об'ємну аналізу—це виходить звужувати обсяг її застосування.

Тим то постає потреба розширити об'ємноаналітичні рамки, бо велике число завдань не можна розв'язати безпосереднім титруванням. Такий, приміром, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, що його не можна безпосередньо титрувати ні за одною методою об'ємної аналізи.

Число можливих завдань цього типу дуже велике, і з-поміж них є багато таких, що мають велику технічну вагу (визначення сульфатних солей у воді, сірки в вугіллі, у руді тощо); число завдань, що їх фактично можна розв'язати, досить невелике. Це через те, що розв'язання таких завдань, як $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, має випадковий характер. А втягати в сферу об'ємної аналізи завдання, що виключають безпосереднє титрування, можна тільки коли є загальний підхід, що дає змогу пляномірно й систематично розбиратися в усіх випадках, навіть складніших за $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Зміст такого підходу буде виявлено, коли є правила або загальні твердження, що дозволяють розв'язувати будь-які питання одною з метод об'ємної аналізи.

А розв'язати якенебудь питання даною методою—це виходить скласти рівняння, що приводить розв'язання питання до основного рівняння методи.

Отже, найзагальніший шлях до розв'язання завдань, що виключають безпосереднє титрування,—це скласти рівняння, що приводять нас до основного рівняння цікавої або заданої нам методи.

Умови, що, дотримуючи їх, у всіх випадках можна правильно скласти потрібні рівняння, треба зформулювати так:

1. Треба, щоб рівняння зв'язували два головні члени: основний, що визначає завдання, і член, спільний з одним із членів основного рівняння. Зв'язок цей можна визначити або за допомогою одного рівняння, або циклом проміжних рівнянь.

2. Треба, щоб основний член кількісно виходив із сфери реакції.

3. Треба, щоб спільний член і члени проміжних рівнянь також кількісно виходили із сфери реакції.

4. Спільний і проміжний члени треба брати з зайвиною проти попереднього члена і треба, щоб вони виявили титровані розчини.

Спільний член виходить, як остання зайвина; його ми й визначаємо безпосередньо.

Зайвини становлять лишки проти попереднього члена.

Теоретично число лишків може бути необмежене; фактично їх буває не більше як три. Розв'язання питань за допомогою послідовного заміщення одного лишку дальшим і становить зміст методи зайвин.

Правило зайвин придатне й у тих випадках, коли дану речовину з різних причин не можуть або не хотять визначати за відповідною методою, а титрують за методою найдоцільнішою або бажаною в даних обставинах. Приміром, KCl звичайно визначають за методом осаджування, але в присутності готових розчинів і відповідного індикатора його можна визначити за методом насичення, якщо є відповідні розчини та індикатори.

Сказане з'ясуємо на прикладах:

I. Титрування за одною зайвиною

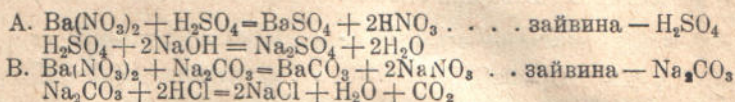
Приклад 1. Визначити $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ методом насичення.

ут $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, становлячи завдання, входить у рівняння, як основний член.

Беручи на увагу, що в основі методи насичення лежить рівняння: $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$, за спільного члена ми повинні взяти член, що має в собі водневі йони (у цьому випадку H_2SO_4) або гідроксильні йони (у цьому випадку Na_2CO_3)*.

Спільні члени треба брати з зайвиною (найкраще подвійні), лишки можна відтитрувати в першому випадку за допомогою розчину NaOH , у другому випадку — хлоридної кислоти.

Отже намічаються два можливі варіанти:

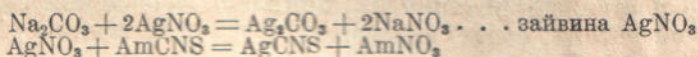


Розглянувши ці два варіанти, можна побачити, що перший не дає правильного розв'язання. Хоч основний член кількісно виходить із сфери реакції (у формі BaSO_4), проте кількість водневих йонів спільного члена однакова як у лівій, так і в правій частині рівняння.

Другий варіант дає правильне розв'язання, бо не тільки $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, але й Na_2CO_3 кількісно виходить із сфери реакції.

Приклад 2. Визначити Na_2CO_3 методом осаджування.

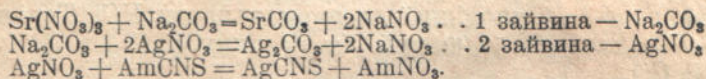
Беручи на увагу, що AgNO_3 є один із компонентів титрування методом осаджування (а через те буде спільний член) і кількісно виходить із сфери реакції, коли взаємно впливає з Na_2CO_3 , ми можемо написати такі рівняння:



II. Титрування з подвійною зайвиною

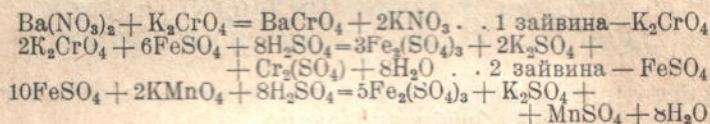
Приклад 1. Визначити SrCO_3 методом осаджування. Насамперед готуємо неутральну сіль, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, розчиняючи стронцій-карбонат в HNO_3 ** і нейтралізуючи зайвину кислоти за допомогою NaOH , додавши фенолфталеїну.

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ кількісно виходить із сфери реакції, коли взаємовпливає з Na_2CO_3 , тим то, беручи на увагу щойно розібраний вище приклад, ми можемо написати такий ряд рівнянь:



Приклад 2. Визначити $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ манганометричним способом.

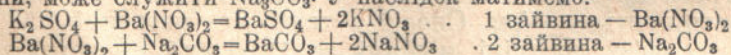
Хід визначення стає ясний з таких рівнянь:



Першу зайвину, K_2CrO_4 , обробляють зайвиною титрованого розчину FeSO_4 , а зайвину FeSO_4 титрують розчином KMnO_4 .

III. Титрування з потрійною зайвиною

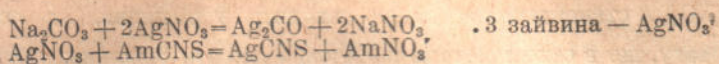
Приклад 1. Визначити K_2SO_4 методом осаджування. Вище було відзначено, що один із компонентів титрування в методі осаджування є AgNO_3 ; подруге, знаємо, що $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ *** кількісно виводить із сфери реакції сульфатні іони. Ланкою, що зв'язує ці дві речовини, може служити Na_2CO_3 . У наслідок матимемо:



* Гідроксильний йон міститься в NaOH , що постає в наслідок гідролізу: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3$. Вільний NaOH , очевидно, взяти не можна, бо $\text{Ba}(\text{OH})_2$, що з'являється в правій частині рівняння, добре розчинний і не виходить із сфери реакції.

** Тут, очевидно, не можна брати HCl , щоб розчинити SrCO_3 , бо тоді ми ввели б у розчин йони хлору, що осаджують йони срібла.

*** Тут, очевидно, не можна брати BaCl_2 , бо тим самим ми ввели б у розчин йони хлору, що осаджують йони срібла.

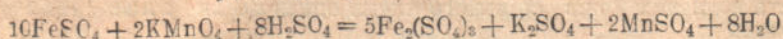
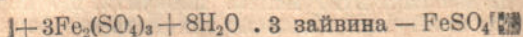
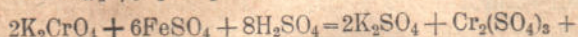
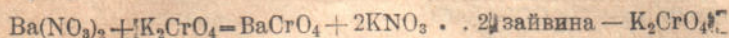
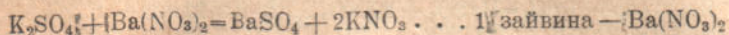


Останню зайвину титрують амонійтіоціанатом.

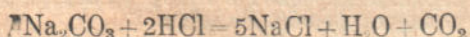
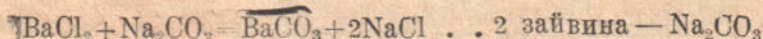
Приклад 2. Визначити K_2SO_4 манганометричним способом.

Вище було сказано, що $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ кількісно виводить сульфатні йони із сфери реакції; подруге, KMnO_4 і FeSO_4 реагують одне з одним, кількісно виходячи із сфери реакції. Ланкою, що зв'язує FeSO_4 і $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, може служити K_2CrO_4 .

У наслідок матимемо Шварців спосіб¹.



Техніка визначення методом зайвин має розв'язати питання про відносні об'єми й концентрації компонентів титрування та про способи оброблення осаду, що здебільшого утворюється, коли взаємовпливають титровані розчини. Щоб зосередити увагу на чомунебудь певному, конкретно розв'яжемо поставлені питання на прикладі визначення сульфатної соли Клемовим способом²; суть його можна позначити такими рівняннями:



Усі розчини (K_2SO_4 , BaCl_2 , Na_2CO_3) можна виготувати приблизно однакової нормальности, відповідної до нормальности HCl . Тоді до 25,00 куб. см розчину K_2SO_4 додають 50,00 куб. см розчину BaCl_2 , а потім 100 куб. см розчину Na_2CO_3 .

Але можна виготувати розчин з таким розрахунком, щоб кожний був удвоє міцніший від попереднього. Тоді до 25,00 куб. см розчину K_2SO_4 (0,05N) додають 25,00 куб. см розчину BaCl_2 (0,1N), а потім 25,00 куб. см розчину Na_2CO_3 (0,2N). Вибір того чи того способу залежить від обставин роботи.

Другий істотний момент техніки, що припускає тут чотири можливі варіанти, стосується до оброблення осаду.

1. До 25,00 куб. см розчину K_2SO_4 додають 25,00 куб. см розчину BaCl_2 , а потім 25,00 куб. см розчину Na_2CO_3 . Осад BaCO_3 хутко осідає при звичайній температурі, допомагаючи хутко осідати BaSO_4 , що сам по собі осідає дуже поволі. У наслідок дістають 85,00 куб. см. Відпіджують аліквотну частину. З прозорого відпідку беруть 25,00 куб. см і титрують хлоридною кислотою. Наслідки титрування множать на три. Усі операції треба провадити на холоді, бо, нагріваючись, течиво випаровується й зменшується об'єм. Спосіб хуткий, але неточний.

Поперше, об'єм на ділі менший за 75,00 куб. см через те, що з розчину випадає осад. Поправка на величину об'єму осаду не доходить свої мети, бо дається знати друга причина похибки — захоплення до осаду осадника, в цьому випадку Na_2CO_3 .

¹ Annalen d. Ch. u Ph.—NR.VIII, 98 (1852).

² Zeit. f. anal. Ch.—IX, 122 (1870).

* Іноді доцільніше брати по 10,00 куб. см, а надто коли хотять мати кінцевий об'єм якнайменший.

Промивання чимало сприяє видаленню осадника з осаду, але цей варіант виключає промивання. Тим то цей варіант придатний тільки для попередніх грубих визначень.

2. До 25,00 куб. см розчину K_2SO_4 додають 25,00 куб. см розчину $BaCl_2$. Кип'ячать, цідять і промивають $BaSO_4$, поки не видалиться $BaCl_2$. До відцідку додають 25,00 куб. см розчину Na_2CO_3 . Знову кип'ячать, цідять і промивають, поки не видалиться осад Na_2CO_3 . Увесь відцідок титрують хлоридною кислотою.

Користаючи з цього варіанту, об'єми титрованих розчинів добирають так, щоб об'єм витраченої на титрування хлоридної кислоти не був більший за об'єм бюрети.

Щоб швидше було, можна не відціджувати $BaSO_4$, нехтуючи невеличку помилку від взаємовпливу $BaSO_4$ і Na_2CO_3 :



Цей варіант дає найточніші наслідки, але незручний через велику величину кінцевого об'єму розчину та малу концентрацію цього розчину.

3. До 25,00 куб. см розчину K_2SO_4 у колбі місткістю 100 куб. см послідовно додають як вище вказано, по 25,00 куб. см розчинів $BaCl_2$ і Na_2CO_3 , доливають до риси водою і збовтують.

Більшу частину відціджують, беруть по 25 куб. см і титрують хлоридною кислотою. Наслідки титрування множать на чотири.

Цей варіант подібний до першого, але вигідно різниться від нього тим, що в ньому можна кип'ятити, і ту частину, що випаровує, компенсувати, додаючи води й доводячи рівень до риси. Коли кип'ятити, то осад швидше осідає й виходить чистіший, цебто менше в ньому осадника. Відсоткова помилка від осаду менша, аніж у першому варіанті, бо відноситься до більшого об'єму.

4. До 25,00 куб. см розчину K_2SO_4 додають 25,00 куб. см розчину $BaCl_2$, кип'ячать, проціджують і промивають, поки не видалиться з осаду $BaCl_2$. До відцідку додають 25,00 куб. см (або 50,00 куб. см.)¹ розчину Na_2CO_3 . Коли розчин проясниться, його цідять в вимірчу колбу відповідної місткості й промивають, поки не видалиться з осаду вся сода. Коли охолоне, доливають води до риси і збовтують. Потім беруть по 25,00 куб. см і титрують хлоридною кислотою. Наслідки безпосереднього титрування множать на частку від ділення об'єму колби на об'єм, що його брали на титрування.

Застосуємо четвертий варіант до окремого випадку. Припустимо, що треба точну відсілку K_2SO_4 , щоб виготовити 0,05N розчин. У конічній колішці до 25,00 куб. см розчину K_2SO_4 додають 25,00 куб. см розчину $BaCl_2$ (0,1N); прокип'ятивши, розчин відокремлюють від осаду в другу колішечку, промивають і додають до відцідку 50,00 куб. см розчину Na_2CO_3 . Увесь осад $BaCO_3$ цілком осідає.

Проціджують у вимірчу колбу місткістю в 250 куб. см, промивають осад окропом. До остиглого розчину додають води до риси. Збовтавши, беруть по 25,00 куб. см і титрують хлоридною кислотою (0,1N). Припустимо, що на 21,00 куб. см відцідку пересічно витрачено 8,70 куб. см розчину HCl , отже, на увесь відцідок в об'ємі колби було б витрачено 87,00 куб. см.

$$\text{Звідсіля } K_{K_2SO_4} = \frac{25,00 \cdot 0,1 - 50,00 \cdot 0,2 + 87,00 \cdot 0,1}{25,00} = 0,048N$$

¹ Доцільніше взяти саме 50,00 куб. см, щоб потім не довелося дуже мало витрачати HCl .

Отже, $C_n = 100 \cdot 0,048 \cdot 20 = 96,00\%$.

Четвертий варіант є найдовший, але й досить точний. Проти нього можна хіба заперечувати через те, що осади розчинні, коли промивати їх чистою водою.

У техніці дуже поширений третій варіант, але він дає точні наслідки тільки коли титрувати з одною зайвиною. Об'ємом осаду при цьому звичайно нехтують.

У відповідальних випадках беруть на увагу й об'єм осаду, а його легко визначити з відношення: $V = P/D$.

Вагу осаду P легко визначити звичайними способами вагової аналізи. Питому вагу (D) визначають або з Ляндольтових таблиць, або краще безпосередньо в кожному окремому випадку.

Визначити питому вагу (D) можна пікнометром¹. Попереду зважують пікнометра з водою й довільною кількістю промитого осаду. Зваживши, дістають якусь вагу, A г. Одержана вага складається з ваги самого пікнометра (P), ваги осаду (N) і ваги води (W) в об'ємі пікнометра без ваги води в об'ємі осаду (N/D).

Зваживши осад, перекладають його з пікнометра на щідло, сушать, прожарюють і зважують. Так дізнаються за точну вагу осаду.

А далі зважують пікнометр з водою; тоді дістають якусь вагу, B г. Віднімаючи B від A , дістають формулу, що дозволяє визначити питому вагу.

$$\begin{array}{r} P + N + W - N/D = A \\ P + W = B \\ \hline N - N/D = A - B = K \end{array}$$

Звідсіля виходить:
$$D = \frac{N}{N - K}$$

Визначити питому вагу корисно тоді, коли передбачається провадити цілу низку визначень тої самої речовини.

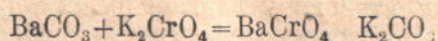
Розв'язуючи завдання правилом зайвин, треба знати походження похибок і способи, як їх уникати.

1. Від збільшення числа компонентів титрування збільшується число вимірювань об'ємів, а через те стає більша й сума помилок, зв'язаних з цими вимірюваннями. Тим то тут особливо треба дотримувати правила розв'язувати завдання й визначати титри робітних розчинів треба за однакових умов.

2. У тих випадках, коли осади, що утворюються, не відщіджують а разом із розчином містять у вимірчу колбу певної місткості й розводять до риси, припускають похибку, що впливає з об'єму осаду. Поправка на об'єм, що його займає осад, через вимірювання цього об'єму власне кажучи, остаточно не компенсує похибки, бо залишається похибка від самого вимірювання об'єму. У серйозних випадках цю обставину треба мати на оці, вибираючи той чи той з можливих варіантів.

3. Якщо осад не відщіджують, то можлива помилка від взаєм впливу осадника з осадом. Це явище особливо виразно виявляється, коли в наслідок взаєм впливу утворюється нерозчинніший осад.

¹ На цьому принципі Ріхард Попер заклад свій спосіб кількісного визначення осадів, не промиваючи й не просушуючи їх (Zet. f. anal. Chem., XVI, 157, 1877 р.).



³А втім, можливі взаємовпливи й такі що в наслідок їх утворюються менше розчинні осади, коли осадник з осадом довго перебувають разом. Приміром, $\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ *.

Тим то попередньою спробою треба встановити можливість і міру такого взаємовпливу, і якщо цей взаємовплив виявиться, осад треба відцідити й промити перед тим, як додавати нового компонента титрування.

4. Осадник дуже часто випадає в осад, спричиняючи цим самим помилку визначення. Приміром, Na_2CO_3 випадає в осад разом із BaCO_3 ; K_2CrO_4 — разом із BaCrO_4 і т. д. Попереду зроблена спроба з промиванням і без промивання осаду визначить величину помилки й покаже, як робити, щоб не було помилки.

5. За описаними вище третім і четвертим варіантами передбачається містити останню зайвину, з осадом і без нього, у вимірчу колбу певної місткості. Титрують частину об'єму, тим то наслідки титрування множать на частку від ділення об'єму колби на об'єм, що його беруть до титрування. Чим більша частка, цебто чим більший об'єм колби, тим більша виходить відсоткова помилка.

Якщо з колбою місткості в 100 куб. см помилка дорівнює 0,5%, то з колбою більшого об'єму, до 250 куб. см, помилка доходить 1,24%. Тим то бажано, користаючи з третього й четвертого варіантів, домагатися того, щоб розчин наприкінці займав якнайменший об'єм.

Не вважаючи на розібрані похибки, що постають у роботі правилом зайвин, це правило дуже поширене в аналітичній практиці.

§ 15. Правило заміщення

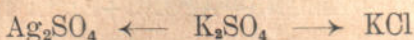
Правило заміщення так само, як і правило зайвин, ставить собі завдання визначати тою чи тою методою об'ємної аналізи будь-яку речовину. А коли для того, щоб безпосередньо визначити цю речовину, непридатна жодна метода об'ємної аналізи, у всякому разі непридатна метода, бажана або можлива за даних обставин. Впливаючи проміжними речовинами, дану речовину А заміщають еквівалентною кількістю речовини В, що її безпосередньо або з зайвиною відтитровують за тою чи тою методою.

Проміжні речовини беруть з невизначеною (найкраще з півторачною) зайвиною, відважують приблизно й розчиняють у невизначеному об'ємі води, отже вони не мають становити титрованих розчинів. Проміжні речовини треба брати з таким розрахунком, щоб їх зайвини не перешкождали титрувати; у противному разі зайвини, що є в розчині, впливаючи тими чи тим реактивами, треба просторово відокремити або видалити, прожарюючи тощо.

За найпростіший приклад правила заміщення може стати йодометричне визначення титру KMnO_4 , що його безпосередньо не титрують тіосульфатом. Впливаючи проміжними речовинами — мінеральною кислотою й KJ — перманганат заміщають еквівалентною кількістю йоду, а тоді вже йод і відтитровують тіосульфатом. Зайвина KJ і мінеральної кислоти не перешкоджає титрувати.

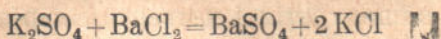
* Див. L. P. Marchlewsky, Zeit. f. anal. Ch. XXXII, 1 (1892 p.). Критика способу M. V. Gawalowsky.

Складніший випадок становить визначення K_2SO_4 за правилом заміщення. У цьому разі K_2SO_4 можна замістити або срібловою сіллю (Ag_2SO_4), або галогенідом (KCl).



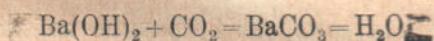
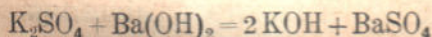
Щоб здійснити перший варіант, K_2SO_4 заміщають срібло сульфатом—впливаючи взятим із зайвиною $AgNO_3$. Розчин випарюють насухо. Сріблонітрат розчиняється в спирті, а сріблосульфат не розчиняється, тим то суху зайвину обробляють спиртом, поки цілком не видалять $AgNO_3$. Розчин випарюють насухо. Сріблонітрат розчиняється в спирті, а сріблосульфат не розчиняється, тим то суху зайвину обробляють спиртом, поки цілком не видалять $AgNO_3$. Сріблосульфат, що не розчинився в спирті, розчиняють у воді й титрують амоній-тіоціанатом. У наслідок виходить Фреріксів спосіб¹.

Другий варіант оснований на таких рівняннях:



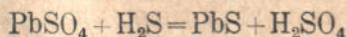
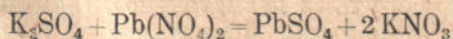
K_2SO_4 заміщають калій-хлоридом за допомогою $BaCl_2$; зайвину барій-хлориду, впливаючи взятим із зайвиною Am_2CO_3 , перетворюють на $BaCO_3$ і $AmCl$. Випарюючи насухо й злегка прожарюючи, $AmCl$ і зайвину $Am CO_3$ видаляють; KCl , процідивши й промивши, відокремлюють від $BaSO_4$ і $BaCO_3$ і титрують сріблонітратом. У наслідок виходить Вайтів спосіб².

Щоб показати гнучкість правила заміщення, подамо ще приклад визначення K_2SO_4 за методом насичення. Тут також можливі два варіанти: $K_2CO_3 \leftarrow K_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4$. Першого варіанта здійснив Жан³; він дійшов заміщення K_2SO_4 калій-карбонатом, діючи барій-гідроксидом і видаляючи зайвину його вуглець IV-оксидом:



Перепускати CO_2 треба при збільшеній температурі, щоб уникнути утворення розчинного в воді барій-карбонату. Відокремлений від $BaSO_4$ і $BaCO_3$ поташ титрують хлоридною кислотою. [2]

Другого варіанта розробив Лінорсєв⁴.



Звільнений проціджуванням та промиванням від зайвини $Pb(NO_3)_2$ осад $PbSO_4$, додавши до нього води, обробляють сірководнем. H_2SO_4 , що утворилася, відціджену від PbS і прокип'ячену, щоб видалити H_2S , титрують ідким лугом.

У деяких випадках доводиться застосовувати правило подвійного заміщення. Приміром, Ендрюс⁵ і Брунс⁶ заміщають K_2SO_4 еквівалентною

¹ С. В. 1903 р., I. стор. 1044.

² С. В. 1888 р., XIX. стор. 811.

³ Zeit. f. anal. Ch. XVIII, 592 (1879).

⁴ С. В. 1888, XIX, стор. 1133.

⁵ Amer. Chem. Journ., II, 567.

⁶ Zeit. f. anal. Ch. XLV, 573 (1906).

кількістю K_2CrO_4 , а K_2CrO_4 — еквівалентною кількістю йоду і цей йод титрують тіосульфатом.

Із розібраних прикладів видно, що правило заміщення оперує завжди з одним титрованим розчином, чим переважає правило зайвин. Проте розробляти його, взагалі кажучи, далеко важче, ніж правило зайвин, тим то правило зайвин універсальніше.

Окремі питання можна розв'язувати й за правилом зайвин і за правилом заміщення.

Перевіривши попереду обидва правила для даного випадку, за даних умов роботи, можна встановити перевагу одного з них.

§ 16 Одність метод об'ємної аналізи

Правило зайвин і правило заміщення дають змогу розробити такі реакції, що дозволяють зв'язати окремі методи об'ємної аналізи в одно ціле. Ці реакції можна назвати перехідними, бо вони дозволяють переходити від одної методи до іншої. Перейти від методи А до методи В — це характеризувати робітні розчини методи А за допомогою робітних розчинів методи В. Якщо робітними розчинами методи А можна характеризувати робітні розчини методи В, то ми, очевидно, перейдемо від методи В до методи А.

Якщо такими перехідними реакціями зв'язати всі методи об'ємної аналізи, то в наслідок цього дістанемо цикли переходів (див. стор. 60).

Розглядаючи цикл переходів, можна бачити, що завдяки перехідним реакціям від кожної методи об'ємної аналізи можна перейти до будь-якої іншої методи. Своєю ідеєю ці переходи „оборотні“, цебто можливі зворотні переходи від кожної дальшої методи до будь-якої попередньої. А справді, як бачимо з рисунка, такі зворотні переходи покищо можна встановити тільки між методами насичення та осаджування.

Безпосереднє практичне значення переходів є в тому, що збільшується число способів титрування, коли визначають той самий титр або розв'язують те саме завдання (див. стор. 60).

Досліджуючи якенебудь окреме питання, можна застосовувати різні методи об'ємної аналізи, і ці методи завдяки переходам набувають гнучкості й стають усебічно діяльним апаратом аналітичного дослідження.

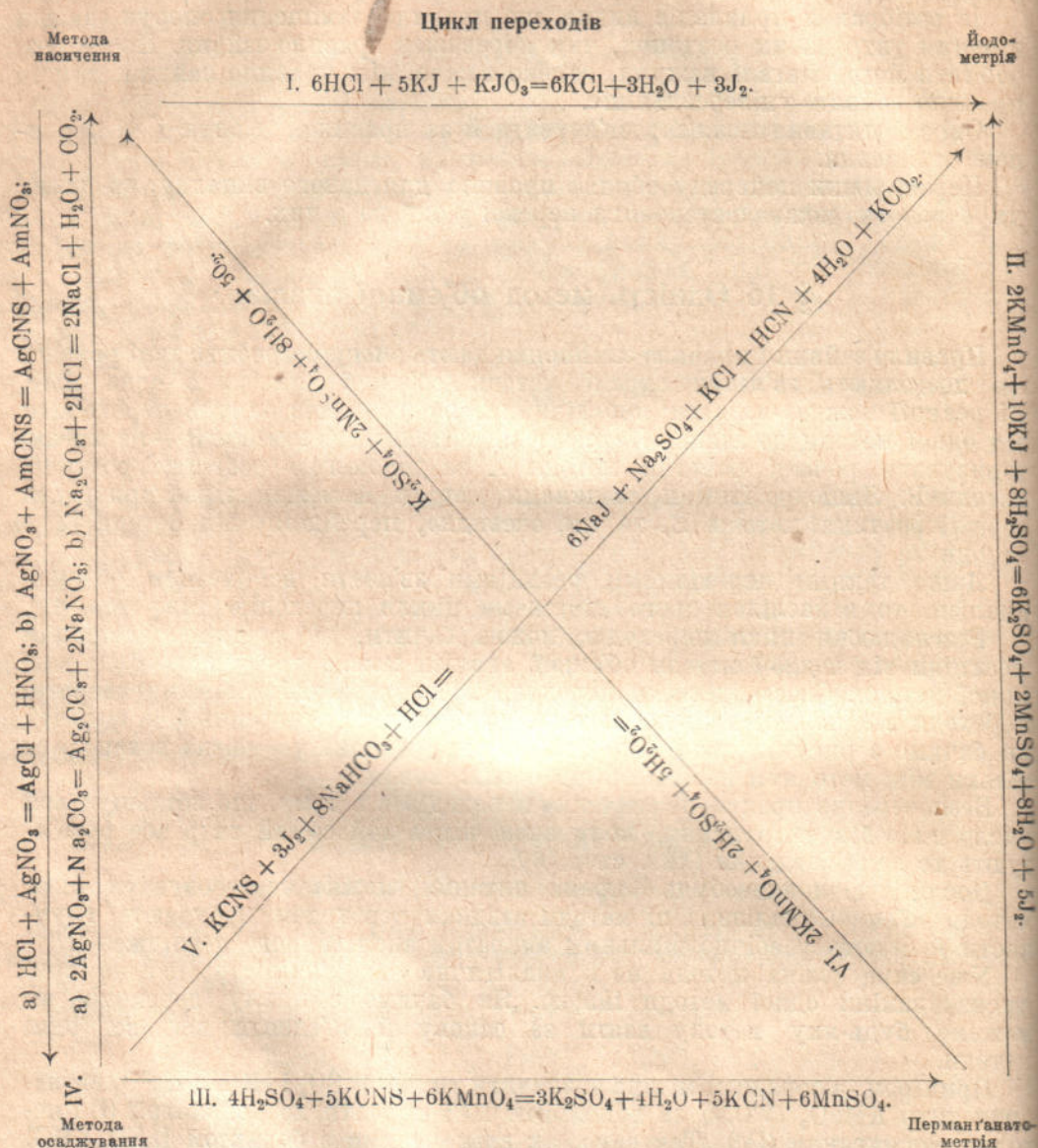
Уже сама кожна метода не є аналітична закам'янілість, що не припускає заміни одної методи іншою. Як бачимо з циклу переходів, ми можемо будь-яку методу взяти за основу й об'єднати нею всі інші методи.

Приміром, з бораксом можна визначити титри H_2SO_4 і HCl , з H_2SO_4 визначити титр $KMnO_4$ (VI), а за допомогою HCl перейти до йодометрії (I) і методи осаджування (IV). Так само, як визначеними з бораксом H_2SO_4 і HCl ми можемо визначити $NaOH$, Na_2CO_3 і т. д., визначеним з H_2SO_4 калій-манганатом можна визначити $H_2C_2O_4$, $FeSO_4$ і т. д.

Отже, з цього погляду всі інші методи є тільки окремі випадки методи насичення. Через це саме ми приходимо до розуміння одности метод об'ємної аналізи. Питання стоїть таке: яку методу взяти за основу, що об'єднує собою всі інші?

Розв'язуючи це питання, треба зважати на те, щоб основна метода була нескладна з погляду переходів до інших метод, була точна й щоб можна було хутко й легко виконувати її. Йодометрична метода проти інших найбільше задовольняє переліченим вимогам. Тим то, щоб здійснити одність метод об'ємної аналізи, найкраще за основну методу взяти йодометрію, а єдину вихідну речовину — йод.

Отже, схематично одність метод можна позначити так (див. стор. 61):



Цінність об'ємноаналітичного визначення за інших однакових умов тим більша, чим менше число об'ємноаналітичних операцій, відділяє його від визначення титру розчину за вихідною речовиною. Йодометрія, як основа одності метод, взагалі кажучи, краща за інші методи в розумінні мінімуму аналітичних операцій, що йдуть перед визначенням якоїнебудь сполуки.

Проти йодометрії можна хіба вказати на те, що вживані в ній препарати дорогі, а запобіжні заходи під час визначання титру й зберігання робітних розчинів ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, J) морочливі.

З практичного погляду вигідніше за основну методу взяти методу насичення, бо тут речовини на виготовлення робітних розчинів дуже

ми створюємо можливість, хоч би теоретичну, будь-яку речовину визначити будь-якою методою об'ємної аналізи. Отже, існують такі три основні методологічні підходи, цілком достатні, коли взяти кожний із них окремо, а так само й у комбінації, для того, щоб розв'язати будь-яке об'ємноаналітичне питання:

- 1) правило зайвин,
- 2) правило заміщення та
- 3) одність метод.

Справді, обізнаність із численними об'ємноаналітичними способами стверджує можливість звести їх до одного із згаданих основних підходів або до їхньої комбінації. Це дозволяє вважати за обґрунтований висновок, що й для того, щоб розробити будь-який новий об'ємноаналітичний спосіб, досить цих самих трьох основних підходів і ці підходи, взяті вкупі становлять методологічний апарат. Але апарат, що дозволяє розбиратися в об'ємноаналітичних способах, що існують, і розробляти нові, становить центральний зміст методології об'ємної аналізи й ця методологія має бути за кінцевий щабель об'ємноаналітичного знання.

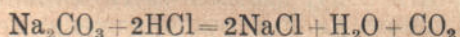
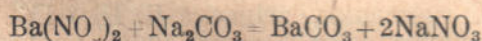
Практична вага такого апарату виявляється в тому, що розробляючи новий спосіб, досить зосереджувати увагу тільки в напрямі відомих уже трьох методологічних підходів, а це надзвичайно полегшує методологічне розв'язання питань.

Спроба послідовно застосувати кожний з методологічних підходів окремо або, якщо не вдається, їхні комбінації, до розв'язання питання, що нас цікавить, дасть врешті одно або кілька можливих розв'язань. В останньому випадку вибирають найкраще за даних умов розв'язання.

Сказане в цьому параграфі з'ясуємо на прикладі $\text{Ba}(\text{NO})_2$.

Дано завдання: треба провести $\text{Ba}(\text{NO})_2$ за всіма методами, щоб знайти можливі способи об'ємноаналітичного визначення $\text{Ba}(\text{NO})_2$, беручи до розв'язання всі методи об'ємної аналізи.

Визначення $\text{Ba}(\text{NO})_2$ за методом насичення, як ми вже бачили, відбувається за допомогою методи зайвин.



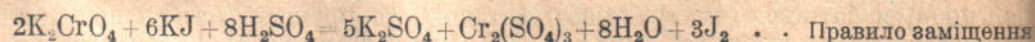
Беручи до розв'язання одність метод, ми можемо дійти визначення $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ за рештою метод.

Пересичуючи лишок соди хлоридною кислотою та обробляючи зайвину цієї кислоти KJ і KJO , ми приходимо до йодометричного розв'язання.

Пересичуючи лишок соди сульфатною кислотою, ми можемо дістати манганометричне розв'язання, згідно з VI рівнянням циклу.

А якщо додати до лишку соди зайвини розчину AgNO , то ми зможемо цю зайвину відтитрувати за методом осаджування.

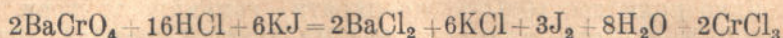
Можливе інше йодометричне розв'язання; за допомогою правила зайвин і правила заміщення:



Відцідивши й промивши BaCrO_4 , зайвину (у відцідку) K_2CrO_4 обробляють зайвиною підкисленою розчину KJ . Йод, що вив'язався, титрують тіосульфатом. Розчин K_2CrO_4 становить тут компонента титрування.

В останньому прикладі можливе розв'язання за допомогою тільки правила заміщення (подвійного заміщення), якщо відціджений і промитий осад BaCrO_4 розчинити в HCl , а розчин обробити зайвиною KJ .

Йод, що вив'язався в еквівалентній кількості, відтитровують тіосульфатом.



В останньому випадку K_2CrO_4 , що його беруть з зайвиною, розчиняють у невизначеній кількості води, і він не має становити титрованого розчину.

Випарюючи певний об'єм і прожарюючи, можна $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ перевести в BaO . Останній легко визначити за методом насичення за допомогою правила зайвин (пересичуючи хлоридною кислотою й титруючи зайвину натрійгідроксидом); а далі — йодометричним і т. д. Але всі можливі дальші розв'язання не вийдуть із рамок методологічних підходів, що за їхньою допомогою намічено вище подані розв'язання.

Керуючись висловленими в попередніх параграфах міркуваннями, обставинами роботи й мірою потрібної точності, можна з низки знайдених розв'язань вибрати таке, що найбільше задовольняє.

Проте, остаточно можна бути певним у тому, що одержано правильні наслідки, тільки порівнявши з даними рівнобіжного вагового визначення $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — форми BaSO_4 .

Що показано на прикладі $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, можна застосувати до будь-якої іншої сполуки. Отже одніть метод у комбінації з правилом зайвин і правилом заміщення становить той вершок, що з нього всі окремі випадки об'ємної аналізи можна охопити й у їх взаємному зв'язку. Завдяки цьому стає можливим хутко орієнтуватися в будь-якому питанні аналітичного характеру й застосувати до його розв'язання ті способи, що за даних умов відповідають суті досліджуваного питання. У цьому й полягає те свідоме ставлення до розв'язуваних питань, що становить найголовніше завдання в справі вивчення хемічної аналізи.

§ 18. Одніть вихідних речовин

Як під час наукових досліджень, так і під час аналітичних праць по заводських лабораторіях часто бувають випадки, коли в тій самій речовині визначають різні складники неоднаковими методами об'ємної аналізи. Приміром, у технічному йдкому натрії загальну лужність визначають, титруючи кислотою (за методом насичення), хлориди — за методом осадження. Сульфати можна визначити йодометрією. Якщо хотять, то, беручи відповідну відсіпку, можна визначити залізо перманганатометрією, приміром, за способом Ціммерман-Райнгардта.

У вапняках (і доломітах) сумарну кількість CaCO_3 та MgCO_3 визначають за методом насичення (титруючи кислотою); зокрема кальцій — перманганатометрією, щоб з різниці можна було обчислити відсотковий вміст магнезії¹.

Але робітні розчини різних метод, що ми ними користуємося, визначаючи складники досліджуваної речовини, визначають звичайно з різних вихідних речовин (прим., хлоридну кислоту — з бораксу, натрій-тіосульфат — з калій-перхромату; перманганат — з оксалатної кислоти, срібло-нітрат — з натрій-хлориду).

¹ Докладно про це див. Р. А. Панченко. Определение Ca и Mg в известняках и доломитах объемным путем, „Укр. Хим. Ж.“. 1930. Див. також Н. А. Тананаев, Химико-аналитическое исследование известняка, „Науч. Зап. Гос. Эксп. Института Сах. Пром.“, IV (1927).

Але різні вихідні речовини рідко мають стовідсоткову чистоту і завжди відступають від неї в той чи в той бік. Навіть першокласна фірма Кальбавма рідко коли дає 100⁰/₁₀₀-ві препарати; звичайно ж вони відступають від 100-ої чистоти в межах 99,60⁰/₁₀₀ (натрій-хлорид) і 100,12⁰/₁₀₀ (боракс). Певна річ, що нормальні розчини різних методів відповідно відходять від справжніх, а тому й відсотковий вміст складників досліджуваної речовини буде знайдено неправильно, при чому для одного складника він буде перебільшений, а для другого — зменшений.

Розгляньмо, як приклад, визначення кальцію та магнезії. Припустимо, що сумарна кількість CaCO₃ та MgCO₃ дорівнює 96,02⁰/₁₀₀. Титрування провадилося нітратною кислотою, визначеною через боракс (100,12⁰/₁₀₀). Перманганатометрією вміст CaCO₃ визначено 95,9⁰/₁₀₀. Перманганат визначено за оксалатною кислотою (99,70⁰/₁₀₀). Звідси вміст MgCO₃ (з різниці) дорівнюватиме $96,02 - 95,9 = 0,83 \times 0,84 = 0,70\%$.

Тепер уявімо собі, що ми вважали б вихідні речовини за 100⁰/₁₀₀-ві, тоді відсотковий вміст для CaCO₃ та MgCO₃ відповідно змінився б. Наприклад, для суми CaCO₃ та MgCO₃ ми б одержали 95,90⁰/₁₀₀ (замість 96,02), а для CaCO₃ — 95,48⁰/₁₀₀ (замість 95,15). Звідси відсотковий вміст MgCO₃ дорівнюватиме $95,90\% - 95,48\% = 0,48 \times 0,84 = 0,35\%$ замість 0,70⁰/₁₀₀.

Тепер уявімо собі, що ми визначили титр і HNO₃ (через NaOH) і KMnO₄ з тої самої вихідної речовини, приміром, або тільки з бораксу (100,12⁰/₁₀₀), або тільки з оксалатної кислоти (99,07⁰/₁₀₀). Інакше кажучи, в даному випадку ми хочемо скористатися з бораксу чи з оксалатної кислоти, як з єдиних вихідних речовин.

У першому випадку, цебто визначаючи тільки через боракс, ми одержали б такі величини (вважаючи боракс за 100⁰/₁₀₀-ву речовину). Для CaCO₃ і MgCO₃ відсотковий вміст = 95,90⁰/₁₀₀, для CaCO₃ = 95,07⁰/₁₀₀, для MgCO₃ = $95,90\% - 95,07\% = 0,83 \times 0,84 = 0,70\%$.

У другому випадку, цебто, визначаючи тільки через оксалатну кислоту, ми одержали б такі величини (вважаючи оксалатну кислоту за 100-ву речовину). Для CaCO₃ та MgCO₃ — 96,31⁰/₁₀₀; для CaCO₃ — 95,48⁰/₁₀₀, для MgCO₃ — $96,31\% - 95,48\% = 0,83 \times 0,84 = 0,70\%$.

Отже, користуючись, як з єдиних вихідних речовин, тільки з бораксу або тільки з оксалатної кислоти, що різняться одна від одної на 100,12⁰/₁₀₀ — 99,70⁰/₁₀₀ — 0,42⁰/₁₀₀, і вважаючи їх помилково за 100⁰/₁₀₀-ві препарати, ми маємо для MgCO₃ однакову (і до того ж правильну) величину — 0,70⁰/₁₀₀. помилок бо, що можуть у таких випадках поставати, компенсуються.

Звідси можна зробити такий висновок: застосовуючи однакові вихідні речовини до всіх метод об'ємної аналізи, ми діставатимемо відповідні правильні наслідки, визначаючи різні складники досліджуваної речовини, бодай вихідна речовина й не була 100⁰/₁₀₀-ва.

Для бораксу та живе срібло II-оксиду пощастило встановити, що вони можуть бути за єдині вихідні речовини, щоб визначати титр для всіх метод об'ємної аналізи¹.

Чим більше таких вихідних єдиних речовин, тим гнучкіший та працездатніший є об'ємноаналітичний апарат. Очевидно, знайти якнайбільше єдиних вихідних речовин або так поліпшити сучасну методику, щоб таким чином наявні вихідні речовини високого ґатунку можна було б застосувати як єдині вихідні речовини — є не останнє завдання.

Такий напрям дослідчої праці має становити новий розділ об'ємної аналізи — одність вихідних речовин.

¹ Див. Н. А. Лазаревич, Бура и окись ртути, как единные исходные вещества для всех методов объемного анализа, „Укр. Хим. Ж.“, 1929.

§ 19. Відомості про індикатори

Техніка визначення титру розчинів і розв'язання титрованими розчинами об'ємноаналітичних завдань полягає власне в тому, щоб якнайточніше визначити той момент, коли кінчається взаємовплив між двома розчиненими речовинами. Завжди розчину однієї речовини беруть певний об'єм (прим., 10, 25, 50 куб. см), а об'єм розчину іншої речовини, що реагує з першою, треба визначити. Очевидно, максимальний об'єм додаваного розчину має точно збігтися з кінцем взаємовпливу між двома компонентами титрування. Чим точніше помічено кінець взаємовпливу, тим точніше визначено об'єм додаваного розчину і через те тим точніші наслідки титрування.

Пояснимо сказане прикладами. Припустімо, нам треба визначити концентрацію HCl титрованим розчином NaOH . Візьмімо один із компонентів, прим., NaOH , певного об'єму (25 куб. см) і будемо приливати до нього HCl стільки, скільки треба, щоб зовсім неутралізувати NaOH . Максимальний об'єм додаваної HCl має збігтися з тим моментом, коли остання крапля NaOH буде неутралізована хлоридною кислотою. Далі додавати HCl після того, як скінчиться реакція, уже зайве, бо це призведе до неточного визначення об'єму, з через це й концентрації HCl . Щоб підмітити кінець реакції, в розчин додають спеціальної речовини; ця речовина не впливає на хід реакції, але разом із тим, змінюючи барву розчину, дуже чутливо відзначає потрібний момент. Такі речовини, що змінюють барви розчину дають змогу відзначити кінець реакції, звуть індикаторами.

За клясичний зразок індикатора може бути крохмаль, що навіть із невеличкою кількістю йоду дає інтенсивно-синє забарвлення.

Тим то надзвичайно легко підмітити під кінець реакції той момент, коли зникає йод із розчину, бо зникає барва розчину.

Іноді за індикатора може бути один із компонентів титрування, якщо він досить інтенсивно забарвлений. Такий, приміром, KMnO_4 . Якщо будемо додавати його розчину до кислото розчину FeSO_4 , то барва KMnO_4 буде хутко зникати через редукування його, а коли остання крапля соли двовалентного заліза буде оксидована, то розчин забарвиться в рожевий колір від найменшої зайвини KMnO_4 . І в цьому випадку зміна барви розчину збігається з кінцем реакції.

Може статися, що індикатор вплине на хід реакції. У такому випадку, — а це трапляється дуже рідко, — індикатора не додають до розчину, а, навпаки, з розчину беруть час од часу проби краплями й досліджують індикатором кінець реакції. Так роблять, титруючи солі двовалентного заліза хроматною кислотою. Червоної соли, що править за індикатора, не можна додавати до розчину, бо вона дає осад із двовалентним залізом.

Тим то проби з індикатором на кінець реакції роблять поза розчином. Таку методу звуть „крапляною метою“ (Tüpfelmethode).

Докладніше про застосування індикаторів буде сказано під час вивчення окремих метод об'ємної аналізи.

§ 20. Відсоткові помилки під час об'ємноаналітичних визначень

Помилки, що трапляються під час об'ємноаналітичних визначень, можна поділити на дві категорії. Помилки першої категорії зв'язані з помилками відмірювання розчинів за допомогою вимірчого посуду. Помилки цього роду не можна уникнути навіть коли пильно й уміло користати з вимірчого посуду.

Німецька комісія випробування мір і ваги припускає такі відсоткові помилки.

На вимірчі колби

місткістю	50	100	200	500	1000	2000	куб. см
допускна абсолютна помилка	0,05	0,1	0,1	0,15	0,3	0,5	куб. см
допускна відсоткова помилка	0,1	0,1	0,05	0,03	0,03	0,025%	

На піпетти

місткістю	1	2	10	20	25	50	100	куб. см
абсолютна помилка	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,05	0,1	куб. см
відсоткова помилка	1	0,5	0,2	0,15	0,12	0,1	0,1%	

Для бюрет відсоткова помилка коливається в широких межах, залежно від об'єму вилитого розчину, від місця спостережничого ока тощо.

Помилки другої категорії цілком залежать від індивідуальних властивостей працівника.

Неправильний прочит показів бюрети, невдалий вибір індикатора, неточне визначення (що іноді залежить від властивостей зору) кольорових змін наприкінці реакції тощо, — все це може погано відбитися на наслідках дослідження.

Той, хто починає працювати, не повинен робити відсоткової помилки, більшої за 0,5%, — а взагалі кажучи, ця помилка має коливатися близько 0,2%. Працівник від самого початку своєї роботи повинен набувати звички знаходити величину помилки в своїх визначеннях. Крім того, треба брати на увагу не абсолютну помилку, а величину її в відсотках. При дуже невеликій абсолютній величині помилки відсоткова помилка може бути дуже велика й навпаки.

Сказане з'ясуємо на прикладах.

Припустимо, що, аналізуючи, ми вилили з бюрети 3,00 куб. см. Зробивши помилку в прочиті на 0,02 куб. см, матимемо відсоткову помилку більшу за 0,6%. А витративши 25,00 куб. см, від тої самої неточности в прочиті матимемо помилку в 0,08%. Отже, обставини визначення треба змінити так, щоб із бюрети витрачати близько 25,00 куб. см.

Якщо ми зробили два визначення, то для того, щоб показати в відсотках різницю між ними, ми повинні взяти на увагу тільки вартісні цифри, нехтуючи нулі, що стоять спереду. Далі, різницю між ними множимо на 100 і добуток ділимо на пересічну величину двох визначень.

Припустимо, що визначаючи концентрацію соди, ми дістали дві величини: 0,005645 г і 0,005600 г (в 1 куб. см). Згідно із сказаним, відсоткову різницю ми знаходимо так: 1) $5645 - 5600 = 45$; 2) $(45 \times 100) : 5623^* = 0,8\%$.

До тої самої відсоткової величини ми прийдемо, склавши пропорцію:

$$\begin{array}{l} 0,005623 - 0,000045 \\ 100 - x; \end{array} \quad x = \frac{0,000045 \times 100}{0,005623} = 0,8\%.$$

При дуже маленькій абсолютній різниці відсоткова помилка дійшла недозволеної величини.

Припустимо далі, що, аналізуючи, ми дістали такі величини: 0,932 і 0,930. У цьому разі різниця між величинами вийшла далеко більша, ніж у першому випадку, але позначивши в відсотках, ми матимемо її мало-що більшу за 0,2%.

* Щоб зручніше було обчислювати, можна брати в дільнику тільки дві вартісні цифри, приміром, 5600, а в останньому випадку 930.

Щоб зменшити відсоткову помилку до мінімуму, треба завжди працювати за тих самих обставин і тим самим раз назавжди засвоєним способом.

Скільки вартісних цифер треба писати, провадячи об'ємноаналітичні числення? Це цілком залежить від міри точности, що ми її хочемо дійти в своїй роботі.

Щоб з'ясувати висловлене твердження, візьмімо кілька елементарних прикладів.

1. Дано дві парі величин: 100 й 101; 900 і 901. Знайти в відсотках різницю між ними¹. Згідно із сказаним вище маємо:

$$X_1 = \frac{1 \cdot 100}{100} = 1\%; \quad X_2 = \frac{1 \times 100}{900} = 0,11\%.$$

2. Дано: 1000 й 1001; 9000 і 9001.

$$Y_1 = \frac{1 \times 100}{1000} = 0,1\%; \quad Y_2 = \frac{1 \times 100}{9000} = 0,011\%.$$

3. Дано: 10000 і 10001; 90000 і 90001.

$$Z_1 = \frac{1 \times 100}{10000} = 0,01\%; \quad Z_2 = \frac{1 \times 100}{90000} = 0,001\%.$$

Розглянувши подані приклади, ми можемо зробити такі висновки:

1. Чим більша перша цифра дільника (у цьому разі 9) проти різниці між двома величинами (у цьому разі 1), тим менша відсоткова помилка.

2. При трьох вартісних цифрах величина відсоткової помилки коливається між 1,0 та 0,1%; при чотирьох вартісних цифрах — між 0,1 та 0,01%; при п'ятьох вартісних цифрах — між 0,01 та 0,001%.

На сторінках цієї книги обчислення провадимо з точністю до 0,01%, тим то, обчислюючи, брати більше, ніж п'ять, вартісних цифер нема рації.

Працюючи з точністю до одного відсотка й провадячи обчислення, очевидно, досить обмежуватися трьома вартісними цифрами. Взагалі, свідомо ставлячись до роботи, треба погоджувати характер обчислень і величину відсоткової помилки, як цього вимагає завдання або точність застосовуваного об'ємноаналітичного способу.

Наприкінці треба відзначити, що під час усіх обрахунків доцільніше користатися з таблиці логаритмів, уникаючи довгих арифметичних маніпуляцій, що вносять в обчислення плутанину своїми великими числами.

Розділ IV

Метода насичення

§ 21. Загальні відомості. Наука про індикатори з погляду йонної теорії

У справі вивчення методи насичення застосування індикаторів дуже багато важить, якщо не сказати — переважає над усе. У багатьох випадках правильність здобутих наслідків залежить тільки від удадо вибраних індикаторів. Недивно через те, що здавна аналітики скеровують свою увагу на те, щоб відшукувати й досліджувати все нові й нові індика-

¹ Щоб простіше було, у цьому й дальших прикладах братимемо в дільниках заокруглені цифри.

тори, що могли б задовольнити численні, іноді витончені, вимоги методи насичення. Проте характеристична особливість усіх цих досліджень полягає в тому, що вони торкалися здебільшого показової сторони індикаторів, нехтуючи їхню хемічну суть, їхню участь у процесах насичення. Це відбивалось і на визначенні самого поняття „індикатор“. Індикатор — це речовина, що зміною барви вказує на кінець реакції; це речовина, що, переходячи з кислого середовища в лужне й навпаки, міняє свій колір. А проте, деякі дослідники не тільки надавали індикаторові ролю третього стороннього чинника, але й припускали хемічний взаємовплив між індикаторами, з одного боку, кислотами й основами — з другого, не вказуючи точніше, у чому ж саме полягає цей взаємовплив. Вони також не могли, маючи перед собою рябий калейдоскоп фактів, виявити ту нитку, що зв'язувала б їх у межі небагатьох загальних тверджень. Отже, не могло бути й мови про збудування теорії індикаторів, що охоплювала б усі відомі в методі насичення факти. Це буде зовсім зрозуміло, якщо взяти на увагу, що в попередніх дослідників не вистачало вихідних поглядів на стан розчиненої речовини й на характер взаємовпливу між розчиненими речовинами.

Йонна теорія, що з'явилася наприкінці минулого століття, збагатила науку новими поглядами і, як виявилось, стала в великій пригоді в справі вивчення індикаторів.

З погляду йонної теорії соли, основи й кислоти, перебуваючи в розчині, розпадаються зовсім або частково, залежно від обставин, на окремі компоненти — йони.

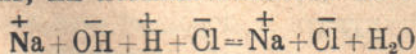
З деякими речовинами буває так, що їхня молекула, розпадаючись на йони, міняє свою барву. Приміром, CuCl_2 , перебуваючи в розчині, забарвлений у стані дисоціації, цебто коли розпадається на йони, в синій колір. Коли ж додавати міцної HCl , цебто велику зайвину йонів хлору, йонізація CuCl_2 дуже зменшується, розчин набуває зеленого забарвлення, властивого молекулі CuCl_2 . Серед органічних речовин виявилось дуже багато таких електролітів, що їхня молекула забарвлена в інший колір, аніж йони, що на них вона розпадається. До них треба зарахувати й усі відомі досі індикатори. Відміна від CuCl_2 полягає тільки в тому, що ці речовини далеко менше розпадаються на йони, ніж CuCl_2 . Отже, з погляду йонної теорії, кислоти та луги — з одного боку, і індикатори — з другого, належать до одної класи речовин — електролітів, що розпадаються на йони, але тільки не однаково.

Новий погляд поставив вимогу дати й нове визначення, що таке „індикатор“. З йонної точки зору, як це формулював Оствальд, індикатори — це електроліти, що в стані молекулярному мають іншу барву, ніж у стані дисоційованому.

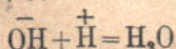
Такий погляд на природу індикатора чимало спрощує розв'язання завдань, що трапляються в методі насичення, вносить простоту й стрункість в об'ємноаналітичні операції.

Щоб дізнатися, як застосовувати індикатори в різних випадках, ми повинні уявити собі, в якому стані з погляду йонної теорії перебувають розчинені основи й кислоти, з одного боку, і індикатори — з другого.

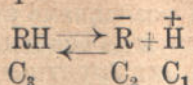
Усі завдання, розв'язувані методом насичення, зводяться до неутралізації основ кислотами або кислот основами, а через те рівняння, що визначає цей взаємовплив, ми повинні написати так:



Скоротивши однакові члени, дістанемо:



Щождо індикатора, то яка б велика не була його молекула та яка б складна не була його структура, він розпадається на два компоненти — йони. Тим то стан якогонебудь індикатора, що перебуває в розчині, ми повинні позначити таким рівнянням:



Тут C_1 і C_2 означають концентрації йонів, C_3 означає концентрацію індикатора в молекулярному стані. $\overset{+}{\text{R}}$ означає кислотний радикал; аніон $\overset{-}{\text{H}}$, за Оствальдовим визначенням, має бути інакшої барви, ніж молекула RH . Водневий йон завжди безбарвний; наявність його в цьому випадку свідчить про кислотний характер індикатора. Стрілки показують на стан рівноваги: намагання молекулі розпастися на йони протичинить зворотне намагання йонів сполучитися в молекулу. Кількісне співвідношення між компонентами, що перебувають у розчині, визначається законом чинних мас, а за цим законом добуток концентрації йонів, цебто продуктів дисоціації, поділений на концентрацію недисоційованої частини, є величина стала для даної температури:

$$\frac{C_1 \times C_2}{C_3} = K \quad (1)$$

Йони утворюються в кількостях еквівалентних, тим то $C_1 = C_2$. Отже, щойно написане рівняння матиме такий вигляд:

$$\frac{C_2^2}{C_3} = K \quad (2)$$

C_2 означає міру дисоціації, цебто ту частину молекулі, що розпадається на йони; C_3 означає недисоційовану частину, цебто ту частину, що залишилася в молекулярному стані.

Якщо позначимо дисоційовану частину через α , то $1 - \alpha$ визначатиме недисоційовану частину молекулі. Припустимо, що V є об'єм, де розчинено одну молекулу. Тоді концентрації дисоційованої й не дисоційованої частини, що ми їх відповідно позначили через C_2 і C_3 , треба визначити так:

$$C_2 = \frac{\alpha}{V}; \qquad C_3 = \frac{1 - \alpha}{V}$$

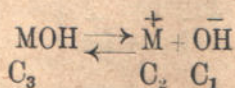
Підставляючи в рівняння (2) знайдені вартості для C_2 і C_3 , дістанемо:

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) V} = K \quad (3)$$

K є константа дисоціації, що характеризує здатність індикатора розпадатися на йони. Як побачимо нижче, константа й міра дисоціації для індикатора дуже малі.

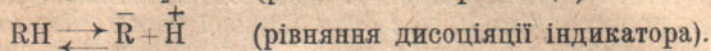
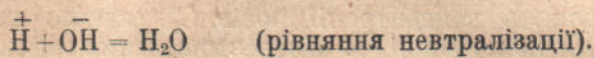
Зміна в той чи той бік стану рівноваги, що ми його позначили стрілками, спричинюється до зміни кількості $\overset{+}{\text{R}}$ і $\overset{-}{\text{H}}$ індикатора. Але $\overset{+}{\text{R}}$ і $\overset{-}{\text{H}}$ мають різну барву. Виходить, коли міняється стан рівноваги індикатора, то міняється й його барва.

Крім кислотних індикаторів є ще основні; для них стан рівноваги в розчині можна визначити так:



Тут М означає складний основний радикал, що відповідає катіонній основі; катіон М має іншу барву, ніж молекула МОН. Усе сказане вище за кислотний індикатор має силу й для основного індикатора.

Ми обмежимося тільки тим, що розглянемо кислотні індикатори, бо все виведене про них можна застосувати й до основних індикаторів. Отже, врешті, ми маємо два рівняння, що на них ґрунтується вся метода насичення

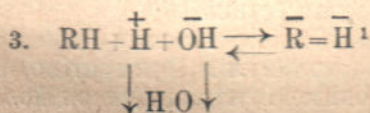
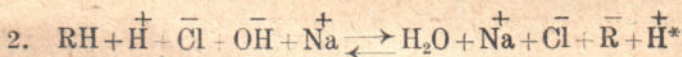
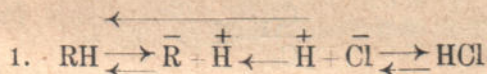


Розглядаючи співвідношення цих двох рівнянь, ми можемо побудувати, хоч би в загальних рисах, усю науку про індикатори.

Міркування в цьому напрямі, не міняючись по суті, будуть мінятися в окремих випадках, залежно від того, чи будемо ми насичувати водневі йони гідроксильними, чи навпаки.

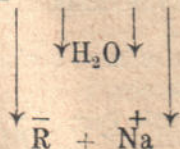
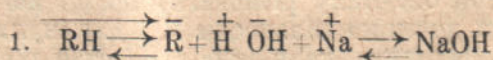
I. Припустімо, що в нас у розчині є водневі йони якоїнебудь кислоти. Що станеться з індикатором, коли додавати його до такого розчину?

З фізико-хемії знати, що коли ввести в розчин велику зайвину якоїнебудь йона, йонізація розчиненої речовини, що містить у собі однойменного йона, практично зникає. Отже, ясно, що коли в розчині є водневі йони кислоти, то водневі йони індикатора сполучаться з R і перейдуть у молекулярний стан (1).

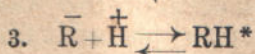
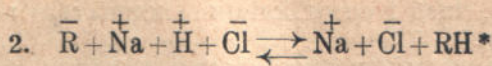


Барву, властиву молекулі RH, будемо спостерігати доти, доки матимемо в розчині водневі йони кислоти. Титруючи додаванням гідроксильних йонів основи, ми зв'язуємо водневі йони кислоти, переводячи їх у молекулярний стан—у воду (2). Коли додати багато гідроксильних йонів, то всі водневі йони кислоти будуть зв'язані, і тоді само собою зникне причина, що переводила йони індикатора в молекулярний стан. Ясно, що в таких обставинах молекулі індикатора будуть дисоціювати на йони, через що з'явиться інша барва, властива йонам (3). Момент зміни барви збігся з моментом неутралізації кислоти.

II. Припустімо тепер, що в розчині є гідроксильні йони якоїнебудь основи. Що станеться з індикатором, коли додавати його до такого розчину?



* Рівняння (3) виходить із другого, коли скоротити однакові члени.



Стан рівноваги індикатора, визначений рівнянням дисоціації, залежить від наявності цілком певного числа водневих йонів у правій частині рівняння. Гідроксильні йони основи, що є в розчині з великою зайвиною, будуть зв'язувати водневі йони індикатора, переводячи їх у воду й тим самим виводячи їх із сфери рівноваги: рівновага неминуче зрушується в бік дальшої дисоціації. Усі молекули зовсім розпадуться на йони і розчин набуде барви, відповідної до дисоційованого стану індикатора (1). Титруючи додаванням водневих йонів кислоти, ми зв'язуємо гідроксильні йони основи, переводячи їх у молекулярний стан — у воду (2). Коли додати багато водневих йонів кислоти, то всі гідроксильні йони будуть зв'язані, і тоді само собою зникне причина, що від неї залежало розпадання молекул індикатора на йони. Через це знову з'являться молекули з властивою їм барвою і це вплине на зміну барви розчину (3). І в цьому випадку момент зміни барви збігається з моментом неутралізації.

Отже, завдяки йонній теорії дуже наочно стає перед нами як зміна барви, так і причина цієї зміни. В момент неутралізації кислоти основою або основи кислотою індикатор переходить з молекулярного стану в дисоційований (або зазнає зворотного переходу), цебто міняє свій стан рівноваги; але міняючи стан рівноваги, міняє й барву. Ось через що в момент неутралізації індикатор завжди міняє свою барву.

Вище було сказано, що водневі йони кислоти, впливаючи на водневі йони індикатора, практично нищать його дисоціацію, змінюючи цим його барву. Постає питання, яке відношення між водневими йонами кислоти й індикатора найкорисніше для практичних потреб? Неважко впевнитися, що практично найкорисніше таке відношення, щоб число водневих йонів кислоти в одиниці об'єму по можливості переважало б багато разів число водневих йонів індикатора, або, інакше кажучи, щоб міра дисоціації кислоти в багато разів переважала міру дисоціації індикатора. Через це досить найменшої кількості кислоти, щоб знищити дисоційований стан індикатора і змінити його барву. Тим самим доходимо до того, що звуть чутливістю індикатора.

Доповнюючи цією подробицею подане вище Оствальдове визначення, ми матимемо таке визначення на поняття індикатор:

Індикатор — це електроліт, що, міняючи стан рівноваги, міняє свою барву й має дуже малу міру дисоціації.

Проте, постає питання, чи можна обмежитися одним індикатором або одною серією індикаторів, що мають однакову міру дисоціації? Чи не доцільніше було б мати індикатори з різними мірами дисоціації, задовольняючи, проте, основну вимогу, щоб і найкраще дисоційовані індикатори мали якнайменшу міру дисоціації?

Відповідь дістанемо, розглянувши співвідношення двох основних рівнянь. Якщо додавання водневих йонів до індикатора нищить його дисоціацію, то вводячи гідроксильні йони, матимемо зворотне явище: молекули розщиплюються на йони через видалення водневих йонів індикатора з сфери рівноваги. Це зрушення рівноваги відбуватиметься тим легше, чим більша в індикатора схильність дисоціювати, або, як кажуть, чим індикатор енергійніший.

Отже, розібравши співвідношення двох основних рівнянь, ми приходимо до висновку, що для потреб титрування треба мати два індикатори, або

* Рівняння (3) виходить із другого, коли скоротити однакові члени.

дві серії індикаторів, що мають дві міри дисоціації — сильнішу й слабшу. Проте, конче треба, щоб і енергійніший індикатор мав малу міру дисоціації проти кислот.

Маючи ці висновки, ми можемо тепер узятися розглядати, як практично застосовувати індикатори в різних випадках. Раніш було сказано, що водневі та гідроксильні йони дуже впливають на стан індикатора, і вплив цей тим більший, чим більше водневих і гідроксильних йонів в одиниці об'єму, пехто чим дисоційованіші кислота та основа. Це означає, що стан індикатора цілком залежить від характеру кислот та основ. Через те, що кислоти й основи своїм характером дуже різноманітні, то здавалося б, що застосування індикаторів у різних випадках справа дуже складна. Проте, не зважаючи на велику різноманітність кислот і основ своїм характером, їх цілком досить для наших потреб поділити на чотири групи:

1. Енергійні кислоти.
2. Енергійні основи.
3. Малоенергійні кислоти.
4. Малоенергійні основи.

Пехто багаті й бідні на водневі та гідроксильні йони.

З другого боку ми маємо рівняння, що за ним індикатор дисоціює в більшій або меншій мірі.

Щоб зосередити увагу на чомунебудь певному, візьмімо конкретний приклад, і за енергійного індикатора візьмімо жовтогарячий метиловий (позначмо його через МН), а за малоенергійного — фенольфталеїн (РН). Тоді рівняння дисоціації для них треба написати так:



Як би по-різному вони не дисоціювали, для них матиме силу таке рівняння (на підставі закону чинних мас):

$$\frac{\text{С}_1 \times \text{С}_2}{\text{С}_3} = \text{К}$$

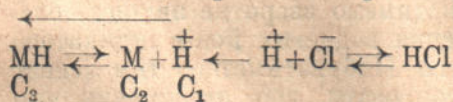
З другого боку, візьмімо згадані чотири групи кислот і основ і розберімо в відношенні до них попередю енергійного, потім малоенергійного індикатора. Напрям міркування буде такий: візьмімо рівняння дисоціації кислоти або основи, з другого боку — рівняння дисоціації індикатора, погляньмо, в чому полягатиме їхній взаємовплив.

Очевидно, що даний індикатор можна цілком застосувати, титруючи кислоти й основи, якщо ці кислоти й основи зовсім міняють стан його рівноваги.

Енергійні індикатори

1. Енергійні кислоти

Енергійні кислоти (прим., НСІ) так добре дисоційовані, що одна крапля їхнього децинормального розчину містить у собі водневих йонів незрівняно більше, ніж є їх в індикаторі. С₁ збільшується в дуже великій мірі, а К змінюється; тим то ясно, що має збільшитися С. Це означає, що йони сполучаючись із водневими, цілком переходять з правого боку вліво.



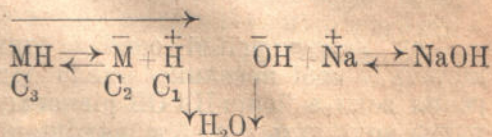
* Маленьке h вказує на те, що індикатор має дуже малу міру дисоціації.

Разом із зміною стану рівноваги жовта барва, властива йонові М, міняється на рожеву барву, властиву молекулі жовтогарячого метилового.

Звідсіля висновок такий: енергійні кислоти можна титрувати з енергійним індикатором.¹

2. Енергійні основи

Енергійний індикатор характеризується своєю великою схильністю дисоціювати. Під впливом води, коли його дуже розводнити, він уже сам собою може в чималій мірі дисоціювати. А коли є в розчині гідроксильні йони, що виводять водневі йони індикатора із сфери рівноваги, дисоціація збільшується: C_1 зменшується, так само зменшується й C_3 . Зменшується число молекул, збільшується число йонів М. Коли матимемо енергійну основу (прим., NaOH), то число гідроксильних йонів в одній краплі 0,1 N розчину буде дуже велике, тим то всі водневі йони щезнуть, усі молекули розпадуться на йони і барва розчину зміниться. Висновок такий: енергійні основи можна титрувати з енергійним індикатором.



3. Малоенергійні кислоти

Кислоти цієї групи мірою своєї дисоціації стоять далеко нижче від кислот першої групи. Навіть найенергійніші представниці цієї групи в кілька сот разів менше дисоційовані в розчині проти енергійних кислот. А такі кислоти, як H_2CO , HCN, H_2S тощо дисоційовані в 1000 разів менше. Тим то, коли взаємовпливатимуть малоенергійні кислоти з енергійними індикаторами, то, взагалі кажучи, будемо спостерігати особливості, що відрізняють кислоти цієї групи від кислот енергійних. Звернімо увагу на дві важливі з об'ємно-аналітичного погляду особливості.

1. У невеликій кількості (1-2 краплі 0,1N розчину) цих кислот водневих йонів є замало, щоб зовсім змінити стан рівноваги енергійного індикатора, саме в той бік, щоб знищити його дисоціацію. У деяких випадках доводиться додавати десятки крапель, щоб спричинити зміну стану рівноваги індикатора й дістати помітну для ока зміну барви¹.

2. Друга особливість впливає з характеру зміни барви індикатора. Як сказано, додаючи невеличкі порції малоенергійної кислоти, ми не нищимо зовсім дисоціації індикатора, але часткове утворення молекул його ми спостерігаємо, додаючи вже перші краплі кислоти. Найменше число йонів М і Н, сполучаючись, дають початок молекулі. Коли й далі додавати кислоти, число молекул збільшується. З переходом у молекулярний стан міняється барва, тим то й у зміні її будемо спостерігати ту саму повільність. Новоутворена й попередня барви зміщуються, а це утрудняє аналітикові розв'язати питання, на якій барві спинитися, або, інакше кажучи, в який момент треба вважати, що кінчилася нейтралізація. З першою особливістю, тобто з потребою витрачати велике число

* А (Acidum) означає кислотний радикал.

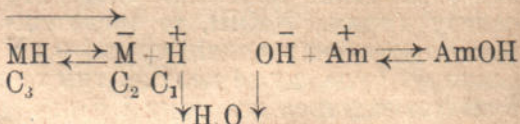
¹ Звідсіля можна зробити такий висновок: чим більше виходить малоенергійної кислоти на ту саму кількість основи, тим енергійніший індикатор.

крапель, у деяких випадках іще можна боротися. За допомогою так званої сліпої спроби ми можемо визначити число зайвих крапель і їхній об'єм відняти від загального об'єму витраченої кислоти. А повільна зміна барви в усіх випадках, коли її спостерігаємо, унеможлиблює титрування.

Неминучий висновок звідсіля такий: малоенергійних кислот не можна титрувати з енергійним індикатором.

4. Малоенергійні основи

Хоч малоенергійні основи (прим., AmOH)*, як мало дисоційовані, містять у собі невелике число гідроксильних йонів, проте через утворення води з йонів H і OH рівновага хутко зрушується в бік дисоціації індикатора. Хутко зникають водневі йони в індикаторі; зменшується C_1 , зменшується через те й C_2 .



Тут два моменти сприяють переходові в дисоційований стан: з одного боку, енергійний індикатор виявляє схильність розпастися на йони; з другого боку, видалення водневих йонів із сфери рівноваги пришвидшує це розпадання.

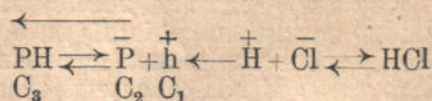
Звідсіля висновок такий: малоенергійні основи треба титрувати з енергійним індикатором.

Малоенергійні індикатори

Розбираючи групу малоенергійних кислот, нам довелося упевнитися, що в присутності енергійного індикатора малоенергійних кислот не можна титрувати. Причина — досить велика міра дисоціації жовтогарячого метилового. Тут нам доводиться вдруге прийти до того висновку, що, титруючи малоенергійні кислоти, доцільніше брати індикатор з меншою мірою дисоціації. За представника візьмемо фенольфталеїн і розберемо його відношення до чотирьох груп кислот і основ.

1. Енергійні кислоти

Якщо найменшої кількості енергійної кислоти досить, щоб знищити дисоціацію навіть енергійного індикатора, то тим більше це матиме місце щодо малоенергійного індикатора.



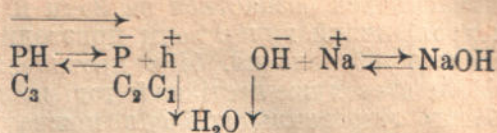
Виходить, енергійні кислоти можна титрувати з малоенергійним індикатором.

2. Енергійні основи

У фенольфталеїні, як малоенергійному індикаторі, в розчині є дуже мало водневих йонів; але коли є гідроксильні йони енергійної основи, то

* Am як у цьому, так і в усіх дальших випадках скорочено означає групу NH_4 . Отже, $\text{AmOH} = \text{NH}_4\text{OH}$.

водневі йони переходять у недисоційовані молекули води. На місці водневих йонів утворюється наче порожня, куди, через зрушення рівноваги, переходять усе нові й нові водневі йони. Через це саме розщеплення молекул у фенольфталеїні на йони і разом із тим зміна барви відбувається хутко.

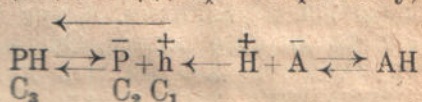


Виходить, енергійні основи можна титрувати з малоенергійним індикатором.

Спільний висновок щодо енергійних кислот і енергійних основ можна зробити такий: енергійні кислоти й енергійні основи можна титрувати як з енергійним, так і з малоенергійним індикатором.

3. Малоенергійні кислоти

З жовтогарячим метиловим малоенергійних кислот не можна титрувати, бо йому властива досить велика дисоціація. Щодо фенольфталеїну, то цього спостерігати не будемо, бо міра дисоціації фенольфталеїну в багато разів менша за міру дисоціації жовтогарячого метилового.



Salm¹, що дослідив константи дисоціації для деяких індикаторів, знайшов для жовтогарячого метилового $K = 4,6 \times 10^{-4}$, для фенольфталеїну $K = 8 \times 10^{-10}$. Обчисливши на підставі поданих даних міри дисоціації жовтогарячого метилового й фенольфталеїну та знайшовши їхні співвідношення, ми прийдемо до висновку, що фенольфталеїн дисоціює майже в 800 разів менше за жовтогарячий метиловий. Відношення мір дисоціації жовтогарячого метилового й фенольфталеїну майже таке саме, як і відношення мір дисоціації найенергійніших і найменше енергійних кислот.

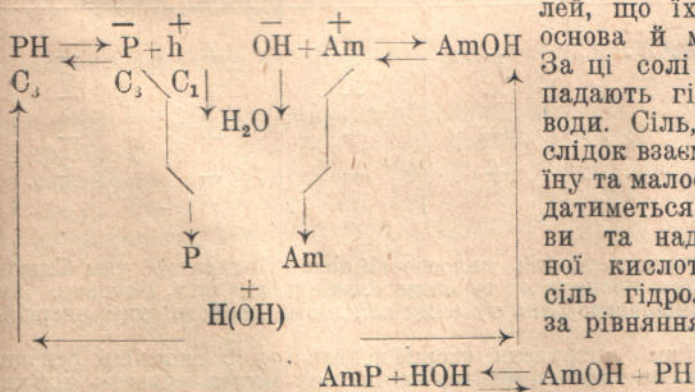
Висновок: малоенергійні кислоти треба титрувати з малоенергійним індикатором.

4. Малоенергійні основи

Через утворення молекул води C_1 хутко зменшується й постають сприяльні умови до цілковитої дисоціації фенольфталеїну.

Але тут ми натрапляємо на ускладнення, залежні від характеру солей, що їх творять малоенергійна основа й малоенергійна кислота.

За ці солі знаємо, що вони підпадають гідролітичному впливові води. Сіль, що утворилася в наслідок взаємовпливу фенольфталеїну та малоенергійної основи, складатиметься з малоенергійної основи та надзвичайно малоенергійної кислоти. Ось через що ця сіль гідролітично розщиплюється за рівнянням:



¹ Zeit. f. Electrochemie, XII, 1906, стор. 101.

Дістаємо вихідні продукти. З одного боку, молекулі фенолфталеїну намагаються розпастися на йони й змінити свою барву, з другого боку—гідролітичний вплив води призводить до утворення молекул і до первісного забарвлення. Між протилежними намаганнями постає рівновага, барва стає дуже нестійка й тоді не можна титрувати. Тільки витративши багато гідроксильних йонів, можна зрушити рівновагу, зв'язати водневі йони в індикаторі; тоді всі молекули перейдуть у дисоційований стан і з'явиться чиста барва¹.

Висновок: малоенергійні основи не можна титрувати з малоенергійним індикатором.

У наших міркуваннях ми виходили з кислотного характеру індикаторів. Суть справи не зміниться, якщо ми будемо виходити з їхнього основного характеру. Візьмімо два основних індикатори—енергійний і малоенергійний.

Їхні рівняння дисоціації напишемо так:



У випадку кислотних індикаторів кислоти нищили їхню дисоціацію, а основи спричиняли. А тут навпаки: основи будуть нищити дисоціацію, а кислоти спричиняти. Очевидно, енергійні кислоти й основи, що цілком спричиняють або нищать дисоціацію індикаторів, можна титрувати як з енергійним, так і з малоенергійним індикатором. Малоенергійні кислоти добре титрувати з енергійним, але тільки не з малоенергійним індикатором, бо сіль, що утворилася в останньому випадку, буде гідролітично розщиплюватися водою, а через те її не можна титрувати.

Малоенергійні основи, що не можуть успішно конкурувати з гідроксильними йонами енергійного індикатора, можна добре титрувати з малоенергійним індикатором.

У подаваній нижче таблиці подано поруч усі висновки, що ми їх здобули про взаємовплив між індикаторами, з одного боку, кислотами й основами—з другого.

Плюс та мінус вказують на те, придатний чи непридатний індикатор, коли титрувати ті чи ті кислоти й основи².

	Кислотні індикатори		Основні індикатори	
	Енергійні	Малоенерг.	Енергійні	Малоенерг.
Енергійні кислоти	+	+	+	+
Енергійні основи	+	+	+	+
Малоенергійні кислоти	—	+	+	—
Малоенергійні основи	+	—	—	+

¹ Звідсіля можна висувати таке: чим малоенергійніший індикатор, тим більше треба витратити малоенергійної основи на ту саму кількість кислоти. Навпаки, чим менше виходить малоенергійної основи на ту саму кількість кислоти, тим енергійніший індикатор.

² Як бачимо з таблиці, щоб титрувати енергійні кислоти й енергійні основи, можна брати всі індикатори. Очевидно, характер індикатора можна виявити тільки титруючи малоенергійні кислоти або малоенергійні основи. Цей висновок придається нам згодом.

З таблиці бачимо, що енергійні кислотні та малоенергійні основні, малоенергійні кислотні та енергійні основні індикатори функціонують цілком однаково. Розв'язати питання, чи то є кислотний, чи основний характер індикатора, можна, вивчаючи міру його дисоціації.

Міра дисоціації жовтогарячого метилового дуже велика, тим то ми його залічимо до енергійних кислотних індикаторів.

Усе сказане можна резюмувати так:

Виходячи з поглядів йонної теорії на стан розчиненої речовини, ми вивели два основні рівняння¹. Дальший розвиток їх привів нас до того висновку, що для потреб титрування потрібні два індикатори. Також завдяки двом основним рівнянням ми розібрали можливі випадки практичного застосування індикаторів до чотирьох груп кислот і основ. Крім цього, основні рівняння дають змогу розв'язати цілу низку інших практичних питань: кількість уживаного індикатора, порядок титрування, титрування солей, що складаються з неоднакових своєю енергією компонентів, цебо таких, що складаються з енергійних кислот і малоенергійних основ (прим., $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), або енергійних основ і малоенергійних кислот (KCN , Na_2S) тощо.

Отже, виведені на початку два основні рівняння правлять за теоретичну базу, де мають діставати виправдання наші погляди на ту ділянку об'ємної аналізи, що ми її вивчаємо за допомогою методи насичення.

§ 22. Хромофорна теорія індикаторів²

Хромофорна теорія ставить собі завдання з'ясувати залежність між будовою сполук та їхньою барвою. За хромофорною теорією існують угруповання подвійних зв'язків і атомових комплексів, що від них, коли вони є в молекулі сполуки, заложить барва цієї сполуки. Такі угруповання звуть хромофорами. Сукупність кількох подвійних зв'язків, коли вони тісно (цебо близько) стоять один коло одного, творить хромофор, здатний забарвити молекулу. Такий жовто-забарвлений фульвен: $=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$.

Кілька карбонільних груп, коли вони тісно стоять, також можуть спричинити барву: $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ забарвлений, але $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ безбарвний. Азо-група $\text{N}=\text{N}-$ є енергійний хромофор; вона в деяких обставинах може перетворюватися на $\text{N}-\text{NH}-$. Група NO_2 також є хромофорна й може ізомеризуватися в групу: $\text{NO} \cdot \text{OH}$.

Крім хромофорів, дуже багато важать також авксохромі, цебо групи атомів, що самі собою, навіть коли їх багато, не можуть забарвити молекулу. Як ось $-\text{NH}_2$ (основний авксохром) і OH (кислотний авксохром). Роля авксохромів подвійна: 1) вони можуть підсилювати барву, що її надає хромофор (або „виявити“ барву хромофора, що сам собою

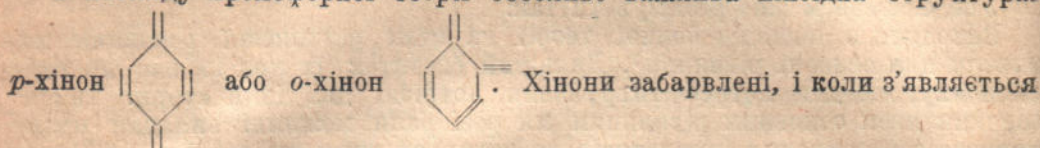
¹ Отже, теорія не передбачає потреби в проміжних індикаторах. Неважко бачити, що вони не можуть задовольнити потреб методи насичення. Справді, припустімо, що ми маємо індикатор XH , що мірою своєї дисоціації займає середнє місце між жовтогарячим метиловим і фенольфталеїном: $\text{MH} > \text{XH} > \text{PH}$. Він менше енергійний від жовтогарячого метилового, тим то менше придатний на те, щоб титрувати малоенергійні основи; а що він енергійніший від фенольфталеїну, то менше придатний на те, щоб титрувати малоенергійні кислоти.

² H. Kauffmann, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen, Sammlung, B. IX (1904).

через щось не може забарвити молекулі); 2) маючи основні або кислотні властивості, авксохроми схильні творити солі, а від цього часто міняється будова й через це барва¹.

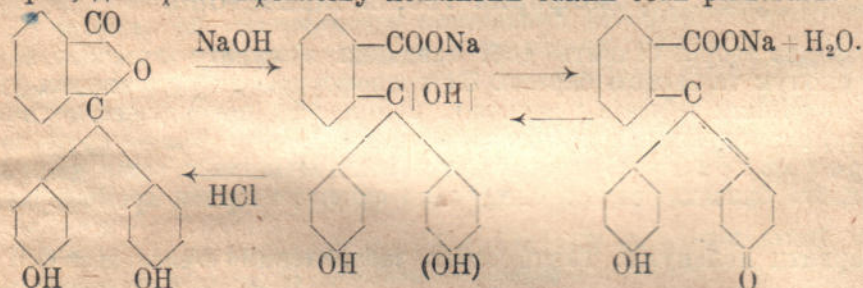
Авксохром OH не такий енергійний, як NH. Коли замінити в останньому водневі атоми радикалами, то збільшується вплив авксохрому в тим більшій мірі, чим складніший радикал.

З погляду хромофорної теорії особливо важлива хіноїдна структура:



в молекулі хіноїдна структура, то це може підсилити барву, цебто пересунути барву від жовтого кольору через жовтогарячий і червоний до фіялкової частини спектру. Коли зникає хіноїдна структура, то це може зробити барву яснішою, цебто може статися перехід кольорів назад.

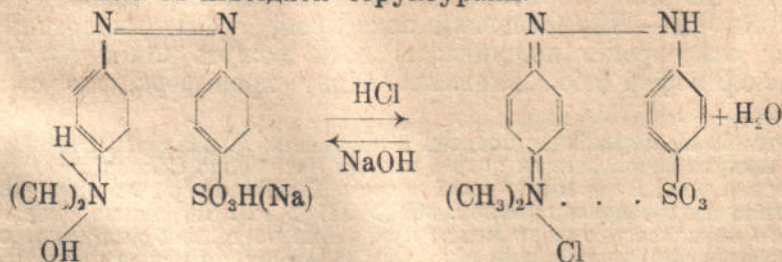
З погляду хромофорної теорії стан індикатора в розчині можна уявити як рівновагу двох тавтомерних форм, що мають різну будову й через те різну барву. Коли додавати гідроксильних йонів, то від цього залежить стійкий стан одної з тавтомерних форм з відповідною барвою; водневі йони, навпаки, виявляють іншу тавтомерну форму і зв'язану з нею барву. Приміром, для фенольфталеїну можливий такий стан рівноваги:



Перша, лактонна форма, безбарвна, бо не має енергійних хромофорів; гідроксильні йони спричиняються до стійкого існування третьої форми (переходячи через другу проміжну), що має хіноїдну структуру. А хіноїдна структура дає червону барву індикаторові. Зрозуміло, що амоній-гідроксид, що злегка дисоціює, може дати той самий ефект тільки тоді, коли його додати до розчину надміру.

Очевидно, що HCl дає протилежний ефект, сприяючи утворенню лактонного кільця й знебарвленню молекулі.

Щодо жовтогарячого метилового, то для нього характеристична рівновага між азольною та хіноїдною структурами:



¹ Stieglitz, The theories of indicators Journ. Amer. Chem. Soc., стр. 1112 (1903).

Азольна група містить у собі хромофор $N=N$ — і енергійний авсохром $(CH_3)_2N$ —, через що має жовту барву. Уже через те, що всередині утворюється сіль, тим більше під впливом HCl , коли утворюється хлоридна сіль, азольна структура переходить у хіноїдну. Барва стає інтенсивніша, переходячи від жовтої до червоної.

Так само, як і для фенолфталеїну та жовтогарячого метилового, можна пояснити зміну барви для низки інших, добре вивчених індикаторів.

Порівнюючи дані йонної та хромофорної теорій індикаторів, ми можемо зробити такі узагальнення:

1. Безперечно, що всі індикатори є електроліти, що різняться один від одного мірою дисоціації.

2. Безперечно, що зміна кольору індикаторів залежить від зміни будови, цебто від тавтомерних модифікацій індикаторів під впливом кислот і основ.

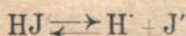
3. Різні дисоційовані кислоти й основи в різній мірі впливають на тавтомерні перегруповання індикаторів, залежно від неоднакової міри дисоціації самих індикаторів.

Тим то найправильніше визначення, що таке індикатор, буде таке: індикатор є електроліт, що міняє свою будову й залежну від неї барву, коли під впливом гідроксильних і водневих йонів зрушується стан його рівноваги.

§ 23. Теорія титрування з погляду P_n -числа¹

1. Обсяг переходу індикаторів

Якщо ми візьмемо будь-який індикатор у вигляді одноосновної кислоти HJ , то його стан рівноваги у водному розчині виражатиметься так:



Недисоційована форма, HJ , матиме місце в присутності кислоти, а J' — йон (і саме забарвлений) максимально виявлятиме себе тільки в присутності лугу. Тим то недисоційовану частину індикатора можна назвати кислотною формою, а йонізовану — лужною формою. Відношення поміж обома формами, очевидно, матиме вигляд такого рівняння:

$$\frac{(H^+) \cdot (J')}{(HJ)} = K, \text{ або } \frac{(J')}{(HJ)} = \frac{K}{(H^+)}$$

Звідси виходить, що коли $K = (H^+)$, то й $(J') = (HJ)$.

Це значить, що індикатор на половину переходить у лужну форму (спостерігається рівність між лужною й кислотною формами), якщо величина концентрації водневого йона дійде порядку величини константи дисоціації кислоти. При інших величинах (H^+) відношення між лужною та кислотною формами будуть інші, значить, інші будуть і відповідні барви індикатора. З цього випливає, що індикатор, переходячи з кислій форми в лужну, не міняє різко своєї барви в одній точці, а, навпаки, буває градація нюансів, що відповідають ступневому переходові індикатора від кислій форми до лужної. Сукупність цих нюансів становить

¹ Niels Bjerrum, Zeit. f. anal. Ch. 56 (1917), 81; Sammlung chem. u. chem.-technischer Vorträge, XXI, 1/3, Stuttgart, 1914.

характеристичний для індикаторів обсяг переходу (або інтервал переходу). Про величину обсягу можна гадати на підставі таких міркувань.

За Кольтгофом¹ можна помітити перші зміни індикатора тоді, коли 10% його перейшли в лужну форму. За таких умов і наведена вище формула набере такого вигляду:

$$\frac{(J)}{(H)} = \frac{K}{(H)} = \frac{1}{10}; \text{ звідси } \frac{K}{(H)} = \frac{1}{10} \text{ або } (H) = 10 \cdot K$$

Логаритмуючи, дістаємо: $\lg (H) = 1 + \lg K$.

Визначаючи логаритми через відповідні показники, маємо:

$$P_H = P_K - 1 *$$

Тепер припустимо, що наше око фіксує барву індикатора, як виключно лужну, тим часом на ділі в розчині є ще 10% кислотної форми. За таких умов матимемо обернене відношення:

$$\frac{(H)}{K} = \frac{1}{10}; 10 \cdot (H) = K; 1 + \lg(H) = \lg K, \text{ або остаточно } P_H = P_K + 1.$$

Таким чином, просте око обсяг переходу охоплює двома одиницями водневого показника.

На ділі для різних індикаторів обсяг переходу трохи менший або більший за два; це видно з наведеної нижче таблиці (зазначено барви у кислому й лужному середовищу).

Обсяг переходу деяких індикаторів за Серенсенем

Назва індикатора	Інтервал у P_H	Кисла форма (барва)	Лужна форма (барва)	У в а г и
Метилвіолет . .	0,1—3,2	Жовта	Фіалкова	Через зелену .
Тропеолін 00 . .	1,3—3,2	Червона	Жовта	Різкий перехід
Бензопурпурин	1,3—4,0	Синьо-фіалкова	Жовтогаряча . .	Не різкий перехід
Метилоранж . .	3,1—4,4	Червона „	Жовто-жовтогаряча	Різкий перехід
Лякмоїд	4,4—6,6	Червона „	Синя „	„ „
Метилрот	4,2—6,3	Червона „	Жовта „	„ „
p-Нітрофеноль .	5,0—7,0	Безкольорова .	Жовта „	„ „
Невтральрот . .	6,8—8,0	Червона	Жовта „	„ „
Фенольфталеїн	8,2—10,0	Безкольорова .	Червона „	„ „
Тимольфталеїн	9,3—10,5	Безкольорова .	Синя „	„ „
Алізарин жовтий	10,1—11,1	Жовто-фіалкова	Фіалкова „	„ „
Нітрамін	10,8—12,8	Безкольорова .	Буро-жовта	„ „
Тропеолін	11,0—13,0	Жовто-фіалкова	Буро-жовта	„ „

¹ Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 1926, 58 стор.

* Показник даної величини дорівнює її від'ємному логаритмові: $\lg(H) = 1 + \lg k; -\lg(H) = -1 - \lg k; P_H = P_K - 1$.

P_K , цебто показник константи дисоціації кислоти, далі називатимемо силовим показником.

2. Показник титрування індикатора

Серед усіх кольорових відтінків, що становлять обсяг переходу, за найважливіший треба визнати той, що найрізкіше відзначає перехід від лужної форми до кислотної. А це є саме той відтінок, що на ньому кінчають титрування. Залежно від сили індикатора титрування закінчують за різних концентрацій водневого йона. Припустімо, що закінчили титрування на кольоровому відтінку, що відповідає $C_H = 10^{-4}$. Звідси показник водневого йона (його від'ємний логаритм) $P_H = 4$.

Якщо при цій величині показника водневого йона індикатор змінюється наприкінці титрування, то таку величину звать показником титрування і позначають символом P_T . Для різних індикаторів показник титрування має неоднакову величину, що видно з наведеної нижче таблиці.

Навіть для того самого індикатора показник титрування може мати неоднакову величину. Для жовтогарячого метилового, прим., $P_T = 4$; але як титрувати до того моменту, коли в розчині з'явиться однакова кількість кислотної та лужної форми, то це відповідатиме іншій концентрації водневого йона, а значить і іншому показникові титрування, а саме: $P_T = 3.5$. А як титрувати доти, доки з'явиться виразна червона барва, то для жовтогарячого метилового $P_T = 3.2$.

Величина показників титрування найвищих індикаторів

Індикатори P_T	Барва
Метилоранж 4	Жовта, виразно міняється на червону
Метилрот 5,5	Т е ж
Лякмус	6 Червона, виразно міняється на синю.
	7 Синя, виразно міняється на червону.
Фенолфталеїн	8 Злегка червонава, якщо вміст 0,7 куб. см 1% в 100 куб. см розчину.
	9 Злегка червонава, якщо вміст 0,4 куб. см 0,1% в 100 куб. см розчину.

3. Визначення помилок титрування

Для робіт у ділянці питань, що охоплюють методу насичення, поняття про показник титрування важить дуже багато, він бо дає змогу кількісно визначати обсяг застосування індикаторів та обчислювати можливу помилку під час титрування, що залежить від неправильного вибору індикатора.

Про характер помилок титрування легко можна дізнатися, розв'язуючи такі питання: До якої барви найкраще титрувати кислоту (чи основу), застосовуючи даний індикатор? Чим керуватися, вибираючи даний індикатор? Яка велика помилка титрування, якщо вжити для титрування будь-яких інших індикаторів?

Перше питання розв'язується легко: треба титрувати до такої реакції (її визначає показник водневого йона), яку має сіль, що її одержують наприкінці титрування та тої самої концентрації.

Якщо титрувати оцтову кислоту їдким натрієм, то треба титрувати до такої реакції, яку має натрій-ацетат відповідної концентрації.

Складніші інші питання про правильний вибір індикатора та кількісний облік можливих помилок. Розв'язуючи ці питання, можна вивести формули, що дають змогу легко розв'язувати питання, які стосуються помилок титрування.

Щоб зрозуміти значення формул, візьмімо під увагу джерела можливих помилок під час титрування кислот або основ.

Помилки під час титрування постають через те, що в розчині наприкінці титрування буває не тільки сіль (що утворюється в наслідок титрування), але й невідтитрована вільна кислота, що залишається (чи вільна основа). Але ж кислоти й основи можуть бути в розчині або у вигляді молекул, або ж у вигляді йонів, що з них для кислот характеристичні є водневі йони, а для основ — гідроксильні. Умовно називати помилку, що постає через необраховану кількість кислоти (чи основи) у вигляді молекул — кислотною (чи лужною) помилкою, а через необраховану кількість водневого (чи гідроксильного) йона — водневою (чи гідроксильною) помилкою.

Щодо водневої помилки титрування, цебто помилкового обчислення концентрації водневого йона, то, очевидно, вона буде пропорційна до об'єму (v) й обернено-пропорційна до нормальності (n).

$$\text{Звідси, (H')} - \text{помилка} = C_{\text{H}} \cdot \frac{v}{n} = 10^{-P_{\text{T}}} \cdot \frac{v}{n} \text{ куб. см.}^1$$

Щодо гідроксильної помилки, то беручи на увагу те, що $P_{\text{OH}} = 14 - P_{\text{H}}$ її можна визначити з написаної вище формули, трохи її перетворивши, а саме: $(\text{OH}') - \text{помилка} = C_{\text{OH}} \cdot \frac{v}{n} = 10^{-(14 - P_{\text{T}})} \cdot \frac{v}{n} \text{ куб. см.}$

Щодо кислотної помилки, то її можна визначити у вигляді відношення між невідтитрованою кількістю молекул кислоти, що залишилася, та кількістю відтитрованої кислоти, що перебуває в розчині у вигляді соли і, значить, визначуваної через її аніони (лужні бо солі можна вважати за такі, що практично розпалися на йони). Інакше кажучи, кислотну помилку можна визначити у вигляді відношення $\frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}'}}$.

З рівняння дисоціації кислоти $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H} + \text{A}$ маємо:

$$\frac{(\text{H}') (\text{A}')}{(\text{HA})} = K, \text{ або } \frac{(\text{H}')}{K} = \frac{(\text{HA})}{C_{\text{A}'}}$$

$$\text{Звідси кислотна помилка, (HA)} - \text{помилка} = \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}'}} = \frac{C_{\text{H}}}{K} = 10^{P_{\text{T}} - P_{\text{K}}} *$$

Таким самим способом знаходимо лужну помилку:

$$(\text{Me OH}) - \text{помилка} = 10^{-P_{\text{K}} - (14 - P_{\text{T}})}$$

З'єднуючи всі одержані вище формули до купи, матимемо:

$$(\text{H}') - \text{помилка} = 10^{-P_{\text{T}}} \cdot \frac{v}{n} \text{ куб. см.}$$

$$(\text{OH}') - \text{помилка} = 10^{-(14 - P_{\text{T}})} \cdot \frac{v}{n} \text{ куб. см.}$$

$$(\text{HA}) - \text{помилка} = 10^{P_{\text{K}} - P_{\text{T}}}$$

$$(\text{Me OH}) - \text{помилка} = 10^{P_{\text{K}} - (14 - P_{\text{T}})}$$

¹ Через те, що $-\lg C_{\text{H}} = P_{\text{T}}$, то $\lg C_{\text{H}} = -P_{\text{T}}$, або $C_{\text{H}} = 10^{-P_{\text{T}}}$. Тут ми ставимо P_{H} замість P_{H} через те, що мова мовиться про водневий показник, а він відповідає зміні індикатора наприкінці титрування. Це ж і є показник титрування.

* Логаритмуючи відношення $C_{\text{H}/\text{K}}$ матимемо: $\lg C_{\text{H}} - \lg K$, замінюючи $\lg C_{\text{H}}$ та $\lg K$ відповідний показник, цебто показник титрування та силовий показник, матимемо $-P_{\text{T}} + P_{\text{K}}$. Звідси $C_{\text{H}/\text{K}} = 10^{P_{\text{K}} - P_{\text{T}}}$

Щоб визначити помилку титрування, розглянемо, як приклад, титрування оцтової кислоти їдким натрієм у присутності різних індикаторів.

Приклад 1: титрування оцтової кислоти в присутності фенольфталеїну децинормальним розчином їдкого лугу ($n=0,1$) до загального об'єму 100 куб. см ($v=100$). Показник титрування для фенольфталеїну $P_T=9$; силовий показник, $P_K=4,75$.

$$\text{Звідси } (H) - \text{ помилка} = 10^{-9} \cdot \frac{100}{0,1} = 10^{-9} \cdot 100 = 100^{-6} \text{ куб. см, цебто мала помилка,}$$

що поступово зникає, і це цілком зрозуміло, реакція бо наприкінці титрування є лужна (фенольфталеїн забарвлений у червоний колір).

$$(OH') - \text{ помилка} = 10^{-(4-9)} \cdot \frac{100}{0,1} 10^{-5} \cdot 1000 = 0,01 \text{ куб. см}$$

$$(HA) - \text{ помилка} = 10^{P_K - P_T} = 10^{4,75-9} = 10^{-4,25} = 0,000056, \text{ або щось із } 0,006\%.$$

Отже, титруючи оцтову кислоту їдким натрієм у присутності фенольфталеїну, маємо дуже точні наслідки.

Приклад 2: титрування в присутності лямкусу, що для нього показник титрування $P_T=7$. Так само, як і до цього, знаходимо:

$$(H) - \text{ помилка} = 10^{-7} \cdot 1000 = 10^{-4} = 0,0001 \text{ куб. см}$$

$$(OH') - \text{ помилка} = 10^{-(14-7)} \cdot 1000 = 10^{-7} = 0,0001 \text{ куб. см}$$

$$(HA) - \text{ помилка} = 10^{4,75-7} = 10^{-2,25} = 0,0056 \text{ або щось із } 0,56\%.$$

Отже, з цього видно, що водневі та гідроксильні помилки мізерні, але кислотна помилка перебільшує 0,5%. Інакше кажучи, під час титрування оцтової кислоти їдким натрієм до нейтрального (через лямкусу) пункту $\frac{1}{10}$ частина (цебто 0,56%) залишається невідтитрована. Значить, титруючи оцтову кислоту в присутності лямкусу, одержуємо не такі точні наслідки, як у присутності фенольфталеїну.

Приклад 3: у присутності метилоранжу, що для нього $P_T=4$.

$$(H) - \text{ помилка} = 10^{-4} \cdot \frac{100}{0,1} = 10^{-4} \cdot 1000 = 0,1 \text{ куб. см}$$

$$(OH') - \text{ помилка} = 10^{-(14-4)} \cdot 1000 = 10^{-10} \cdot 1000 = 10^{-7} \text{ куб. см}$$

$$(HA) - \text{ помилка} = 10^{4,75-4} = 10^{0,75} = 5,6 \text{ (а округло } - 6, \text{ цебто } 85\%)$$

Отже, помітно, що вже воднева помилка є велика, а кислотна через свою величину просто неприпустима. Вона доводить, що під час титрування оцтової кислоти в присутності метилоранжу останній жовтіє (кінець титрування) вже тоді, коли тільки $\frac{1}{7}$ частина оцтової кислоти перейшла в натрій-ацетат, а $\frac{6}{7}$ усієї кислоти залишилися ще не відтитровані.

Висновок з цього такий: титрувати оцтову кислоту метилоранж зовсім не придатний, бо щось із 85% кислоти залишаються на відтитровані, хоч метилоранж і показує „нейтральний“ пункт, цебто з рожевого переходить у жовтий.

Якщо ми розберемося в наведених вище прикладах, то зробимо такий висновок, що (H) — та (OH') — помилки залежать тільки від показника титрування (P_T) і не залежать від силового показника (P_K), цебто від сили кислоти¹.

З цього погляду однаково, чи титруємо ми оцтову, чи соляну кислоту: величина водневої та гідроксильної помилки буде однакова, звичайно, при тому самому індикаторі.

З розібраних трьох прикладів видно, що (H) — помилка при фенольфталеїні, (H) та (OH') — помилки при лямкусі і (OH') — помилка при

¹ Через те, що у формули, що визначають водневі та гідроксильні помилки, увіходять тільки величини з P_T (10^{-P_T} та $10^{-(14-P_T)}$), але не входить величина з P_K .

метилоранжі нікчемні; (Н') — помилка при метилоранжі (0,1 куб. см) є велика і цілком припустима помилка (0,01 куб. см) при фенольфталеїні.

Очевидно, індикатори типу метилоранжу ($P_T=4$, а то й менше) не дають задовільних наслідків (з погляду (Н') — помилки). А як взяти замість метилоранжу індикатор з $P_T=5$, то наслідки будуть задовільні, бо

$$(H) \text{ — помилка} = 10^{5-P_T} \frac{V}{n} = 10^{-5} \cdot 1000 = 0,01 \text{ куб. см}$$

Помилка титрування у випадку з фенольфталеїном ($P_T=9$), як про це сказано вище, цілком дозволена; але як узяти індикатор з $P_T=10$ чи більшим, то наслідки будуть незадовільні, тоді бо (ОН') — помилка = $= 10^{-(14-10)} \cdot 1000 = 10^{-4} \cdot 1000 = 0,1 \text{ куб. см}$.

Загальний висновок буде такий: титруючи кислоти й основи, треба брати такі індикатори, що їхні показники титрування лежать поміж 5—9. А такі є між іншим метилрот ($P_T=5$), лякмас ($P_T=7$) та фенольфталеїн ($P_T=9$).

А якщо ми хочемо застосувати індикатора, що його P_T виходить поза межі, зазначені вище, як от метилоранж з $P_T=4$, то ми повинні або титрувати до меншого кінцевого об'єму, або вживати міцніших розчинів, або ж миритися з відносно більшою помилкою титрування.

Приміром, титруючи соляну кислоту їдким натрієм у присутності метилоранжу, ми можемо мати (Н') — помилку 0,01 куб. см, титруючи до об'єму 50 куб. см та вживаючи 0,5N розчин їдкого натрію, бо (Н') — помилка = $10^{-4} \cdot 50/0,5 = 0,01 \text{ куб. см}$.

Титруючи навіть децинормальним розчином їдкого натрію, але 20 куб. см, матимемо помилку 0,2 куб. см (Н') — помилка = $10^{-4} \cdot 20/0,1 = 0,02$.

Коли титруватимемо до кінцевого об'єму 50 куб. см і вживатимемо якнайменшу кількість метилоранжу, кінчаючи титрування на легкому рожевому забарвленні, як це рекомендовано в цій книзі, то титруючи навіть децинормальним розчином лугу, можна одержати цілком задовільні наслідки.

Як ми бачили, (Н')-та (ОН')-помилки залежать від об'єму наприкінці титрування та від нормальності робітного розчину.

Кислотна помилка, навпаки, аж ніяк не залежить від згаданих чинників, а тільки від силового показника та показника титрування, бо (НА) — помилка = $10^{P_K-P_T}$.

Як можна зрозуміти з останньої формули, ми можемо мати помилку 0,1%, коли показник титрування буде більший за силовий показник на 3 (чи більш), бо при $P_T-P_K=3$ матимемо:

$$(НА) \text{ — помилка} = 10^{-3} = \frac{1}{1000}, \text{ цебто } 0,1\%$$

Якщо $P_T-P_K=2$, то (НА) — помилка = 10^{-2} , цебто 1%; якщо $P_T-P_K=1$, то (НА) — помилка = 10, цебто 10%.

Вище ми бачили, що у випадку з лякмусом $P_T-P_K=2,25$. Проте, й кислотна помилка у цьому випадку доходить мало не до 0,6%.

Всі наведені вище міркування дають змогу розв'язати і зворотні питання: дано, прим., індикатори — фенольфталеїн і метилоранж; треба знайти, якої сили кислоти можна титрувати в їхній присутності.

Очевидно, в присутності фенольфталеїну можна титрувати кислоти з константою дисоціації, не меншою як 10^{-6} , цебто з силовим показником P_K не більшим від 6. Легші кислоти, прим., з $P_K=7$, можна титрувати з меншою точністю (з помилкою щось із 1%).

У присутності метилоранжу доводиться брати сильні кислоти, з $P_K=1$, тільки бо в цьому випадку ми матимемо різницю не менше від трьох ($4-1=3$).

Дотепер ми казали про титрування кислот, а саме про титрування малоенергійних кислот.

Щодо титрування малоенергійних основ (звичайно, енергійними кислотами), то для них мають значення ті самі принципи, що їх викладено, коли обговорювано помилки титрування легких кислот.

Зокрема водневі та гідроксильні помилки обчислюють за тими самими формулами. Щодо лужних помилок, то їх обчислюють, як уже вище говорено, за формулою $(Me\ OH) - помилка = 10^{P_K - (14 - P_T)}$. Щоб лужна помилка не перебільшувала $0,1\%$, треба, щоб різниця $(14 - P_T)$ перевищувала силовий показник (P_K) принаймні на 3, цебто треба, щоб $(14 - P_T) - P_K = 3$. Звідси: $P_T = 14 - 3 - P_K$ або $P_T = 11 - P_K$.

Приміром, для амоніаку $P_K = 4,75$. Звідси: $P_T = 11 - 4,75 = 6,25$.

Справді таки, в цьому випадку $(Me\ OH) - помилка = 10^{P_K - (14 - P_T)} = 10^{4,75 - (14 - 6,25)} = 10^{4,75 - 7,75} = 10^{-3}$, цебто $0,1\%$.

Чим менший показник титрування, тим краще підходить індикатор до титрування малоенергійної основи. Метилрот саме задовольняє цій вимозі, бо його $P_T = 5$, а тому особливо його вживають, титруючи амоніак. Ще краще можна було б вживати метилоранжу, але для нього велика є кислотна помилка ($0,1$ куб. см). Проте, якщо його вживати з застереженням, що про нього згадувалося вище, то він може бути чудесним індикатором під час титрування амоніаку.

Отже, щоб титрувати малоенергійні основи, треба вживати тільки енергійних індикаторів.

З другого боку, індикатор з більшим показником титрування не придатний. Приміром, титруючи малоенергійну основу в присутності фенольфталеїну ($P_T = 9$), матимемо $(Me\ OH) - помилка = 10^{4,75 - (14 - 9)} = 10^{4,75 - 5} = 10^{-0,25} = 0,56$, цебто 36% .

Підсумовуючи все сказане, приходимо до таких висновків про титрування кислот та основ:

1. Щоб титрувати всі кислоти та основи, треба брати індикатори, що їхній показник титрування лежить у межах $5-9$. Індикатор з $P_T = 4$ можна брати з застереженням.

2. Для малоенергійних кислот треба брати малоенергійні індикатори (прим., фенольфталеїн з $P_T = 9$).

3. Для малоенергійних основ треба брати енергійні індикатори (прим., метилрот з $P_T = 5$ та навіть метилоранж з $P_T = 4$).

4. Енергійні кислоти та енергійні основи можна титрувати в присутності першого-ліпшого індикатора: у них така велика константа дисоціації і, значить, такий невеликий силовий показник P_K , що потрібна між показником титрування та силовим показником різниця завжди більша за три.

5. Малоенергійні кислоти не можна титрувати малоенергійними основами, малоенергійні бо кислоти виключають енергійні індикатори: прим., метилоранж, щоб уникнути кислотної помилки, що в його присутності доходить 85% , а малоенергійні основи потребують, навпаки, енергійних індикаторів і виключають малоенергійні індикатори, прим., фенольфталеїн, лужна бо помилка в його присутності доходить 36% .

6. Отже малоенергійні кислоти треба титрувати енергійними основами, а малоенергійні основи — енергійними кислотами.

Тих самих висновків ми дійшли ще й до того, розвиваючи теорію індикаторів з йонного погляду; але там бракувало потрібної чіткості в формулюванні висновків.

4. Титрування многоосновних кислот

Якщо в розчині є кілька кислот та основ, то принцип добору індикатора лишається той самий: треба брати такий індикатор, що його показник титрування перебільшував би на три силові показники всіх кислот чи основ, що є в розчині.

Приміром, як у розчині є суміш з соляної та оцтової кислот, то, титруючи їх, можна вживати тільки фенолфталеїну.

Многоосновну кислоту (прим., триосновну фосфатну) можна розглядати наче суміш одноосновних кислот з неоднаковими силовими показниками.

Якщо вживати індикатора, що його показник титрування лежить між першим і другим силовим показником кислоти (і чим ближче до середини, тим краще), то многоосновна кислота титрується так само, як і одноосновна: якщо показник титрування індикатора лежить між 2 та 3 силовими показниками титрування, то кислота титрується так само, як двоосновна кислота.

А як показник титрування індикатора вищий за три силові показники многоосновної кислоти, то остання титрується цілком (з усіма основностями).

Щоб пояснити сказане, візьмімо два приклади.

1. Як перший приклад розглянемо титрування карбонатної кислоти. Вона, як кислота двоосновна, має два силові показники: 6,52, та 10,22. Очевидно, в присутності індикатора, що його показник титрування дорівнює половині суми обох силових показників, цебто

$\frac{6,52 \times 10,21}{2} = 8,4$ (інакше кажучи, лежить посередині між ними), карбонатна кислота титруватиметься, як кислота двоосновна. Такий показник титрування має фенолфталеїн, що в його присутності карбонатна кислота титрується як кислота одноосновна.

Але показник титрування 8,4 різниться від обох силових показників менше, ніж на 2, тим то протитрувати карбонатну кислоту, як одноосновну, можна в найкращому випадку з точністю до 1%.

Розв'язуючи питання про те, як титрується карбонатна кислота, важливо розв'язати й протилежне питання: чи є такий індикатор, у присутності якого карбонатна кислота зовсім не титрується, інакше кажучи, чи є індикатор, що був би не чутливий до карбонатної кислоти.

Індикатор буде нечутливий, цебто кислота не титруватиметься в його присутності тоді, коли вона наприкінці титрування перебуває у стані практично недисоційованому.

За таких умов, очевидно, та невелика частина відтитрованої кислоти, що перейде в сіль, розпадеться на йони,—являтиме собою кислотну помилку. Значить, у даному випадку кислотна помилка є та невелика кількість карбонатної кислоти, що, помимо нашої волі, відтитрувалася, і її можна визначити у вигляді відношення відтитрованої кислоти, що перейшла вже в йони, до кількості решти кислоти, що лишилася недисоційована.

Напочатку ще, коли ми виводили кислотну помилку, ми розуміли під нею відношення між кислотою, що залишилася й не продисоціювала, та рештою кислоти, що відтитрувалася й перейшла в йони. Тут ми йдемо до цілком протилежної мети, а через те й формула, що визначає кислотну помилку у випадку з карбонатною кислотою, матиме обернений вигляд

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = \text{помилка} = \frac{C_{\text{A}'}}{C_{(\text{HA})}} = K/C_{\text{H}^+} = 10^{P_{\text{T}} - P_{\text{K}}}$$

Якщо вище ми встановили, що кислотна помилка не перебільшує 0,1% у тому випадку, коли P_{T} принаймні на три менший проти P_{K} , то

у випадку з карбонатною кислотою, навпаки, треба, щоб P_K був більший проти P_T принаймні на три, і тоді кислотна помилка не перебільшить 0,1%.

Приклад. Припустімо, що ми титруємо соду хлоридною кислотою в присутності метилоранжу з $P_T = 4$. Якщо взяти до уваги, що найменший силовий показник для карбонатної кислоти $P_K = 6,52$, то (H_2CO_3) -помилка $= C_A / C_{HA} = 10^{P_T - P_K} = 10^{4-6,52} = 10^{-2,52}$, а це відповідає відносній кислотній помилці 0,003, цебто 0,3%. Ця помилка показує, яка кількість карбонатної кислоти відтитрувалася.

Можна титрувати кислоти, аж поки метилоранж почне забарвлюватися на помітно червоний колір; тоді показник титрування метилоранжу дорівнюватиме 3,5, а різниця $P_T - P_K$ доходить трьох, цебто кислотна помилка зменшиться до 10^{-3} або до 0,1%.

Таблиця чутливості до карбонатної кислоти найуживаніших індикаторів

Назва індикаторів	Показник титрування P_T	Відносна (H_2CO_3) -помилка $= 10^{P_T - P_K}$	Кількість карбонатної кислоти на відсотки			
			Відтитрованої	Не відтитрованої		
Метилоранж	3,5	0,001	0,1%	99,9%		
			4	0,003	0,3%	99,7%
Метилрот	5	0,03	3%	97%		
Лякмас	6	0,3	23%	77%		
			7	3,02	75%	25%
Фенолфталеїн	8	30,2	97%	3%		
			9	302	99,7%	0,3%
					9,5	1000

З таблиці видно, що поруч із збільшенням показника титрування збільшується чутливість індикатора до карбонатної кислоти, при чому для енергійних кислот і малоенергійних індикаторів спостерігається обернені відношення. Приміром, у присутності метилоранжу з $P_T = 4$ відтитровується 0,3%, а не відтитровується 99,7%, у присутності фенолфталеїну з $P_T = 9$ саме навпаки — відтитровується 99,7%, а не відтитровується 0,3%.

2. Як другий приклад, розберімо титрування фосфатної кислоти, що для неї, як для кислоти триосновної, є три силові показники — $P_K' = 1,98$; $P_K'' = 6,7$; $P_K''' = 12,44$.

Найпридатніший індикатор, що в нього P_T лежить поміж першим та другим силовими показниками, є метилоранж ($P_T = 4$). В його присутності фосфатна кислота титруватиметься як одноосновна.

Через те, що різниця між показником титрування й силовим показником не доходить трьох, то точність титрування дорівнюватиме щось 1%.

У присутності фенолфталеїну ($P_T = 9$) фосфатна кислота титруватиметься, як кислота двоосновна. Як титрувати доти, доки фенолфталеїн виразно забарвиться на червоне, коли для нього можна вважати $P_T = 9,6$, то тоді різниця поміж P_T кожного з обох силових показників фосфатної кислоти дорівнюватиме трьом, інакше кажучи, кислотна помилка дорівнюватиме 0,1%. Але ж не слід забувати, що індикатори, в яких $P_T > 9$, на чимало збільшують гідроксильну помилку.

З усього сказаного вище про індикатори з погляду P_H -числа видно, як легко можна діставати чіткі наслідки, характеризуючи кількісно помилки

титрування; для того треба знати тільки дві величини — показник титрування індикатора та силові показники (чи константи дисоціації) кислот і основ.

Щоправда, таких самих наслідків ми дійшли ще до того та з іншого погляду. Але сама нона йонна теорія без розуміння P_n -числа не може дати чіткої кількісної характеристики.

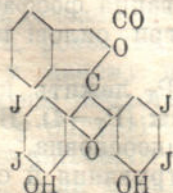
§ 24. Індикатори

Число індикаторів, запропонованих для методи насичення, дуже велике. Подавана нижче таблиця індикаторів, що її склав Glaser¹, становить тільки частину відомих індикаторів. Glaser ділить усі індикатори на три групи: чутливі до лугів, чутливі до кислот і проміжні („halbempfindlichen“), що становлять перехід від перших до других. Як ми вже бачили, індикатори проміжної групи не можуть задовольнити вимог методи насичення, а через те їх можна зовсім виключити з практики об'ємної аналізи.

I група	Кошеніль.	II група
(Метилфіолет) ² ,	Лякмоїд.	Флюоресцеїн.
Йод-еозин.		Фенацетолін.
Тропеолін 00.		Натрійалізариносульфат.
Жовтогарячий метилетиловий, геліантин, диметил-амідоазобензол.		Гаматоксилін.
Конгорот.		Галеїн.
Бензопурпурин.		Алізарин.
Орсейль.		Куркума.
Лякмус.		Куркумін W.
Пара-нітрофеноль.		Флявесцин.
III група		Фенольфталейн.
Розолева кислота.		Нафтольбензеїн.
Тропеолін 000.		(Poirriers Blau C ₄ B).

Майже всі завдання методи насичення можна розв'язати за допомогою двох індикаторів — жовтогарячого метилового й фенольфталейну. Спостереження показують, що наслідки, здобувані за допомогою цих індикаторів, дуже точні.

Йод-еозин



Свою будовою подібний до фенольфталейну. Наявність чотирьох атомів йоду спричиняється до того, що постає жовта барва ляктонної форми. Під впливом гідроксильних йонів розвивається ляктонне кільце, утворюється хіноїдна форма й з'являється червона барва.

Йод-еозин належить до найенергійніших індикаторів. Щоб титрувати, вистовляють насичений розчин індикатора в водному етері. Йод-еозин незамінний, коли титрувати дуже малоенергійні основи, прим., альколоїди. Його можна брати також, титруючи дуже розводнені, прим., 0,001N, роз-

¹ Glaser, Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, 1900, стор. 5.

² Дужками Glaser позначає індикатори настільки мало чутливі до кислот і лугів, що вони не можуть мати практичного значення.

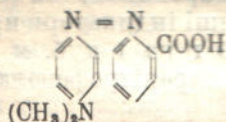
чини лугів. Він дозволяє виявити сліди лугу, що його вимиває вода, впливаючи на скляну посудину. Щоб титрувати, у скляницю з притертою затичкою наливають досліджуваний розчин і 20 куб. см етерового розчину індикатора. Коли є зайвіна гідроксильних йонів, то водяний шар забарвлений на червоне. А коли є зайвіна водневих йонів, то водяний шар знебарвлюється, а етеровий шар забарвлюється на жовте.

Доливаючи розчину з бюрети, час од часу скляницю затуляють затичкою і сильно збовтують. Щоб титрувати звичайними способами, йод-еозин непридатний.

Жовтогарячий метиловий. Наявність у молекулі жовтогарячого метилового сульфогрупи й відношення його до кислот і лугів дає підставу залічити його до енергійних кислотних індикаторів. Його $K = 4,6 \cdot 10^{-4}$ *.

Щоб титрувати, виготовляють розчин, що містить 0,5 г порошку в літрі води. Розчин має жовтогарячий колір, через те що в ньому одночасно є жовті йони й червоні молекули індикатора. Коли розводнювати його, дисоціація жовтогарячого метилового збільшується і розчин набуває жовтішої барви. Для потреб титрування розчин, що є, треба розводити в 3—4 рази і брати таку кількість, щоб центральний або лужний розчин забарвився у злегка жовтий колір. Тоді саме наявність невеликої зайвіни водневих йонів кислоти надає розчині рожевого кольору і проміжної барви не спостерігаємо. А коли брати великі порції індикатора, то неминуха проміжна барва, що утруднює визначити кінець титрування.

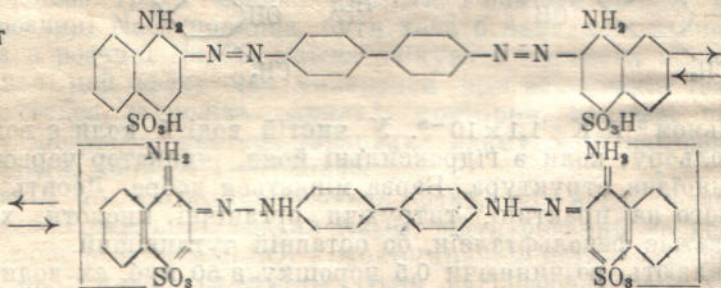
Метилрот¹



Будовою та барвою зовсім подібний до жовтогарячого метилового. Переважає його різкістю переходів від жовтого кольору до червоного. Трохи слабший за жовтогарячий метиловий. Його $K = 1,05 \cdot 10^{-5}$.

Коли є в розчині оксидатори (прим., H_2O_2), то при них він стійкіший, ніж жовтогарячий метиловий. Особливо добре титрувати з ним амоніак. До CO_2 чутливий, ніж жовтогарячий метиловий. Виготовляють його, розчиняючи 0,2 г порошку в 100 куб. см спирту.

Конгорот



* Glaser залічує жовтогарячого метилового до малоенергійних основних індикаторів. У параграфі про теорію індикаторів було вказано, що енергійні кислотні й малоенергійні основні індикатори функціонують однаково. Проте, Salm'ові досліді (Zeit. f. Electrochem. XII, 1900) показують, що константа дисоціації для жовтогарячого метилового досить велика: $K = 4,6 \cdot 10^{-4}$ (а для фенолфталеїну $K = 8 \cdot 10^{-10}$). Salm'ові досліді дають більше підстави вважати, що жовтогарячий метиловий енергійний кислотний індикатор. Glaser вважає, що жовтогарячий метиловий є основний індикатор, виходячи з тих міркувань, що вільна основа жовтогарячого метилового, диметиламідоазобензол, функціонує, як жовтогарячий метиловий. Але Salm'ові досліді показали, що константа дисоціації для вільної основи дорівнює $1,45 \cdot 10^{-11}$, цебто міра дисоціації його дуже мала проти дисоціації жовтогарячого метилового. Тим то диметиламідоазобензол треба вважати за малоенергійний основний індикатор; як такий, він функціонує так само, як жовтогарячий метиловий.

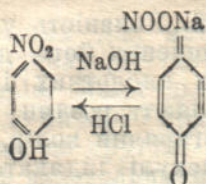
¹ Tizard, Journ. Chem. Soc., XVII, 2477 (1910). Rupp und Loose, B. B., XLI, 3905 (1908).

Через те, що в ньому є два хромофори, молекула його забарвлена на червоне й колір цей не міняється від лугів. Так само, як жовтогарячий метиловий, під впливом водневих йонів приймає інтенсивнішу барву, набуваючи синього кольору, відповідного до хіноїдної будови.

Конгорот трохи слабший за жовтогарячий метиловий, тим то він придатний у всіх тих випадках, коли придатний і жовтогарячий метиловий.

Виготовляють його, розчиняючи 0,2 г речовини в 90 частках води й 10 частках алкоголю.

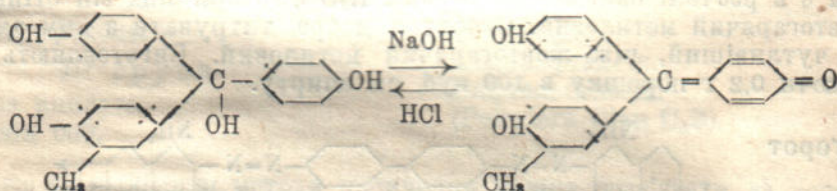
Паранітрофеноль



За Сальмом¹ його $K = 3,4 \times 10^{-9}$; за Ганчем² — $K = 0,96 \times 10^{-7}$. У водянному й кислому середовищі безбарвний. Від лугів забарвлюється на жовте, бензольна структура перетворюється на хіноїдну. Належить до проміжної групи індикаторів (за Glaser'овою класифікацією) і для звичайної лабораторної роботи непридатний. Цінні властивості його виявляються, коли усувати твердість води в паровиках, бо при температурах $120^\circ - 150^\circ$ він сталий, тим часом як інші індикатори при такій температурі розкладаються. Беруть його 30—50 г на 1 куб. м води.

Як індикатор, впливають розчин 0,2 г паранітрофенолю в 100 куб. см води.

Розолева кислота



За Сальмом³ її $K = 1,1 \times 10^{-8}$. У чистій воді й коли є водневі йони — жовтого кольору; коли є гідроксильні йони, індикатор червоніє, бо утворюється хіноїдна структура. Барва міняється добре. Досить часто застосовують його на практиці, титруючи органічні кислоти, хоч у цьому його переважає фенольфталеїн, бо останній чутливіший.

Виготовляють, розчиняючи 0,5 порошку в 50 куб. см води й 50 куб. см спирту.

Фенольфталеїн. Щоб титрувати, розчиняють 1 г порошку в 100 куб. см 96% розчину спирту. Маючи в собі гідроксильні групи, фенольфталеїн належить до малоенергійних кислотних індикаторів. Його $K = 8 \cdot 10^{-10}$. Уже в нейтральному розчині деяка кількість індикатора має хіноїдну структуру (а через те й карбоксильну групу), але ця кількість дуже мала, щоб забарвити розчин на червоне. Для потреб титрування беруть 1—2 краплі індикатора на 25 куб. см розчину.

¹ Studie über Indicatoren.—Zeit. f. Phys. Ch. LVII, 471 (1906).

² B. B., XXXII, 3070 (1899).

³ Studie über Indicatoren.—Zeit. f. Phys. Ch. LVII, 471 (1906).

Ціан-йодид. Кастль і Клярк¹ показали, що JCN, коли є KJ і крохмаль, надзвичайно чутливо реагує на водневі йони за рівнянням:



Йодокрахмальна реакція дуже чутлива, тим то ціан-йодид можна брати, як індикатор.

Щоб виготувати індикатора, беруть суміш 0,01N розчинів JCN і KJ та одновідсоткового розчину крохмалю. Суміш (3—5 куб. см) доливають до відміряного розчину лугу і титрують кислотою, поки не з'явиться синьо-фіялковий відтінок.

Щоб титрувати, можна брати як енергійні мінеральні, так і малоенергійні органічні кислоти.

Дослід показав, що добрі наслідки виходять тільки тоді, коли титрувати луги, по можливості вільні від домішок карбонатних солей.

§ 25. Вплив різних обставин на покази індикаторів

Такі центральні течива, як спирт і ацетон, і навіть нейтральні солі, перебуваючи в розчині разом з індикатором, усе ж таки відповідно реагують з ним. Температура також впливає на покази індикаторів. Нейтральні течива зменшують дисоціацію кислот і основ і тим самим ослаблюють їхній вплив на індикатори.

Забарвлений під впливом ацетатної кислоти на червоне жовтогарячий метиловий жовтіє, коли додавати спирту чи ацетону.

Фенолфталеїн, коли є в розчині амоніак, забарвлюється на червоне; спирт і ацетон знебарвлюють його.

Нейтральні солі, хоч і не міняють вони кальору лямбусового папірця, теоретично не можна вважати за абсолютно нейтральні.

NaOH дисоціює трохи менше, ніж HCl, і помітно більше, ніж H₂SO₄. Через це в розчині NaCl повинна бути хоча б найменша зайвина водневих йонів², а в розчині Na₂SO₄ можна очікувати переваги гідроксильних йонів. Особливо цей ефект має виявитися при збільшеній температурі, коли збільшується гідроліза. Арндт³, приміром, показав, що розчин Na₂SO₄ при температурі кипіння забарвлює лямбусовий папірець на синє, а коли охолодити, впливає нейтрально.

У цілковитій згоді з цим перебуває факт, що його подає Глязер⁴, а саме, що однормальний розчин NaOH, відтитрований на холоді однормальним таки розчином H₂SO₄ з жовтогарячим метиловим до рожевого забарвлення, коли нагрівати, жовтіє. Отже, нагріваючи, доводиться витратити H₂SO₄ більше. Навпаки, якщо на титрування холодного однормального розчину NaOH треба витратити 49,75 куб. см однормальної HCl, то, нагріваючи, доводиться витратити тої самої кислоти 49,50 куб. см.

Тим то, якщо доводиться титрувати, коли є в розчині нейтральні течива й солі, а також при збільшеній температурі, то й визначати титри робітних розчинів треба по можливості в тих самих обставинах.

¹ Cyanogen Jodide as an Indicator.—Amer. Chem. Jour.—30, 87 (1903).

² Див. Castle and Clark.—Amer. Chem. Jour. XXX, 87 (1903).

³ Ueber Neutralsalze.—Zeit. f. anorg. Ch. XXVIII, 264 (1901).

⁴ Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, стр. 29.

Питання, розв'язувані за допомогою теорії індикаторів

§ 26. Кількість додаваного індикатора

Подані вище рівняння дисоціації індикатора дають змогу розв'язати питання про кількість індикатора для потреб титрування. Ця кількість тим точніша, чим виразніше й швидше змінюється барва індикатора, цебто змінюється стан його рівноваги. Загальна й повільна зміна барви індикатора створює непевність у визначенні кінця титрування. Щоб визначити обставини, що за них індикатор дає кращі наслідки, розгляньмо рівняння дисоціації індикатора в загальному вигляді: $RH \rightleftharpoons \bar{R} + \overset{+}{H}$. Тут, як знати, йон \bar{R} має іншу барву, ніж молекула RH . У тих випадках, коли індикатора беруть дуже багато, то разом з йонами \bar{R} є в розчині й молекули RH . Очевидно, що більше ми беремо індикатора, то більше є наявних \bar{R} і RH і тоді тим більше треба взяти кислоти, щоб зовсім знищити його дисоціацію, і основи, щоб зовсім розкласти його молекулу на йони. З цієї незручності ще можна боротися, якщо з попередньої спроби визначити витрачувану зайвину кислоти й основи для взятої кількості індикатора і відняти знайдену зайвину від загальної кількості кислоти або основи, витраченої на титрування.

Серйознішу незручність становить повільність переходу одної барви індикатора в іншу. Коли потрохи додавати кислоти або лугу, повільно змінюється стан рівноваги, через що з'являються кольорові відтінки проміжного характеру. У таких обставинах точно фіксувати барву, що на ній треба перестати титрувати, важко, а саме титрування стає непевне. Ця незручність особливо виявляється, коли вживати багато енергійних індикаторів, прим., жовтогарячого метилового.

Якщо взяти його багато, то він надає розчині жовтогарячої барви. Ця барва тільки дуже повільно переходить у червону барву, коли додавати кислоти, тим то буває важко вирішити — чи перестати титрувати, чи далі ще титрувати. Якщо додавати основи, постає та сама непевність, коли настане кінець титрування, через загайний і повільний перехід жовтогарячої барви в правдивожовту. Цих незручностей можна запобігти, коли брати індикатора якнайменше. Практично, вживаючи жовтогарячого метилового, роблять так. Якщо розчин містить у собі гідроксильні йони, то жовтогарячого метилового додають стільки, щоб розчин забарвився в ледве помітний жовтий колір. Знеутралізувавши гідроксильні йони водневими, досить після цього найменшого числа водневих йонів, щоб зовсім знищити дисоціацію жовтогарячого метилового. Через це жовта барва, властива йонам M , безпосередньо переходить у рожеву, характеристичну для молекул MH ; перехідних відтінків при цьому не буває.

Якщо розчин містить у собі водневі йони, то, коли додавати до нього жовтогарячого метилового, він має забарвитися у злегка рожевий колір. Після того, як знеутралізувати водневі йони гідроксильними, молекули жовтогарячого метилового цілком розпадаються на йони, через що рожева барва безпосередньо переходить на жовту. У цьому випадку не будемо спостерігати перехідних відтінків, що утворюються через одночасну наявність у розчині різно забарвлених молекул і йонів жовтогарячого метилового, а це буває, коли брати багато індикатора. Усе сказане

не має вже такого рішучого значення, коли візьмемо малоенергійні індикатори; проте, вживаючи і їх, треба обмежуватися невеликими кількостями. Приміром, фенольфталеїну треба брати одну краплю на 25 куб. см децинормального розчину.

§ 27. Порядок титрування

Під порядком титрування треба розуміти те, в якій послідовності треба доливати розчини один до одного. Якщо ми маємо в чашечці чи скляночці розчин лугу і доливаємо до нього з бюрети розчину кислоти, то ми в цьому разі титруємо від лугу до кислоти. Коли ж робимо навпаки, то титруємо від кислоти, що є в чашечці, до лугу, що є в бюреті. З погляду теорії індикаторів порядок титрування в багатьох випадках багато важить, а надто в тих випадках, коли працювати з великими об'ємами розчинів. Щоб з'ясувати суть справи, візьмімо два приклади титрування кислоти лугом, застосовуючи різний порядок як з енергійним, так і з малоенергійним індикатором.

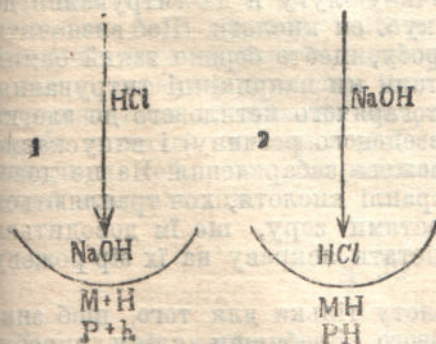
I. Титрування від лугу до кислоти. У цьому випадку індикатори, перебуваючи під впливом гідроксильних йонів, переходять в йонізований стан: у розчині будуть або йони M , або йони P (мал. 17—1).

Кінцевий пункт титрування буде різний, залежно від різної енергії взятих індикаторів.

а) З жовтогарячим метиловим. Припустімо, що ми долили таку кількість HCl , що саме досить для того, щоб неутралізувати гідроксильні йони. Що станеться з жовтогарячим метиловим? Як енергійний індикатор, жовтогарячий метиловий дисоціює і в лужному і в нейтральному середовищі. Отже, неутралізація лугу кислотою стану дисоціації індикатора не змінить, а через те не зміниться й барва. Щоб упевнитися із зміни барви, що титрування (неутралізацію) закінчене, ми повинні переступити через пункт неутралізації й додати якусь зайвину кислоти.

Отже, титруючи з жовтогарячим метиловим від лугу до кислоти, цебто від жовтої до рожевої барви, ми завжди витрачаємо кислоти трохи більше, ніж це треба, щоб неутралізувати.

б) З фенольфталеїном. Припустімо, що додали водневих йонів стільки, що вони точно неутралізують гідроксильні йони. Фенольфталеїн, як малоенергійний індикатор, дисоціює тільки під впливом гідроксильних йонів; тільки по гідроксильні йони неутралізовані, фенольфталеїн перейде в молекулярний стан, через що барва його йонів щезає. Отже, з фенольфталеїном одним тільки актом неутралізації, не витрачаючи зайвини, ми можемо спричинити зміну барви. Кінець титрування точно збіжиться з моментом неутралізації.



Мал. 17.

II. Титрування від кислоти до лугу.

У цьому випадку індикатори під впливом водневих йонів кислоти перебуватимуть у розчині в молекулярному стані: у розчині будуть або молекули жовтогарячого метилового, або молекули фенольфталеїну (мал. 17—2). І в цьому випадку кінцевий пункт титрування різний з тим чи тим індикатором.

а) З жовтогарячим метиловим. Жовтогарячий метиловий енергійний індикатор, тим то він дисоціює не тільки в лужному, але й у нейтральному

середовищі. Після того, як усі водневі йони кислоти будуть нейтралізовані гідроксильними йонами лугу, і тим самим створиться нейтральне середовище, всі молекули жовтогогарячого метилового розпадуться на йони, рожева барва зміниться на жовту. Отже, титруючи з жовтогогарячим метиловим від кислоти до лугу, цебто від рожевої барви до жовтої, зміна барви точно відзначає момент нейтралізації.

Тут не доводиться додавати зайвої кількості лугу, і теоретично було б правильніше титрувати від рожевої барви до жовтої; але через те, що перехід від злегка жовтого кольору до рожевого, взагалі кажучи, виразніше дається помітити, то краще титрувати від лугу до кислоти, вносячи поправку на зайвину доданої кислоти.

б) З фенольфталеїном. Фенольфталеїн, як малоенергійний індикатор, так мало дисоційований, що в нейтральному, отже, у водяному розчині ми не помічаємо червоних йонів. Тим то, коли нейтралізувати кислоту лугом, у здобутому нейтральному середовищі фенольфталеїн залишиться безбарвним. Щоб зробити дисоціацію й зв'язану з нею барву цілком виразними, треба витратити зайвину лугу. Через те, що індикатор дуже чутливий, ця зайвина дуже мала, але в разі великих об'ємів її треба брати на увагу.

Висновок з усього сказаного в цьому параграфі можна зробити такий. Титруючи від лугу до кислоти, цебто від жовтого кольору до рожевого, з жовтогогарячим метиловим, і від кислоти до лугу, цебто безбарвного розчину до червоного, з фенольфталеїном, доводиться витратити якусь зайвину титрівного розчину. Тим то теоретично був би правильніший зворотний порядок титрування, коли зміна барви точно збігається з моментом нейтралізації. Проте, перехід від рожевого до жовтого або від червоного до безбарвного спостерігати далеко важче, як перехід від рожевого до червоного.

Тим то краще робити останній перехід, вносячи поправку на зайвину титрівного розчину.

§ 28. Сліпа спроба; свідки

Чим більший об'єм розчину, де міститься індикатор, тим більша зайвина кислоти або лугу, що її доводиться витратити, щоб спричинити виразну барву індикатора. Тим то важливо в кожному окремому випадку визначити витрачену зайвину. Цієї мети можна дійти, зробивши так звану сліпу спробу. Щоб з'ясувати її суть, візьмімо, як приклад, титрування лугу кислотою з жовтогогарячим метиловим. Припустімо, що ми взяли 25 куб. см децинормального розчину лугу й на титрування до рожевої барви ми витратили так само 25 куб. см кислоти. Щоб визначити зайвину кислоти, ми робимо сліпу спробу, цебто беремо такий самий об'єм дистильованої води, що його дістали ми наприкінці титрування, цебто близько 50 куб. см, додаємо жовтогогарячого метилового до злегка жовтого забарвлення (прим., 2 краплі розведеного розчину) і випускаємо з бюрети кислоту, поки не з'явиться рожеве забарвлення. На це доводиться витратити, взагалі кажучи, 1—2 краплі кислоти, хоч трапляються й такі, що працюють з такими особливостями зору, що їм доводиться витратити 3—5 і навіть 7 крапель, щоб дістати яскраву на їх зір рожеву барву.

У цьому випадку ми витрачаємо кислоту тільки для того, щоб знизити дисоціацію жовтогогарячого метилового. Зробивши сліпу спробу, ми титруємо луг кислотою до тої самої рожевої барви, що ми її дістали

в сліпій спробі. Вище ми вже припустили, що на титрування лугу витрачається 25 куб. см кислоти.

Очевидно, не вся кількість кислоти пішла на те, щоб неутралізувати луг, а деяка частина її пішла на те, щоб одержати рожеву барву. Припустимо, що на те, щоб одержати барву, ми витратили в сліпій спробі 3 краплі кислоти. Якщо об'єм краплі дорівнює 0,04 куб. см, то $0,04 \text{ куб. см} \times 2 = 0,08 \text{ куб. см}$ є зайвина, що ми її повинні відняти від цілого об'єму витраченої кислоти; тим то $25,00 \text{ куб. см} - 0,08 \text{ куб. см} = 24,92 \text{ куб. см}$ і є об'єм кислоти, потрібний у нашому прикладі для того, щоб точно неутралізувати 25 куб. см лугу.

Враження, що його дістає наше око від барви індикатора, чималою мірою залежить від багатьох обставин, а надто від освітлення. При штучному освітленні покази сліпої спроби можуть бути зовсім інші, отже, і витрачувана кількість кислоти може бути інша, ніж при денному освітленні.

Щоб дістати яскраву барву при штучному освітленні, доводиться брати більше індикатора; перехід від одного відтінку барви до іншого важче помічати, ніж при денному освітленні. Крім того, око втомлюється врешті слідкувати за змінами барви індикатора, навіть незалежно від обставин освітлення.

Тим то корисно, титруючи, вживати для контролю так званих свідків. За свідків беруть різні забарвлені течива, і з їхньою барвою порівнюють барву, що постає під час титрування.

Для цього найперше можна скористати з кольорового течива, що його дістаємо при сліпій спробі. Воно нагадує нам, що за цих обставин роботи на те, щоб знищити дисоціацію 2 крапель жовтогарячого метилового, треба витратити дві краплі кислоти. За другого свідка беремо той самий об'єм (50 куб. см) води і додаємо до нього 2 краплі жовтогарячого метилового; барва буде жовта.

З рожевою й жовтою барвами цих двох свідків ми й порівнюємо барву, що спостерігаємо її під час титрування.

Працюючи так, ми забезпечуємо себе від неправдивих висновків щодо кольорових змін індикатора. Якщо ми випадково перетитрували, то помилку можна виправити за допомогою жовто-забарвленого свідка: ми додаємо до нього краплями кислоти, поки не дістанемо барви такої самої інтенсивності, що її має перетитрованою розчин. Число витрачених крапель ми й відіймаємо від цілого об'єму витраченої кислоти.

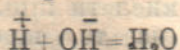
Загальні твердження, розвинуті в попередніх параграфах за порядок титрування та за те, як робити сліпу спробу і як користати із свідків, мають за своє завдання дійти незалежності наслідків титрування від уживання того чи того індикатора й від порядку титрування.

Якщо характер ужитого індикатора або вжитий порядок титрування спричиняється до зайвини витрачуваного титрованого розчину, то сліпа спроба визначає величину цієї зайвини. Завдяки цьому ми завжди можемо визначити той об'єм витрачуваного розчину, що відповідає моментові точної неутралізації.

§ 29. Типи завдань

Викладена вище теорія індикаторів дає нам змогу встановити типи завдань, розв'язуваних за допомогою методи насичення.

Справді, хоч яке велике може бути число такого роду завдань, проте всі вони об'єднуються основним рівнянням:



З цього рівняння видно, що нам доводиться визначати або водневі йони, цебто кислоти, або гідроксильні йони, цебто основи. Але й ті і ті можуть бути й енергійні і малоенергійні. Виходить, що всі можливі випадки можна звести до чотирьох таких комбінацій:

Можливі комбінації:				Висновки
1. Енергійна кислота	MH, PH	Енергійна основа	MH, (PH)	MH, (PH)
2. Енергійна кислота	MH, PH	Малоенерг. основа	MH, —	MH, —
3. Малоенерг. кислота	—, PH	Енергійна основа	MH, (PH)	—, (PH)
4. Малоенерг. кислота	—, PH	Малоенерг. основа	MH, —	— —

Іншої якоїнебудь комбінації ми не можемо придумати.

Отже, всі завдання методи насичення можна звести до чотирьох узаконених типів; розібравши їх, ми зможемо розв'язувати всі завдання методи насичення. Власне кажучи, щоб розв'язати якесь із цих завдань, треба вміти вибрати той чи той індикатор. Тим то розберемо з цього погляду всі вище подані комбінації.

Питання про вибір індикатора ми розв'яжемо правильно, якщо будемо розв'язувати його для кожного компонента — кислоти й основи — окремо, а потім зробимо відповідний висновок.

У другому й четвертому стовпчиках поданої вище таблиці вказано індикатори, придатні для кожного компонента окремо, у п'ятому стовпчику вміщено висновки за ті індикатори, що придатні для тої чи тої комбінації кислоти й основи.

1 комбінація. Енергійну кислоту добре титрувати як з жовтогарячим метиловим, так і з фенолфталеїном; те саме треба сказати й за енергійні основи. Висновок: розв'язуючи завдання першого типу, можна брати будь-який індикатор. За енергійні основи, проте, треба зробити застереження, що з фенолфталеїном їх можна титрувати тільки тоді, коли вони абсолютно чисті, цебто коли вони містять у собі тільки гідроксильні йони. Але мати абсолютно чисті основи, прим. їдкі луги (NaOH, KOH), досить важко. Звичайно луги мають CO_2 у формі карбонатної соли. Карбонатна кислота, що вив'язується під час титрування, впливає на фенолфталеїн, як малоенергійна кислота (у розчині

вона дисоціює за рівнянням: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \overset{+}{\text{H}} + \text{HCO}_3^-$). У цьому випадку можна титрувати розчин, тільки коли він кипить, бо тоді видаляється з нього CO_2 . Якщо за луг править боракс (він гідролітично розщиплюється на NaOH і $\text{B}(\text{OH})_3$: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + 4\text{B}(\text{OH})_3$), то $\text{B}(\text{OH})_3$, що вив'язується під час титрування, як нелеткий, не видаляється, коли розчин кипить. У цьому випадку фенолфталеїн вживати зовсім не можна. Дужки, поставлені коло PH, мають на увазі зроблене застереження.

2 комбінація. Енергійну кислоту можна титрувати з жовтогарячим метиловим і фенолфталеїном; малоенергійну основу можна титрувати тільки з жовтогарячим метиловим. Висновок: розв'язуючи завдання другого типу, можна брати тільки жовтогарячий метиловий.

3 комбінація. Енергійний луг можна титрувати з жовтогарячим метиловим і фенольфталеїном; малоенергійну кислоту — тільки з фенольфталеїном. Висновок: розв'язуючи завдання третього типу, можна брати тільки фенольфталеїн. Зроблено вище застереження за луги можна зробити й тут.

Само собою розуміється, що бораксу не можна титрувати малоенергійною кислотою, бо $V(OH)_3$, що вив'язується під час титрування, сам є малоенергійна кислота.

4 комбінація. Малоенергійна кислота вимагає тільки фенольфталеїну і її не можна титрувати з жовтогарячим метиловим; малоенергійний луг вимагає тільки жовтогарячого метилового і його не можна титрувати з фенольфталеїном. Висновок: завдання четвертого типу становлять комбінацію, що для неї не можна підібрати відповідного індикатора, цебто їх не можна точно розв'язати. Приміром, якщо ми за представників малоенергійної кислоти й малоенергійної основи візьмемо винну кислоту й амоніак, то, титруючи, не дістанемо належних наслідків, який би ми індикатор не брали.

Вживання індикаторів „проміжної групи“ також не дає точного розв'язання завдань четвертого типу: для малоенергійної кислоти вони занадто енергійні, щоб можна було дати їм перевагу перед фенольфталеїном; для малоенергійних основ вони занадто малоенергійні, щоб могли замінити жовтогарячий метиловий. Тим то, коли маємо комбінацію малоенергійних кислот і малоенергійних основ, то найдоцільніше титрувати обхідним шляхом: малоенергійну кислоту можна титрувати натрійгідроксидом з фенольфталеїном, малоенергійну основу — хлоридною кислотою з жовтогарячим метиловим. Сказане за індикатори проміжної групи має силу й тоді, коли ми розв'язуємо всі взагалі завдання. Ось через що ми не розглядаємо окремо індикаторів проміжної групи; їх існування, власне кажучи, не виправдується теоретичними міркуваннями.

Отже, можливі тільки три типи завдань, розв'язуваних за допомогою методи насичення.

Далі будуть приклади на кожний з цих типів.

Розділ VI

Об'ємноаналітичні завдання

§ 30. Визначення титру робітних розчинів

Вихідні речовини методи насичення

Усі завдання методи насичення сходять до визначення лугів і кислот.

Щоб визначати луги, треба брати, як робітний розчин, титрований розчин кислоти, найліпше хлоридної. З однаковою зручністю можна брати й HNO_3 , якщо в ній нема нітритної кислоти, бо нітритна кислота руйнує жовтогарячий метиловий, знебарвлюючи його. Можна брати й сульфатну кислоту, хоч через малу міру її дисоціації барва індикатора змінюється не так виразно.

Малоенергійних кислот, як ось органічних, очевидно, не можна брати за робітні розчини, бо ними не можна титрувати малоенергійних основ.

Щоб титрувати кислоти, треба мати титрований розчин лугу, прим., $NaOH$. Малоенергійних основ ($AmOH$) не можна брати за робітні розчини, бо ними не можна титрувати малоенергійних кислот.

У параграфі про вихідні речовини було сказано, що здобути виготовлений титр HCl або NaOH не можна; треба визначити тим чи тим способом їхній титр або визначити порядок нормальності.

Останнього можна дійти різними способами і їх можна розбити на дві групи: до першої групи можна залічити безіндикаторні способи визначення титру; друга група обіймає способи визначення титру за допомогою вихідних речовин з індикаторами.

1. Безіндикаторні способи визначення титру

1. На першому місці треба поставити вагові способи визначення титру кислот і лугів. До вагового способу вдаються в тих випадках, коли бажать уникнути вживання вихідних речовин, впливу індикаторів тощо. бо тоді, коли бажать перевірити титр, визначений за вихідною речовиною.

Правильно переведені вагові способи є найточніші, але з одною умовою: якщо кислоти чисті, не мають у собі домішок інших кислот, а луги не мають у собі домішок, що не звітрюються, коли їх прожарювати (SiO_2 , Al_2O_3).

Щоб визначити титр HCl , у скляночку наливають піпетою 25,00 куб. см розчину HCl і осаджують зайвиною AgNO_3 . Осад відціджують, промивають закисненою HNO_3 водою в Goosch'овому бритвалі й сушать при 130° до незмінної ваги. Характеристику розчинів дають на підставі одержаної ваги осаду AgCl .

Якщо взято сульфатну кислоту, то 25,00 куб. см її розчину осаджують зайвиною BaCl_2 ; осад обробляють за правилами вагової аналізи. В основу обчислень і тут кладуть вагу осаду BaSO_4 .

Щоб визначити титр лугів, у платинову чашку, попередю зважену, наливають 25,00 куб. см NaOH (KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3) і пересичують зайвиною розчину HCl або H_2SO_4 . Випаривши та прожаривши за правилами вагової аналізи, одержують рештки NaCl або Na_2SO_4 ; їх важать і на підставі одержаної ваги провадять обчислення.

2. Можна виготовити розчин HCl за Мудієвим способом¹. У маленьку колбочку з двома газовідвідними трубочками наливають трошки води й важать. Потім перепускають через колбочку з водою струм газового HCl доти, доки не матимуть доважок, потрібний для того, щоб виготовити розчин HCl бажаної концентрації в даному об'ємі. Якщо пильно виконувати, цей спосіб дає дуже добрі наслідки.

3. Кравтів² спосіб придатний визначати титр H_2SO_4 . У великий порцеляновий бритваль насипають 10—20 г PbO і прожарюють до незмінної ваги. Потім наливають у бритваль 10—25 куб. см розчину H_2SO_4 і обережно випарюють до незмінної ваги:



Коли прожарювати, вода вивітрюється, тим то доважок у бритвалі постає з ваги SO_3 ; на підставі його й провадять обчислення. Щоб працювати за Кравтовим способом, треба набути досвіду; хемік, що починає працювати, рідко одержує добрі наслідки.

4. Універсальний спосіб визначати титр кислот є Шафготшів спосіб. У зважену платинову чашку наливають 25,00 куб. см розчину якоїнебудь кислоти й пересичують (до паху) міцним амоніяком. На водяному огрівнику випарюють насухо й удруге³ обробляють міцним амоніяком.

¹ Journ. Chem. Soc.—73, 658 (1898).

² Arch d. Pharm. (2) 90, 18 (1859).

³ Schiver показав, що тільки дворазове оброблення амоніяком дає належні наслідки.—Zeit. anal. f. Ch. XXXVII, 385 (1898).

Удруге випаривши, сушать при 105° (AmCl) або 110° (Am_2SO_4 , $\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4$) до незмінної ваги. На підставі знайденої ваги амоніакової соли провадять обчислення.

Через невелику леткість амоніакових солей Шафготшів спосіб дає хисткі наслідки. Коли не дбають за велику точність, то Шафготшів спосіб цілком придатний.

5. Ісландський скалинець, що його запропонував Дюр і пізніше, вказавши багато подробиць, Массон¹, по суті являє вихідну речовину, але дозволяє працювати, не вживаючи індикатора. Скалинець розбивають на маленькі групочки; промивають їх розводненою хлоридною кислотою, потім водою и сушать при 100° — 110° . Відсипку в 3—5 г (кілька групочок) у конічній колбочці обробляють 25,00 куб. см розчину HCl (або HNO_3), накривають годинниковим скельцем і ставлять на водяного грівника. Погрівши 3 години, краплі течива на годинниковому скельці й на стінках посудини змивають невеликими порціями води і ще нагрівають $\frac{1}{2}$ —1 годину.

Скінчивши спробу (до речі реакція на лякмас має бути неутральна), грудочки скалиню, що не розчинилися, обмивають водою, сушать при 100° — 110° і вважать. На підставі різниці в вазі визначають порядок нормальности HCl (також HNO_3 , тільки не H_2SO_4 , бо вона дає малорозчинний осад CaSO_4).

6. Дуже простий, швидкий, але не точний спосіб виготовляти робітні розчини — це визначення питомої ваги кислот або лугів.

При цьому способі доводиться брати невеликі об'єми високовідсоткових розчинів і розводити в великому об'ємі води. Відсоткова помилка від вимірювання об'ємів тим більша, чим менший узято об'єм; ця помилка зростає тим більше, чим більше питома вага розчину різниться від питомої ваги дистильованої води, що до неї калібрують вимірчий посуд. А визначення питомої ваги розводнених розчинів дає ще менше гарантій за точність наслідків, бо велика відсоткова помилка залежить від найменших домішок індиферентних речовин.

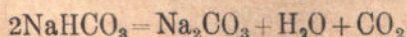
Вихідні розчини мають бути абсолютно чисті, а це буває дуже рідко. Продажні продукти частенько містять у собі домішки, що їх свідомо додають продавці, щоб збільшити питому вагу².

На підставі вищезазначеного визначення питомої ваги не може бути за точний спосіб визначення титру кислот і лугів. А проте, з нього дуже доцільно користати для попереднього визначення концентрації розчинів, бо це чимало полегшує визначення титрів.

2. Вихідні речовини, як спосіб визначення титру робітних розчинів

1. Найдавніша вихідна речовина, що її запропонував іще Гей-Люссак, — це сода.

Щоб мати чистий препарат, у насичений розчин продажного, попереду перекристалізованого продукту перепускають на холоді вуглець IV-оксид доти, доки перестане вив'язуватися важко розчинний бікарбонат. Останній відціджують, промивають невеликими порціями холодної води й перетворюють на Na_2CO_3 , злегка прожарюючи або висушуючи при 150° до незмінної ваги:



¹ Chem. News—81. 73.

² Приміром, у концентрованій H_2SO_4 частенько доводиться виявляти домішку чималої кількості Na_2SO_4 .

Потреба попереду здобувати бікарбонат, а далі перетворювати його на Na_2CO_3 нагріванням, зрозуміла річ, і викликала ту велику літературу, що постала навколо визнання соди, як вихідної речовини. Противники (Соренсен)¹ вказували на те, що вже при 100° частина NaHCO_3 кавстизується, цебто перетворюється на NaOH . Через це саме Дітмар² радить прожарювати NaHCO_3 у струміні вуглець IV-оксиду, щоб запобігти утворенню NaOH . З другого боку, в вказівки на те (Зейда)³, що навіть коли нагрівати до 250° протягом кількох годин, частина NaHCO_3 залишається незмінена. Дехто пропонує (Кіслінг)⁴, (Вормс)⁵ сушити при 150° до незмінної ваги.

Гарантовані кальбавмські препарати дуже чисті. Проте, це не усуває ще одної важливої хибки, що її має сода — це її вологовбирність. Під час зважування сода чутливо збільшується в вазі, через що важити її треба в скляночці з притертою затичкою. Щоразу, як відкривати банку з препаратом, він міняється складом, вбираючи в себе воду.

Фрезеніус пропонує перед тим, як важити, зневоднювати соду, нагриваючи її, а потім охолоджувати в ампулі з притертою затичкою, але це ускладнення промовляє не за соду, як вихідну речовину.

Визначення титру за содою ($\text{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \text{M}/2$) з жовтогарячим метиловим зверхнім виглядом нічим не різниться від визначення титру за бораксом. За содою титрувати можна не тільки з жовтогарячим метиловим, а й з фенолфталеїном (коли кип'ятити); це й відрізняє соду від бораксу. Проте ця відміна не становить великої переваги, бо кип'ятити розчин — це теж досить загайна операція.

2. На визначення титру лугів Мар запропонував оксалатну кислоту, що кристалізується з 2 частками води. Але незабаром запропонована, як прекрасна вихідна речовина, оксалатна кислота виявила такі ознаки, що довелося взяти під сумнів її додатні властивості. Противники вказували на труднощі здобування її в чистому вигляді, а надто такою, щоб не було в ній солей K і Ca . Цим пояснюється Петерова⁶ пропозиція — очищати її, переводячи в метиловий етер, що його, відігнавши, розкладають струменем HCl . Ріхельман⁷ очищає її, екстрагуючи за допомогою етеру в соскетовому апараті. Найбільше поширення має простіший Штолбів⁸ спосіб очищення. Продажний препарат перекристалізують з 10% — 15% розчину HCl (за Вормсом — з двовідсоткового розчину HCl), промивають кристали холодною водою, доки не видалиться HCl , і знов перекристалізують з води один або кілька разів, залежно від того, наскільки він забруднений.

Сушать при звичайній температурі між аркушами цідильного паперу:

Розчини оксалатної кислоти, оскільки мова йде за користання з них у методі насичення, непостійні. Бізіо⁹ зробив цікаве спостереження, що розчин оксалатної кислоти, що має її не більше як $0,4$ г в літрі, розкалдається з часом зовсім, не виявляючи кислотої реакції.

Не мають великої постійності й кристали оксалатної кислоти, бо згодом утрачають воду. Це примусило деяких дослідників запропонувати

¹ Zeit. f. anal. Ch.—XXXVI, 639 (1897).

² Jahresb.—1888 p., ст. 549.

³ Chem. Zentrbl. 1899 p. (1), стор. 1164.

⁴ Zeit. f. angew. Ch.—1889 p., стор. 322.

⁵ Ж. Р. Х. О. XXXVIII, 432 (1896).

⁶ Monit. Scient. (3), 12, 474 (1882).

⁷ Zeit. f. anal. Ch.—XXXVIII, 697 (1897).

⁸ Zeit. f. anal. Ch.—XIII, 50 (1874).

⁹ Zeit. f. anal. Ch.—IX, 392 (1870).

безводну оксалатну кислоту. Але усуваючи одну хибу, зневоднення, крім загайности, створює іншу хибу — велику вологовбирність препарату.

Уживані в роботі розчини NaOH майже завжди мають домішку Na_2CO_3 , тим то, визначаючи титр NaOH за оксалатною кислотою, неодмінно треба кип'ятити. Велика витрата при цьому часу й небезпека, що оксалатна кислота, коли її кип'ятити, може розкладатися, робить оксалатну кислоту мало придатною, як вихідну речовину.

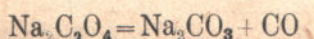
Виходячи з будови оксалатної кислоти й порівнюючи сліпу спробу з нею й з HCl, Брунс¹ не вважає її за малоенергійну кислоту. Він показав, що двовалентні основи треба титрувати оксалатною кислотою з жовтогарячим метиловим так само як і хлоридною кислотою. Луги не можна нею титрувати, бо утворюються гідросоли. Проте, якщо довести титрування лугу приблизно до кінця CaCl_2 , то й у цьому разі можна протитрувати оксалатною кислотою з жовтогарячим метиловим.

3. Запропонований від Серенсена² натрій-оксалат, що кристалізує без води, своїми особливостями вихідної речовини переважає оксалатну кислоту. Щоб остаточно зневоднити препарат, Серенсен рекомендує висушувати його при 230° до сталої ваги.

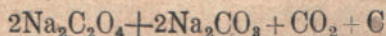
Відсіпку речовини в платиновому закритому покришкою бритвалі нагрівають, поступово підвишуючи температуру. Нагрівають протягом півгодини, поки дно бритваля ледве розжариться. Потім знімають покришку і нагрівають дужче, поки згорить все вугілля не дозволяючи, по змозі щоб сода топилася.

По тому вміст бритваля (та частки, що пристали до покришки і також перетворилися на соду) споліскують водою в порцелянову чашку і титрують у присутності метилоранжу хлоридною кислотою.

За Серенсеном під час повільного прожарювання відбувається процес.

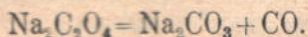


Якщо прожарювати швидко та при високій температурі, то виділяється вугілля



Потреба прожарювати натрій-оксалат знецінює його, як вихідну речовину, але робить його цінним з погляду одности вихідних речовин.

4. Досліди довели, що хлориди лугів кількісно можна перевести в оксалати². Через те, що за Серенсеном натрій-оксалат переходить по прожарюванні в соду, то, очевидно, за вихідну речовину можна взяти кухенну сіль (чи калій-хлорид).



Через те, що хлоридна кислота вивітрюється при 110° , а оксалатна кислота — не нижче від 150° , то можна, за відповідної техніки, кількісно перетворити кухенну сіль на $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на Na_2CO_3 . Техніка перетворення буде така: 25 куб. см виготованого розчину хлориду випарюють на водяному огрівнику з 2 г оксалатної кислоти в платиновій чашці місткістю 100 куб. см. На початку випарювання чашку щільно накривають годинниковим склом. Коли перестає утворюватися велика кількість пухирців газу (HCl) на дні чашки, остання ще деякий час лишається

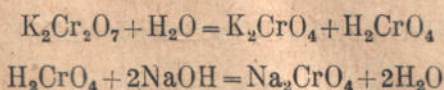
¹ Zeit. f. anal. Ch.—XXXVI (1897), 639; XII (1903) 333.

² Див. N. A. Tananaeff: Über die Einwirkung von Oxalsäure auf die Chloride und Nitrate der Alkalimetalle (Zeit. f. onorg. Ch. 154 (1926) 186.— Див. також N. A. Tananaeff und N. A. Lasarkewitsch: Zur Frage über die Einwirkung von Oxalsäure auf Chloride der Alkalimetalle (Zeit. f. anal. Ch. (1930).

щільно накрита годинниковим склом, щоб краплі конденсату, що утворюються, змивали часточки речовини, які потрапляють з чашки на скло, коли вилітають пухирці газу. По цьому скло трохи підіймають і кладуть на дві скляні палички, сплюснені в тому місці, що ним їх клали на вінця чашки. Сплюснені місця не дозволяють паличкам та склу, що лежить на них, соватися по вінцях чашки. При цьому поміж вінцями чашки та склом лишається щілина в $1-1\frac{1}{2}$ см, і таким чином утворюються вигідні для випарювання умови і уникають цим розбризкування. Коли вміст чашки випариться до об'єму щось із 5—6 куб. см і почне утворюватися суга, скло треба прийняти і, поклавши його на бік, енергійно мішати платиновим шпательцем та злегка дмухати на чашку. Під час останньої операції головна маса HCl вивітрюється, енергійне перемішування перешкоджає утворюватися пухирцям газу, а разом із цим і розбризкуватися речовині. Коли вміст чашки зовсім випариться, її тримають ще хвилин із 5 на водяному огрівнику відкриту, а скло під цей час нагрівають над полум'ям пальника, щоб випарувалися краплі води, що можуть мати в собі HCl . Скоро вміст чашки підсохне, його змочують 10—15 куб. см води, намагаючись змити часточки, що пристали до стінок, і цикл повторюється знову. Під час повторного процесу виходять рештки HCl , а після третього випарювання HCl зникає остаточно або ж залишаються нікчемні сліди її, що не можуть впливати на наслідки титрування. Коли вміст чашки досить таки підсохне, по третьому випарюванні, щоб видалити зайвину оксалатної кислоти, чашку із вмістом, накривши щільно годинниковим склом, нагрівають на пісковому огрівнику. Нагрівати треба поволі, щоб оксалатна кислота відходила без втрат. При повільному нагріванні оксалатна кислота сублимує, частково скупчується на годинниковому склі, частково на горішніх краях чашки, а частково вивітрюється крізь щілини між вінцями чашки та склом. Коли на дні чашки залишається в головній масі оксалат, скло приймають, нагрівають його злегка над полум'ям пальника і таким чином видаляють оксалатну кислоту, що скупчилася на ньому. Так само, злегка нагрівши, видаляють її з вінців чашки. Далі, накривши чашку годинниковим склом, трохи прожарюють її на голому вогні; при цьому остаточно видаляється зайвина оксалатної кислотч, оксалат розпадається і утворюється багато вуглистої речовини. Далі роблять так, як рекомендує Серенсен. Щоб остаточно й цілковито перетворити оксалат на карбонат та видалити вугіль, що утворюється, зовсім не треба довго й підсилено прожарювати. Досить змочити зміст чашки 10 куб. см води і, накривши її спочатку годинниковим склом, нагріти на водяному огрівнику, щоб змити із скла часточки оксалату, що можуть потрапити на нього під час прожарювання, коли оксалат перетворюється на карбонат, далі випарити, просушити на пісковому огрівнику і злегка прожарити на газовому пальнику протягом 3—5 хвилин, поки почне утворюватися ясно-червоний жар. По триразовому такому циклі: змочування, випарювання, просушування та прожарювання в чашці утворюється білий, наче сніг, карбонат, що не має жодних вуглистих речовин. Здобутий карбонат титрують соляною кислотою в присутності метилоранжу, поки зміниться забарвлення, потім розчин кип'ятять, щоб видалити CO_2 , охолоджують, після того барва набирає первісного кольору, і дотитровують, поки остаточно зміниться колір індикатора.

Описані вище операції забирають щось із 4 години саме на те, щоб провести дві рівнобіжні спроби, і з цього погляду метода є невигідна. Але оксалатна метода розширює застосування кухенної соли (чи калій-хлориду) як вихідної речовини.

5. На визначення титру лугів Ріхтер¹ запропонував калій пірохромат. Ця сіль виходить чиста після того, як двічі або тричі її перекристалізувати. Нагріта до того, що починає розтоплюватися, вона зовсім зневоднюється. Не вологовбирна. Водяні розчини її дуже стійкі. Реакція з NaOH відбувається за рівнянням:



H_2CrO_4 належить до малоенергійних кислот, тим то титрують з фенолфталеїном, нагріваючи.

Жовтогаряча барва поволі переходить на жовту, а жовта від одної краплі лугу переходить на червону, що показує кінець титрування.

Як вихідна речовина, ця сіль варта уваги.

6. На визначення титру лугів краще замість оксалатної кислоти брати бурштинову кислоту— $(\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$, що її запропонував Петерсен². Її грам-еквівалент порівнює M/2. Бурштинову кислоту легко здобути чистою; вона не має кристалізаційної води. Перекристалізовану кислоту, через те що вона має властивість при збільшеній температурі переходити в ангідрид (безводник), доцільніше сушити при звичайній температурі. Бурштинова кислота— малоенергійна кислота, тим то її можна титрувати тільки з фенолфталеїном і то, коли кипить.

7. За дуже добру вихідну речовину визначити титр робітних розчинів методи насичення може бути амоній-сульфат, що його запропонував Кнублявх³. Сіль не повинна мати піридинових основ і нелетких лишків, коли прожарювати в порцеляновій чашці.

Визначають титр так, що попередю виготовляють приблизно нормальні розчини NaOH і HCl; потім визначають відношення між об'ємами розчинів NaOH і HCl. Наприкінці до 25 куб. см розчину AmSO_4 додають з зайвиною розчину NaOH, нагрівають на водяному огрівнику, поки зовсім не видалиться NH_3 (досить для цього випарити половину об'єму).

Лишок відтитровують хлоридною кислотою. З однаковим успіхом замість Am_2SO_4 можна брати очищений препарат AmCl.

8. Так само за добру вихідну речовину можна вважати осаджений кальцій-карбонат, що його запропонував уперше Грандо⁴. Відсишку CaCO_3 пересичують зайвиною розчину HCl; лишок HCl відтитровують виготовленим титрованим розчином бораксу. З жовтогарячим метиловим перехід від рожевої до жовтої барви не всі добре спостерігають, а через те треба титрувати із свідком.

За дуже придатний у цьому випадку індикатор може бути етилот; його безбарвний розчин набуває барви.

Щоб титрувати лишок HCl, можна брати розчин NaOH. У такому разі розчин треба нагрівати, поки зовсім не видалиться CO_2 , але тоді є невпевність у тому, що можемо втратити якусь кількість HCl.

Деякі дослідники, перший Пінкус⁵, пропонують замість осадженого кальційкарбонату ісландський скалинець. Ісландський скалинець чистий, твердий і його зручно важити, тим то багато хто вважають його за прекрасну вихідну речовину, щоб визначити титр HCl з жовтогарячим метиловим.

¹ Zeit. f. anal. Ch. XXI, 205 (1882).

² Zeit. f. angew. Ch. 1900 p., 688 стор.

³ Zeit. f. anal. Ch. XXI, 165 (1882).

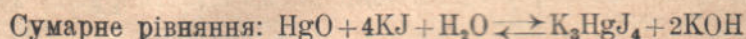
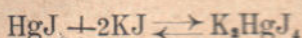
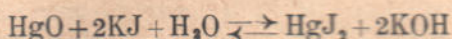
⁴ Journ. de Pharm. et de Chem. (3) 34, 209.

⁵ Journ. f. Pract. Ch. 76, 171 (1859).

Проте, треба сказати, що не всі ґатунки ісландського скалинцю дають однакові наслідки¹.

9. 1917 року Jncze² запропонував, як вихідну речовину HgO.

Визначають титр за допомогою методи заміщення, а це видно з таких рівнянь:



Як бачимо з сумарного рівняння, HgO заміщає еквівалентна (рівновартна) кількість ідкого лугу; його й титрують кислотою.

Щоб рівноважна реакція кількісно відбувалася в бік утворення KOH, потрібна чимала зайвина KJ. Автор бере на 0,1 г HgO 1,5 г KJ.

HgO виготовляють, впливаючи 6,4% NaOH на HgCl₂. Сушать при звичайній температурі; зберігають у темній банці з притертою затичкою.

Відсіпку HgO, розраховану на 10—25 куб. см, розчиняють у концентрованому розчині KJ. Прозорий розчин титрують кислотою з жовтогогарчачим метиловим або фенольфталеїном.

10. Виходячи із зручності роботи й точности³ здобуваних наслідків, за найкращу вихідну речовину можна вважати призматичний десятиводний бораке (Na₂B₄O₇ · 10H₂O), що його 1856-1857 р. запропонував Зальцер⁴, бо він найповніше задовольняє вимоги, що ми їх ставимо до вихідних речовин.

За єдину хибу його вважають досить малу розчинність, через що не можна мати розчини, міцніші за 0,25N. Проте, зазначена хибка не може бути за серйозну перешкоду до того, щоб брати бораке, як вихідну речовину, бо титровані розчини, що ми їх уживаємо в об'ємній аналізі, не переходять 0,1N.

Щоб зробити десятиводний бораке чистим, продажний бораке розчиняють до насичення в воді при температурі не вищій за 50—60° (з більше нагрітого розчину викристалізується нестала октаедрична п'ятиводна сіль Na₂B₄O₇ · 5H₂O). Насичений розчин цідять і залишають стояти спокійно, поки температура розчину не спаде до 25—30°. Потім посудину з розчином ставлять у холодну воду й енергійно мішають скляною паличкою. Тоді випадає десятиводний бораке у формі дрібного кристалічного порошку.

Цей кристалічний порошок промивають на цідилі холодною водою й сушать між аркушами цідильного паперу доти, доки окремі кристалики не будуть прилипати до скляної палички.

Якщо продажний бораке дуже брудний, перекристалізують його ще 1—2 рази.

Здобутий таким чином, чистий бораке можна брати на визначення титру HCl. У взаємовпливі між бораком і HCl власне відбувається вза-

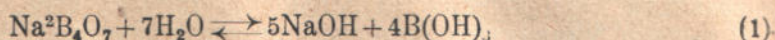
¹ Можливо, що це залежить від домішок. В деяких ґатунках доводилося виявляти домішку ізоморфного SrCO₃.

² Zeit. f. anal. Ch. LVI, 177. (1917).

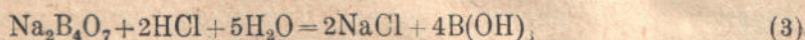
³ Визначаючи титр H₂CO₃. Тіль, зважуючи, знайшов (перечисляючи на BaSO₄) — 1,0861 г BaSO₄ (у 20 куб. см, а за бораком — 1,0863 г (Zeit. f. anorg. Ch. XXXVI 34. (1903).

⁴ Zeit. f. anal. Ch. XXXII, 529 (1893).

вмовплив між HCl і NaOH ; цей натрій-гідроксид (NaOH) утворюється в водному розчині з бораксу під впливом гідролізу:



Гідроліза бораксу становить рівноважну реакцію; реагуючи з HCl , NaOH перетворюється на сіль, через що гідроліза відбувається до кінця; це показує друге рівняння. Склавши ліві й праві частини рівнянь і скоротивши однакові члени, дістанемо рівняння взаємовпливу між бораксом і HCl :



Ми дістанемо децинормальний розчин HCl , якщо на 1 куб. см децинормального розчину бораксу будемо витрачати 1 куб. см HCl , бо нормальні розчини реагують в однакових об'ємах. А щоб виготувати децинормальний розчин бораксу, ми повинні взяти $\frac{1}{10}$ грам-еквівалента.

З рівняння (3) видно, що молекуля бораксу відповідає 2 грам-атомам водню. Тим то $E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{382}{2} = 191, \frac{1}{10}$ грам-еквівалента дорівнюва-

тиме 19,1 г. Тим то, щоб виготувати децинормальний розчин бораксу об'ємом 1 літр, беремо відсіпки в 19,1 г (якщо треба виготувати 500, 250 або 100 куб. см, то величина відсіпки має бути відповідно в 2, 4, 10 разів менша). З приблизно нормальними розчинами працювати зручніше, тим то відважують, хоч і точно, але таку кількість бораксу, що буде близька до 16,1 г. Боракс дуже стійка на повітрі сполука, тим то важити його можна на відкритому, попередю зваженому, годинниковому скельці.

Припустімо, що ми зважили, щоб дістати 500 куб. см розчину, 9,4905 г, замість 9,5500 г. Потім відважену кількість бораксу всипаємо в колбу через зовсім суху лійку з широким проходом. Дрібненькі часточки, що залишилися на годинниковому скельці, змиваємо дистильованою водою. Щоб розчинити боракс, у колбу наливають щось із половину об'єму води й, швидко обертаючи нею, збовтують, поки не розчиниться весь боракс. Після цього колбу наповнюють водою до риси, спочатку великими порціями, а під кінець — краплями. Щоб розчин набув рівномірної концентрації, колбу затикають затичкою і добре збовтують.

Зберігати здобутий розчин можна, переливши його в скляницю з притертою затичкою і записавши титр бораксу.

Очевидно, $T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 9,4905 : 500 = 0,018981$ г.

Знайшовши відношення здобутого титру до точно однонормального, дістанемо сучинника нормальности:

$$K_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 0,018981 : 0,01910 = 0,09937.$$

Визначення титру HCl піпетуванням. Децинормальний розчин HCl має містити 3,645 г газового водень-хлориду. Виходячи з HCl певної питомої ваги, ми, як видно, могли б виготувати потрібний розчин, відповідно розводяючи HCl . Справді, уживана звичайно в лабораторії концентрована HCl має питому вагу 1,19, а це відповідає 37,23 г газового HCl у 100 г розчину. Потрібну кількість концентрованої HCl , що містить 3,945 г газового HCl , можна визначити з пропорції: $37,23 : 100 = 3,645 ; x$ звідкіля $x = 9,76$. Щоб позначити це в куб. см, ділимо знайдену величину на питому вагу : $9,76 : 1,19 = 8,2$. Отже, дістанемо децинормальний розчин, якщо 8,2 куб. см концентрованої HCl розведемо до літра.

Проте, такий спосіб виготовлення нормальних розчинів кислот неточний, поперше, через те, що кислоти леткі й ми не можемо досить точно визначити концентрацію за допомогою питомої ваги, а подруге, ми ніяк не можемо уникнути помилки, вимірюючи невеликі об'єми кислоти, що її беремо на розводнення.

Далеко точніше можна визначити тепер HCl за допомогою бораксу. Тоді беруть 10 куб. см концентрованої HCl і розводнюють у вимірному циліндрі до літра. Здобутий розчин свідомо концентрованіший від потрібного, але розвести потім розчин, коли треба, далеко легше, ніж збільшувати його концентрацію.

Тепер визначають приблизне співвідношення між об'ємами розчинів бораксу та хлоридної кислоти. Для цього в порцелянову чашку наливають піпетою 25 куб. см бораксу, додають жовтогарячого метилового¹ до злегка жовтого забарвлення й доливають HCl , поки не з'явиться рожеве забарвлення.

Титруючи завжди першу титрацію вигідніше провадити кубічними сантиметрами. Припустімо, що коли ми додали 22 куб. см HCl , то колір розчину не змінився, а коли додали 23-го куб. см, то розчин бораксу забарвився в явно рожевий колір. Виходить, об'єм HCl , достатній для того, щоб наситити боракс, буде між 22 і 23 куб. см. Проводячи другу титрацію, зразу випускають HCl 22 куб. см, потім — краплями, поки не з'явиться рожеве забарвлення. Витрачений об'єм HCl буде більший за 22 куб. см і менший за 23 куб. см, приміром, 22,40 куб. см. Бажано, проте, щоб на 25 куб. см розчину бораксу витратити близько 25 куб. см HCl , для чого ми повинні розводнити кислоту за пропорцією: $22,4 : 2,6 = V : X$. Тут V означає довільний об'єм кислоти; в усякому разі він має бути такий, щоб, розводивши її, ми мали розчин, що міг би вміститися в циліндрі. Тим то, якщо треба, частину розчину виливають, а частину, що залишилася, розводнюють. Якщо $V = 800$ куб. см, то $X = 102$ куб. см. Отже, дістанемо 902 куб. см розводненої HCl . Ніколи не треба забувати, що, розводивши, треба добре збовтувати або перемішувати розчин. Щоб точно визначити титр здобутого розчину HCl , роблять так. Беруть три порцелянові чашки однакового розміру. В одну з них наливають близько 50 куб. см води й додають жовтогарячого метилового² до дуже легенького жовтого забарвлення й провадять сліпу спробу, щоб визначити кількість HCl , потрібної на те, щоб знищити дисоціацію індикатора (див. стор. 95). Припустімо, на те, щоб мати рожеве забарвлення, витратили одну краплю HCl об'ємом 0,04 куб. см. Здобуте забарвлене течиво буде за свідка під час титрування. У другу чашку наливають також близько 50 куб. см води й додають стільки само жовтогарячого метилового, що й у першому випадку.

Забарвлене у злегка жовтий колір течиво буде за другого свідка. З жовтою й рожевою барвами двох свідків порівнюють барву, здобуту під час титрування бораксу хлоридною кислотою. У третю чашку наливають піпетою 25 куб. см бораксу, потім додають стільки само жовтогарячого метилового, як і тоді, коли робили сліпу спробу. Тепер додають з бюрети HCl , безперестанку помішуючи скляною паличкою доти, доки не з'явиться барва сліпої спроби. Витрачений об'єм HCl обчислюють згідно із вказівками, поданими на стор. 18. Щоб дістати точніші наслідки, провадять не менше як три титрації й беруть пересічну з них. Припу-

¹ У цьому разі не можна брати фенольфталеїну, бо $\text{B}(\text{OH})_3$, що вив'язується під час нейтралізації, впливає на фенольфталеїн.

² Індикатора беруть капіляром, що його повинен той, хто працює, зробити собі на самому початку роботи.

стімо, що зроблено три титрації і знайдено, що на неутралізацію 25 куб. см бораксу витрачено в трьох випадках 24,77, 24,81, 24,79 куб. см; отже, пересічно 24,79 куб. см HCl. До того самого об'єму входить зайвинна кількість HCl, що потрібно тільки на те, щоб змінити барву індикатора. Роблячи сліпу спробу, ми знайшли, що зайвинний об'єм дорівнює 0,04 куб. см.

Отже, точний об'єм HCl, потрібний на те, щоб неутралізувати боракс, дорівнює 24,79 — 0,04 = 24,75 куб. см.

Визначивши співвідношення між об'ємами бораксу та HCl, ми можемо обчислити титр хлоридної кислоти.

Обчислити цей титр можна двома способами.

1. Вище ми знайшли, що титр бораксу, цебто грамівий вміст речовини в 1 куб. см = 0,018981 г. Отже, 25 куб. см розчину вмістатимуть бораксу $0,018981 \times 25$. Як бачимо з рівняння (3), 191 г бораксу насичує 36,45 г HCl.

$$25 \times 0,018981 \text{ насичує } X \text{ г HCl}$$

$$\text{Звідсіля } X = \frac{25 \times 0,018981 \times 36,45}{191} = 0,090557$$

Тут X є та кількість HCl, що насичує 25 куб. см бораксу і міститься в 24,75 куб. см. А кількість HCl в 1 куб. см, цебто її титр, дорівнюватиме X 24,75.

Сполучаючи всі обчислення до купи, дістанемо таке визначення для титру HCl: $T_{\text{HCl}} = \frac{X}{24,75} = \frac{0,090556}{24,75}$. Звідсіля $T_{\text{HCl}} = 0,003659$.

2. До тої самої вартості титру ми прийдемо, користаючи з сучинника нормальності бораксу. Для бораксу $K = 0,09937$, тим то за загальною формулою маємо:

$$K_{\text{HCl}} = \frac{25,00 \cdot 0,09937}{24,75} = 0,10037$$

$$\text{Звідсіля } T_{\text{HCl}} = 0,03645 \times 0,10037 = 0,036585$$

Визначення титру HCl окремими відсіпками. Позитивні й негативні сторони цього способу описано на стор. 33 — 34. А тут подамо саму техніку визначення. Беруть три відсіпки з таким розрахунком, щоб на кожну витратити 25 — 30 куб. см.¹ HCl, розчиняють кожну відсіпку в невеликій кількості (близько 25 куб. см) води і титрують з жовтогарячим метиловим до рожевого забарвлення.

Приклад. 1 відсіпка 0,4800 г бораксу — витрачено 25,08 — 0,04 * = 25,04 куб. см HCl
 2 " 0,4871 " " " " 25,45 — 0,04 = 25,41 " " "
 3 " 0,5151 " " " " 26,91 — 0,04 = 22,87 " " "

Обчислюють титр HCl на підставі таких пропорцій:

$$1. \quad 191 - 36,45 \quad X' = \frac{36,45 \cdot 0,4800}{191} \quad T'_{\text{HCl}} = \frac{X'}{25,04} = 0,0036582 \text{ г}$$

$$2. \quad 191 - 36,45 \quad X'' = \frac{36,45 \cdot 0,4871}{191} \quad T''_{\text{HCl}} = \frac{X''}{25,41} = 0,0036583 \text{ г}$$

$$3. \quad 191 - 36,45 \quad X''' = \frac{36,45 \cdot 0,5151}{191} \quad T'''_{\text{HCl}} = \frac{X'''}{26,87} = 0,0036588 \text{ г}$$

Пересічна вартість титру: 0,0036584.

¹ Очевидно, потрібна кількість бораксу лежить між такими відсіпками:

$$\frac{191 \times 25}{10 \times 1000} \quad 1 \quad \frac{191 \times 30}{10 \times 1000}$$

* 0,04 куб. см — це показ сліпої спробу.

Ваговий спосіб визначення титру HCl. До вагового способу вдаються тоді, коли хочуть не вживати вихідних речовин, впливу індикаторів тощо, або ж коли хочуть перевірити титр, визначений за вихідною речовиною.

Для цього піпеткою наливають у скляночку 22 куб. см HCl, осаджують зайвиною AgNO_3 . Осад відціджують і промивають у Goosch'овому британі й сушать при 130° до незмінної ваги. Титр HCl обчислюють на підставі здобутої ваги осаду.

Приклад. Вага осаду AgCl дорівнює 0,3597 г

$$143,38 \text{ AgCl} \text{ відповідає } 36,45 \text{ г HCl}$$

$$0,3597 \text{ „ „ „ X „ „$$

$$X = \frac{0,3597 \times 36,45}{143,38} = 0,09144 \text{ г HCl}$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{X}{25} = 0,0036576 \text{ г}$$

$$\text{Звідсіля } K_{\text{HCl}} = \frac{0,0036576}{0,03645} = 0,10035.$$

І в цьому разі можна обчислювати за загальною формулою. Для цього уявімо собі сріблхлорид, як розчинний у воді й що він править за вихідну 100%-у речовину в відношенні до HCl. Тоді, поділивши вагу сріблхлориду, 0,3597 г, на його децинормальний титр, 0,014338 г, дістанемо об'єм децинормального розчину AgCl:

$$\frac{0,3597}{0,014338} = 25,088$$

Звідсіля $25,088 \cdot 0,1 = 25 \text{ K}_{\text{HCl}}$.

$$\text{Отже } K_{\text{HCl}} = \frac{25,088 \cdot 0,1}{25} = 0,10035$$

$$T_{\text{HCl}} = 0,3645 \times 0,10035 = 0,0036578.$$

Визначення титру точного децинормального розчину. Для цього виготовляють точно децинормальний розчин бораксу, цебто відважують саме 19,1 г бораксу на літр.

Далі виготовляють розчин кислоти, що свідомо буде концентрований від належного, і пробними титраціями розводнюють потрібною кількістю води доти, доки на 25 куб. см бораксу буде виходити саме 25 куб. см кислоти. Очевидно, в цьому разі $T_{\text{HCl}} = 0,003545$. Таким самим способом визначають усі точно децинормальні розчини. Користаючи з точних децинормальних розчинів, ми спрощуємо собі обчислення, але щоб визначити їх титр, треба віддати багато часу й праці. Крім того, з часом розчини міняють свій титр, а це ставить потребу знов привести їх до точних децинормальних розчинів.

Через це саме далі вказано способи, як виготовляти й визначати титр тільки приблизних децинормальних розчинів.

Титри HNO_3 і H_2SO_4 треба визначати так само, як і титр HCl.

Визначення титру NaOH. Маючи титрований розчин HCl, можна визначити титр їдкою лугу. Як приклад, розгляньмо визначення титру NaOH.

Їдкі луги, як сухі, так і в розчині, жадібно вбирають CO_2 з повітря, тим то завжди доводиться зважати на те, що в них є карбонатні луги. У цьому разі титрувати їдкий луг з фенольфталеїном можна тільки тоді, коли він кипить, а на холоді доводиться титрувати тільки з жовтогогаря-

чим метиловим. Щоб титрувати на холоді з фенолфталейном, треба виготовити розчин їдкого лугу так, щоб у ньому зовсім не було карбонатної соли¹.

Найпростіший спосіб виготовити NaOH без домішки соди є такий. Відважують NaOH трохи більше ніж $\frac{1}{10}$ грам-еквівалента, приміром, 4,5 г

на кожній літр, розчиняють у воді і додають до здобутого розчину невелику зайвину BaCl₂. Через це карбонатна сіль, що є в розчині, розкладається за рівнянням: Na₂CO₃ + BaCl₂ = BaCO₃ + 2NaCl. Через деякий час прозорий розчин зливають сифоном у скляницю з приробленою бюретою і натрійними трубками (мал. 14).

Виготовлений таким чином розчин не має в собі карбонатного лугу, а зайвина йонів Ba і Cl не впливає на титрування.

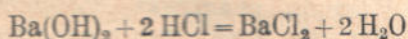
Щоб контролювати розчин, провадять дві рівнобіжні титрації однакових об'ємів у NaOH хлоридною кислотою з фенолфталейном на холоді й під час кипіння. Якщо наслідки вийдуть однакові, то це вкаже на те, що розчин виготовлено добре. Досить чистий розчин NaOH можна виготовити так. Беруть півторачну кількість NaOH (6 г на літр, 3 г на $\frac{1}{2}$ літра), споліскують двічі-тричі в скляночці невеликими порціями перевареної холодної води і розчиняють у воді, попередю перевареній і остигненій. Розчин треба зберігати в посудині з запобіжними трубками.

Виготовлений таким способом розчин NaOH завжди має в собі якусь кількість Na₂CO₃. Тим то, щоб титрувати з фенолфталейном, треба кип'ятити. Виготовивши тим чи тим способом розчин NaOH, беруться визначати його титр. Під час різних операцій з NaOH на вільному повітрі в розчин може пройти якась кількість CO₂, тим то завжди надійніше титрувати з жовтогарячим метиловим, беручи фенолфталейн тільки тоді, коли цього не можна ніяк уникнути (приміром, коли треба титрувати малоенергійні кислоти).

Процес титрування NaOH з жовтогарячим метиловим суттю нічим не відрізняється від титрування бораксу. Тим то все сказане за боракс має значення й тут, бо титрування бораксу по суті є титрування NaOH.

Визначення титру барій-гідроксиду. Описаний вище спосіб визначати титр NaOH придатний до всіх взагалі лугів. Ba(OH)₂ дуже жадібно вбирає CO₂ і розчин його каламутніє від BaCO₃, що утворюється в ньому. Тим то, виготовляючи розчин Ba(OH)₂ і працюючи з ним, треба бути дуже обережним.

Грамм-еквівалент знаходять з рівняння:



$$E_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{315,54}{2} = 157,77 \text{ г}$$

¹ Розчин NaOH, що задовольняє найсуворіші вимоги, дістають так. Під скляним ковпаком, добре притертим до скляної платівки, ставлять склянку з дистильованою водою, попередю добре провареною, щоб видали CO₂. Склянку прикривають платиною сіткою й на ній кладуть куски металічного натрію. Натрій під впливом водяної пари перетворюється на NaOH, що розпливається й поволі стікає в склянку. Коли всі куски щезнуть, тоді розчин переливають у посудину з перевареною водою. Скільки саме треба взяти металічного натрію, щоб розчинити його для цієї потреби, треба визначати так. На терезах середньої чутливості відважують обчислену кількість добре висушеного підильним папером металічного натрію. Далі беруть таку саму на око кількість металічного натрію, що величиною кусків дорівнює вже відваженим кускам, очищають ножом від верхньої корини, крають на дрібніші кусочки й кладуть на платинову сітку. Корисно поруч скляночки ставити кілька чашок з концентрованим розчином їдкого лугу, щоб він вбирав у себе CO₂ з околицьного повітря.

Отже, на кожний літр децинормального розчину треба взяти 15,777 г. Продажний $\text{Ba}(\text{OH})_2$ має в собі домішку BaCO_3 , тим то відсіпку беруть трохи більшу: 18 — 20 г на літр. Розраховану на певне число літрів відсіпку всипають у сулію, заливають потрібною кількістю води і збовтують, поки не розчиниться більша частина порошку. Розчин залишають стояти спокійно протягом кількох днів, поки осад BaCO_3 зовсім не вистоїться. Після цього прозорий розчин переливають сифоном у другу сулію, що через неї протягом довшого часу перепускали повітря, позбавлене CO_2 . Сулію злучають з бюретою й натрійними трубками. Щоб CO_2 не пройшов через кінчик бюрети і не дав осаду, на кінчик бюрети налягають кавчук, злучений з натрійною трубкою. Розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$, якщо він прозорий, зовсім не має в собі карбонатної соли, тим то його тоді можна титрувати з фенолфталейном на холоді.

Для цього наливають у порцелянову чашечку 22 куб. см HCl , додають 1 — 2 краплі фенолфталейну й титрують баритом до рожевого забарвлення. У цьому разі відбувається перетитрування (див. параграф про порядок титрування), тим то роблять сліпу спробу. Обчислення й спосіб визначення титру той самий, що при HCl .

§ 31. Розв'язання завдань. Перший тип завдань: комбінація енергійних кислот і енергійних лугів

Розв'язання завдань першого типу можна розбити на дві групи: 1) визначення енергійних лугів, 2) визначення енергійних кислот¹.

Визначати луги можна за допомогою титрованого розчину HCl , а визначати кислоти — за допомогою титрованого розчину NaOH . Раніше, подаючи класифікацію метод насичення, ми говорили, що, титруючи енергійні луги енергійними кислотами та навпаки, можна брати будь-якого індикатора. Тут із цього приводу треба зробити таке застереження. Визначувані луги завжди мають у собі домішки карбонатних солей, тим то брати фенолфталейн можна тільки тоді, коли луги киплять. Щоб уникнути цієї нудної, іноді дуже довгої операції, зручніше брати жовтогарячий метиловий.

Титрований розчин NaOH , що його вживають для аналізу, у звичайних лабораторних умовах завжди має в собі домішку Na_2CO_3 . Ось через що в цьому разі краще брати жовтогарячий метиловий. Він переважає навіть тоді, коли є в розпорядженні аналітика абсолютно чистий NaOH , бо беручи фенолфталейн, кислоти, що їх треба аналізувати, треба розчиняти в перевареній воді. Якщо для аналізу є вже розведена кислота, що має в розчині CO_2 , навіть наявність абсолютно чистого NaOH не звільняє від операції переварювання.

Висновок з усього сказаного можна зробити такий: розв'язуючи завдання першого типу, краще брати жовтогарячий метиловий.

Безпосереднє титрування

1. Визначення лугів

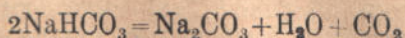
Визначити за допомогою HCl можна двома способами: безпосереднім титруванням і титруванням із зайвиною.

¹ Визначення лугів звуть альколіметрією, а визначення кислот — ацидиметрією.

Безпосереднім титрування визначають їдкі луги, алькаліїні солі малоенергійних кислот, гідроксиди алькаліїно-земельних металів. Як приклад розберемо визначення безводної соди, тобто визначення $\%$ вмісту Na_2CO_3 в даному препараті. Сода, як і боракс, є сіль, що гідролізує.



Під час гідролізу утворюється NaOH , тим то, сода має лужну реакцію. Сода відмінна від бораксу тим, що CO_2 летка, коли її кип'ятити.



Тим то, титруючи соду, можна брати фенолфталеїн, але тоді треба її кип'ятити. Тим часом боратна кислота, що відокремлюється через гідролізу бораксу, під час кипіння не видаляється, тим то титруючи боракс, можна брати тільки жовтогарячий метиловий.

Боракс і сода є типові представники солей малоенергійних кислот, що з них одні мають леткі, другі — нелеткі аніони. До соди треба зроби́ти ще одно зауваження. Коли титрувати її на холоді з фенолфталеїном, то процес неутралізації йде тільки до утворення гідросоли:



Гідросіль, що утворюється при цьому має такі виразні кислотні властивості, що впливає на фенолфталеїн, як кислота. У цьому разі молекула соди відповідає одному грам-атомові водню, тим то:

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{1} = 106 \text{ г}$$

З жовтогарячим метиловим процес неутралізації соди йде до кінця, тим то:

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = 53 \text{ г}$$

Щодо техніки визначення соди, так само, як і всіх сполук першого типу з жовтогарячим метиловим, то по суті й зовні тут нема жодної різниці від визначення титру NaOH з HCl . Практично різниця між визначенням титру та розв'язанням завдань полягає в тому, що в першому випадку речовини, призначені на робітні розчини, треба очищати як найпильніше, а в другому випадку визначувані речовини треба брати по змозі в незміненому вигляді. Якщо вони міняються під впливом повітря (вбирають вологу, CO_2 тощо), то важити їх треба в скляночці з притертою затичкою.

Величину відсіпки треба визначати за основними вимогами об'ємної аналізи. Виготовлений для визначення розчин своєю концентрацією має наближатися до концентрації робітного розчину так, щоб на певний об'єм першого витратити приблизно такий самий об'єм другого.

Коли відсотковий вміст речовини, що її аналізують, віломий бодай приблизно (приміром, у межах 5—10%), то зазначені вище вимоги задовольнити легко. В протилежному разі можна здобути неправильні висновки, що залежатимуть тільки від невеликої кількості витраченого на титрування об'єму робітного розчину.

Щоб уникнути помилок у такому саме розумінні, треба зробити попередю грубе визначення. Беруть приблизну відсіпку й приблизно титрують. Таким способом завжди можна одержати наслідок, що буде коливатися в межах 5%.

Коли виявиться, що препарат має в собі 25—30% ч.стої речовини, то, щоб зробити точне визначення, беруть почвірну відсіпку.

Припустімо, що даний препарат має в собі 90—95% соди. Умовно вважаючи її за стовідсоткову, беремо відсіпку, відповідну до $\frac{1}{10}$ грам-ек-

вівалента, цебто 5,3 г на літр. Сода вологовбирна, тим то важити її треба в скляночці з притертою затичкою. Відсіпку всипають у колбу через суху лійку, змивають скляночку та лійку водою і, коли сода розчиниться, доливають води до риси. Далі наливають піпетою 25 куб. см розчину в порцелянову чашку й провадять перше титрування, як завжди, кубічними сантиметрами з жовтогарячим метиловим. Потім роблять три точні титрації й беруть з них пересічну вартість.

На ділі карбонатна кислота, що вив'язується під час титрування, трохи впливає на стан рівноваги жовтогарячого метилового, а через те й міняє його барву. Для цього роблять так Першу титрацію вважають за попередню. У дальших титраціях до даного об'єму розчину Na_2CO_3 , не додаючи індикатора, доливають з бюрети майже всю кількість хлоридної кислоти, визначену в першій титрації, нагрівають, перемішуючи розчин, до кипіння. Видаливши карбонатну кислоту, розчин охолоджують, додають жовтогарячого метилового й дотитровують хлоридною кислотою.

Умови щодо кількості додаваного індикатора сліпої спроби тощо ті самі, що й при бораксі та NaOH .

Як обчислювати відсотковий вміст соди, показано в параграфі про об'ємноаналітичні обчислення.

2. Визначення соди за Вардером

Якщо до даного об'єму розчину Na_2CO_3 додавати на холоді з бюрети хлоридної кислоти, коли є в розчині фенольфталеїн, то індикатор утратить барву тоді, коли неутралізується половина всієї кількості соди. Проте треба мати на увазі, що бікарбонат, що утворюється при цьому, трохи гідролізує, утворюючи NaOH , тим то, щоб визначити соду за Вардером, витрачають завжди більше води, ніж належить.

Якщо ж титрувати при низьких температурах (приміром, при 0°), а це зменшує гідролізу, і коли є насичений розчин NaCl (але не Na_2SO_4)¹, то виходять далеко точніші наслідки.

Цю особливість Вардерового способу треба завжди мати на увазі, визначаючи соду, коли є при тому бікарбонат або їдкий луг.

3. Визначення соди та бікарбонату, коли вони є вкупі, за Вардером

Дано дослідити зразок бікарбонату з домішкою соди; треба визначити, скільки відсотків соди та бікарбонату є в цьому зразку.

Грам-еквівалент для бікарбонату, $E = M/2 = 84$ г.

Припустімо, що нам пошастило для того, щоб виготовити децинормальний розчин у 100 куб. см, взяти відсіпку, що дорівнює теоретично розрахованій, тобто 0,8400 г.

До 25 куб. см виготовленого розчину додаємо хлоридної кислоти на холоді, поки не знебарвиться фенольфталеїн; для цього треба витратити 1,30 куб. см розчину HCl . Коли є в розчині фенольфталеїн, то на холоді індикатор знебарвлюється після неутралізації половини соди, тим то

¹ Див. параграф про вплив нейтральних солей на покази індикатора.

щоб неутралізувати всю соду, треба витратити $1,30 \times 2 = 2,60$ куб. см ($K = 0,10037$).

Тепер до безбарвного розчину додаємо жовтогарячого метилового й титруємо далі, поки не з'явиться рожева барва.

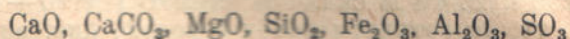
Припустимо, що всієї кислоти на неутралізацію бікарбонату й карбонату витрачено 24,80 куб. см. Тоді $24,80 - 2,60 = 22,20$ куб. см кислоти відповідає кількості бікарбонату.

$$K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2,60 \cdot 0,10037}{25,00} = 0,010438; C = 100 \cdot 0,010438 \frac{53}{0,84 \cdot 10} = 6,59\%$$

$$K_{\text{NaHCO}_3} = \frac{22,20 \cdot 0,10037}{25,00} = 0,089124; C_n = 100 \cdot 0,089124 \cdot 10 = 89,12\%$$

4. Визначення CaO в паленому вапні

Палене вапно здобувають, випалюючи не цілком вапняк. Звичайно до складу його входять:



Для паленого вапна важливо визначити CaO

I. Цукрова метода¹. Якщо сколочувати з розчином цукру CaO, то вона переходить у розчин, бо утворюється порівняно добре розчинний кальцій-сахарат. Сахарат має лужну реакцію таку, що зв'язане у вигляді сахарату вапно можна титрувати кислотою.

Звичайно заведено відфільтровувати залишок, що не розчинився в цукрі, але під час фільтрування CO₂ з повітря руйнує сахарат, і виділяється CaCO₃. Працюючи за цією метою, роблять так.

В Ерленмаєрову колбу місткістю 250 куб. см насипають трохи скляної січки, наливають 30—50 куб. см дестильованої води і кип'ять 3—5 хвилин, щоб видалити з колби повітря, що містить CO₂. Потім колбу закривають гумовою затичкою із скляною трубкою, що проходить крізь неї; трубку злучають з натронною трубкою і швидко охолоджують під струменем води з водогону. Тоді швидко відважують відсіпку вапна (0,1—0,2 г), попередньо добре його подрібнивши, і сиплють у колбу з охолодженою водою. Далі затикають затичкою і сколочують протягом 3—5 хвилин, дбаючи, щоб під час сколочування січка розтерла вапно на порошок (так сколочене вапно далеко краще розчиняється в цукровому розчині). Потім у колбу насипають 3—4 г кристалічного цукру і знову перетирають з січкою ще хвилин із 5—10. Коли розчиниться, відкривають затичку, додають 10 крапель фенолфталеїну і титрують 0,1—0,2N соляною кислотою, поки знебарвиться. Іноді після знебарвлення за 5—10 хвилин знову з'являється забарвлення, що зникає, як додати 1—2 краплі HCl. Відсотки CaO обчислюють за формулою:

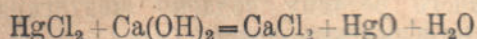
$$C\% = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot 28}{10 \cdot \text{відсіпка}}$$

Приклад. $K_{\text{HCl}} = 0,11543$; $V_{\text{HCl}} = 31,02$ куб см; відсіпка = 0,1046 г

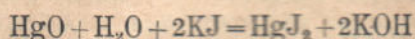
$$C = \frac{31,02 \cdot 0,11543 \cdot 28}{10 \cdot 0,1046} = 95,85\%$$

¹ Див. Ів. Тананаєв, Киев, 1930. Вид. Київ. філії Н.Д. Інституту силікатної промисловости.

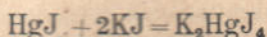
II. Сублиматна метода¹. Люсюючи CaO водою, одержують Ca(OH)₂,¹ що легко реагує з HgCl₂:



У звичайних умовах розчин HgCl₂ реагує також з CaCO₃, але в присутності CaCl₂, з одного боку, зменшується розчинність CaCO₃, з другого боку, знижується міра дисоціації HgCl₂ і такою мірою, що практично стає можливим визначати CaO, не зачіпаючи при цьому CaCO₃. Здобутий HgO кількісно реагує з KJ:



і далі



Таким чином вдається CaO перевести на еквівалентну кількість KOH і титрувати останній кислотою².

Хід роботи. Відсіпку вапна 0,1—0,2 г насипають в Ерленмаєрову колбу місткістю 250 куб. см із скляною січкою і з 30—50 куб. см прокипалої води (про те, як готувати колбу з водою, див. вище при цукровій методі). Потім додають 0,5—1 г CaCl₂ у вигляді концентрованого розчину (обчисленого на безводний CaCl₂) та 15—20 куб. см насиченого розчину HgCl₂ (1 г HgCl₂). Колбу затикають затичкою і перемішують дбаючи, щоб січка рухалася протягом 10 хвилин, по тому в колбу кидають 2—2,5 г KJ кристалами, сколочують, поки розчиниться HgJ₂, що спочатку випадає, додають 10 крапель фенолфталеїну і титрують, поки знебарвиться. Про те, як обчислювати відсоток CaO, див. при цукровому способі.

Наслідки, здобуті за методою з цукром і з HgCl₂, будуть тим точніші, чим менша кількість CO₂ потрапляє в колбу під час роботи. Тим то, щоб уникнути CO₂, що потрапляє до колби під час титрування, корисно під час титрування колбу затикати гумовою затичкою з двома отворами: в один вправляють трубку з натронним вапном, а крізь другий проходить скляна трубка з капіляром на кінці і злучається за допомогою гумової трубки з грантом бюрети. Такий простий пристрій дає змогу продовжити титрування досхочу, не боючись, що CO₂ потрапить з повітря.

5. Визначення кислот

Визначають енергійні кислоти, титруючи їх за допомогою титрованого розчину NaOH. Отже, по суті ми не маємо тут нічого нового проти тих способів, що ними користалися, встановлюючи титр NaOH хлоридною кислотою: ті самі компоненти, той самий порядок титрування, той самий індикатор. Концентровані кислоти, що є в лабораторній практиці, треба розводнювати так, щоб мати приблизно децинормальний розчин. Для цього треба знати концентрацію кислоти; концентрацію визначають на підставі її питомої ваги, а питому вагу обчислюють, як відношення ваги кислоти до ваги води при однаковій температурі.

Як приклад, візьмімо визначення того, скільки відсотків водень-хлориду є в концентрованій HCl.

Щоб визначити питому вагу, важать у скляночці з притертою затичкою 10 куб. см води, потім у цю саму скляночку наливають 10 куб. см HCl. Через розводнення пружність HCl стає менша, меншає тоді й її леткість. Коли приливати до HCl води, то температура розчину збільшу-

¹ Ів. Тананаєв (з неоголошеної праці).

² У присутності зайвня CaCl₂ утворюється, звісно, Ca(OH)₂, але останній у цих умовах титрується дуже добре і без остаточного забарвлення титрату.

ється, тим то важать його тільки тоді, як температура розчину дорівнюватиме температурі вагової кімнати. Віднімаючи від сумарної ваги вагу води, дістаємо вагу HCl. Припустімо, що вага води дорівнює 9,9730 г, а вага HCl, при тій самій температурі, 11,768 г. Звідси питома вага HCl дорівнює $11,768:9,973=1,18$.

Знайденій питомій вазі (див. табл. II) відповідає 35,39% HCl.

Для децинормального розчину нам треба відважити 3,645 г газового водень-хлориду. Кількість концентрованої HCl, що має в собі потрібну кількість водень-хлориду, визначають з пропорції:

100 г HCl має в собі 35,39 г газового HCl

X 3,645 г

$$X = 10,27 \text{ г}$$

Налити в скляночку, щоб відважити, потрібну кількість, хоч би й приблизно, на око, неможливо. Найзручніше відміряти з бюрети із скляним ґрантом відповідний до потрібної ваги об'єм. Цей об'єм знаходять, поділивши 10,27 г на питому вагу: $\frac{10,27}{1,18} = 8,7$ куб. см. У скляночку,

де попереду зважено 10 куб. см води, виливають з бюрети 8,7 куб. см HCl, закривають притертою затичкою й обережно перемішують розчин. Коли розчин охолоне до температури вагової кімнати, важать розчин, виливають через лійку в колбу й розводняють до риси. Хай вага кислоти дорівнює 10,1550 г.

Титруємо від лугу до кислоти.

Таким самим способом визначають і інші енергійні кислоти: H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 . Так само, як і енергійні кислоти, титрують їхні малоенергійні солі, як ось гідрогідроксиламіну, фенілгідразину, малоенергійних амінів тощо.

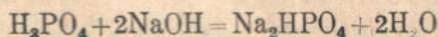
Коли визначувані кислоти такі вже розведені, що не мають помітної леткості, то важать їх не розводнюючи. Нітратна кислота майже завжди має в собі HNO_2 , а це шкідливо впливає на жовтогарячий метиловий. Тим то, визначаючи її, краще титрувати з зайвиною: HNO_2 пересичують натрій-гідроксидом, а зайвину його відтитровують хлоридною кислотою.

H_3PO_4 точно титрують з жовтогарячим метиловим, аж поки утвориться гідроксид NaH_2PO_4 .



Звідсіля $E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{1} = 98 \text{ г}$

З фенолфталейном H_3PO_4 титрують, поки утвориться Na_2HPO_4 .



Звідсіля $E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{2} = 49 \text{ г}$

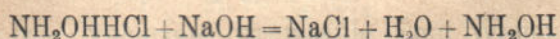
Якщо до певного об'єму ортофосфатної кислоти додати жовтогарячого метилового й титрувати розчином NaOH, то розчин пожовтіє після того, як неутралізувати $\frac{1}{3}$ взятої ортофосфатної кислоти. Якщо тепер додати фенолфталейну й титрувати далі, то червона барва має постати, як неутралізувати $\frac{2}{3}$ кислоти. Інакше кажучи, кількості NaOH, витрачені на титрування з жовтогарячим метиловим і фенолфталейном, мають бути однакові.

Але, титруючи з фенольфталеїном, ми не дістанемо точних наслідків, бо, Na_2HPO_4 під впливом гідролізу розкладається за рівнянням $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$.

NaOH , що утворився в наслідок гідролізу, міняє стан рівноваги фенольфталеїну в бік утворення забарвлених йонів, тим то натрій-гідроксиду на титрування виходить менше.

Техніка визначення фосфатної кислоти та спосіб обчислення ті самі, що їх указано на визначення HCl .

Щодо визначення солей малоенергійних основ, то треба зауважити ось що. Якщо титрувати їх натрій-гідроксидом, то взаємовплив відбувається між ним і енергійною кислотою і тоді відокремлюється малоенергійна основа. Взаємовплив між гідроксиламініхлоридом і NaOH можна позначити, напр., таким рівнянням:



Очевидно, в цьому разі не можна брати жовтогарячого метилового, бо він дає досить тривкі солі з малоенергійними основами. Виходить, що на жовтогарячий метиловий впливав би так, що він дисоціював би не тільки NaOH , але й NH_2OH . Тим часом фенольфталеїн дає, як знати, дуже не тривкі сполуки з малоенергійними основами (див. стор. 75), що легко підпадають гідролізу, тим то фенольфталеїн під час титрування функціонуватиме поза впливом NH_2OH .

Отже, титруючи солі малоенергійних основ, можна брати тільки фенольфталеїн. Коли він є в розчині, то протитрувати можна або абсолютно чистим NaOH (що не має в собі CO_2), або Ba(OH) . Зовні титрування солей малоенергійних основ, а також і обчислення, виглядають цілком так само, як і титрування хлоридної кислоти натрій-гідроксидом.

Коли ми пригадаємо, що, титруючи боракс і взагалі солі малоенергійних кислот, можна брати тільки жовтогарячий метиловий, бо малоенергійна кислота, що відокремлюється, впливає на фенольфталеїн, то загальний висновок, що його можна зробити про титрування солей, що складаються з компонентів різної енергії (цебо енергійних основ та малоенергійних кислот і навпаки), буде такий:

Титруючи солі, що складаються з енергійних основ та малоенергійних кислот, можна брати тільки жовтогарячий метиловий (бо малоенергійна кислота, що відокремлюється, впливатиме на фенольфталеїн); титруючи солі, що складаються з енергійних кислот і малоенергійних основ, можна брати тільки фенольфталеїн (бо малоенергійна основа, що відокремлюється, впливатиме на жовтогарячий метиловий).

6. Визначення гідроксиламініхлориду

З вищеподаного рівняння видно, що $E = m/1$. Відсіпку, розраховану на те, щоб виготовити приблизно децинормальний розчин, розчиняють у колбі відповідної місткості й доливають води до риси. Беруть 25 куб. см розчину й титрують натрійгідроксидом з фенольфталеїном, аж поки розчин не порожевіє.

Обчислюють сучинника нормальности й відсотковий вміст так само, як це вказано для соди.

З титрованого розчину гідроксиламіну можна скористувати й далі, визначаючи нітратні солі.

§ 32. Правило зайвин і правило заміщення

Правило зайвин і правило заміщення допускає розв'язувати дуже багато завдань за методом насичення. Майже всі катіони та багато — принаймні, найважливіші — аніони можна визначати без особливих труднощів, за допомогою правила зайвин і правила заміщення.

Числом практично розв'язаних завдань метода насичення переважає будь-яку методу об'ємної аналізи.

Така методологічна місткість робить методу насичення дуже цінною в руках хеміка, а надто тоді, коли треба, бодай приблизно, але швидко розв'язати якесь питання.

У параграфі про правила зайвин згадувалося, що розв'язання завдань за методом насичення можна провадити в двох напрямках:

А. Загальний член, тобто останній лишок або член, що заміщає, має в собі гідроксильні йони, що їх треба титрувати кислотою.

В. Загальний член має в собі водневі йони, що їх треба титрувати лугом.

Щоб здобути гідроксильні йони, найкраще брати NaOH; але його зайвину дуже важко відмити від осаду. Тим то, титруючи з зайвиною, раціональніше замість NaOH брати соду (або K_2CO_3).

Титрування кислотою

1. З одною зайвиною. Як приклад, розберемо визначення залізового галууну: $Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ *

Для залізового галууну $E = M/6$. Готують приблизно децинормальний розчин. Беруть 10,00 куб. см розчину й наливають у вимірчу колбу місткістю в 100 куб. см. Туди ж наливають 25,00 куб. см розчину Na_2CO_3 ($K = 0,2N$). Розчин з осадом нагрівають до кипіння, потім охолоджують. Доливають до риси водою і збовтують. Коли осад $Fe(OH)_3$ встоїться, беруть по 25,00 куб. см прозорого розчину й титрують хлоридною кислотою ($K = 0,10037$).

Зробимо два припущення: 1) взята відсіпка дорівнює теоретично розрахованій, а це з галууном легко зробити; 2) на 25,00 куб. см зайвини витрачено 10,05 куб. см HCl; отже, на весь об'єм, що дорівнює об'ємові колби, де міститься ціджанка, було б витрачено $10,05 \times 4 = 40,20$ куб. см хлоридної кислоти. Звідсіль сучинник нормальности розчину залізового галууну можна визначити з формули:

$$K = \frac{25,00 \cdot 0,2 - 40,20 \cdot 0,10037}{10,00} = 0,09650$$

Отже, $C_n = 100 \cdot 0,09650 \cdot 10 = 96,50\%$.

Точніші наслідки можна дістати, беручи другий або четвертий варіанти (див. параграф про правило зайвин).

Таким самим способом визначають і інші нормальні солі, що їх катіон кількісно осаджується содою або натрій-гідроксидом (солі Al, Cr, Zn, Mn, Pb, Ag, Cd, Cu, Ba, Sr, Ca). Карбонати алькаліїно-земельних металів дають розчинні бікарбонати, тим то розчиняти алькаліїно-земельні солі так само, як і соду, треба в перевареній (щоб видалити CO_2) воді.

* Амоніакового галууну тут брати не можна, бо лужні розчини розкладають амоніакові солі.

2. Визначення сульфатів за способом Єллінековим¹. Суть цього способу полягає ось у чому. Невтральний розчин сульфату пересичують зайвиною барій-хлориду. Зайвину барій-хлориду відтитровують розчином калій-хромату. Поки осідають дуже мало розчинні осаді $BaSO_4$ та $BaCrO_4$, реакція середовища лишається неутральна. Але скоро додати невелику зайвину розчину K_2CrO_4 (кілька крапель на об'єм), реакція стає лужна, водний бо розчин K_2CrO_4 має лужну реакцію.

Отже, тут ми маємо діло ніби з титруванням лугом (невяним, що утворюється через гідролізу).

Техніка визначення така. У порцелянову чашку² місткістю 75—100 куб. см наливають 25 куб. см розчину сульфату, потім відміряну зайвину титрованого розчину барій-хлориду. Додають 1—2 краплі метилроту. Якщо початковий розчин був неутральний, то додають 1—2 краплі 0,1N розчину хлоридної кислоти. Розчин мусить мати для того, хто працює, виразно рожевий відтінок.

Якщо розчин був кислий чи лужний, то його спочатку неутралізують і підкислюють хлоридною кислотою до такої міри, щоб з'явилася рожева барва, що своєю інтенсивністю дорівнює інтенсивності барви сліпої спроби. Тепер титрують розчином калій-хромату, поки з'явиться жовта барва. З загального об'єму витраченого на титрування розчину калій-хромату відіймають об'єм крапель, що їх витрачено, згідно із сліпою спробою, на те, щоб змінити рожеву барву на жовте.

Сліпу спробу ставлять так. У дві чашки³ наливають дистильованої води стільки на об'єм, скільки мають одержати наприкінці титрування; туди ж таки кладуть осаді (добре промиті) $BaSO_4$ та $BaCrO_4$ приблизно в тих самих відношеннях, в яких вони бувають під час титрування.

Потім в обидві чашки додають по 1—2 краплі метилроту і хлоридної кислоти стільки крапель, щоб з'явилася виразно рожева барва (свідок з рожевою барвою). Потім в одну з чашок з бюрети краплями додають розчину калій-хромату, поки пожовтіє (свідок з жовтою барвою). Рахують число крапель і об'єм їх відіймають від загального об'єму розчину, що його витрачено на титрування.

Отже, титруючи за цією методою, бажано мати двох свідків—з рожевою та жовтою барвами. До барви першого свідка доводять барву досліджуваного розчину перед початком титрування; закінчують титрування, поки з'явиться жовта барва другого свідка.

Щоб виготувати титровані розчини барій-хлориду та калій-хромату, треба мати калій-сульфат (чи натрій-сульфат), як вихідну речовину (цебто 100%-й препарат). Спочатку знаходять співвідношення між розчинами барій-хлориду та калій-хромату. По тому пересичують сульфат барій-хлоридом, відтитровуючи лишок розчином калій-хромату. Обчислення у даному випадку роблять так само, як показано на стор. 35, 6 п. (див. виготовлення робітних розчинів $NaOH$ і HCl , виходячи з амоній-сульфату).

3. З подвійною зайвиною. Як приклад, розберемо визначення сульфатів за Клеммом⁴. Насамперед визначають титр Na_2CO_3 за HCl ; за содою визначають титр $BaCl_2$ (за прикладом залізового галуна, див. вище). Далі до певного об'єму сульфату в колбі місткістю 200 куб. см додають з зайвиною титрованого розчину $BaCl_2$, а потім з зайвиною титрованого

¹ Jellinek.—Zeit. f. anorg. u. allg. Ch. 130 (1923) 253, див. також Briwul—Zeit. f. anorg. u. allg. Ch. 156 (1926) 210.

² Або в скляні колби.

³ Або скляні колбочки.

⁴ Zeit. f. anal. Ch. IX, 122 (1870).

розчину соди, і все розводнюють, доливаючи води до риси. Прощівають крізь сухе щидило; 100 куб. см прозорої щіджанки щитрують кислотою.

За автором, у наслідок можливого взаємовпливу $BaSO_4$ та Na_2CO_3 , помилка може бути така мала, що на неї можна не зважати¹. Далекo більша помилка може бути від об'єму осаду. Автор радить компенсувати помилку тим, що відповідний своєю вагою висушений осад додати в колбу, наповнену водою до риси; від цього рівень води підійде вище від риси. На вишині нового рівня роблять другу рису; до неї вже й доводять об'єм досліджуваного розчину, що має осад.

Міркування з приводу концентрацій титрованих розчинів і способу оброблення осаду докладно викладено в параграфі про правило зайвин. Там таки дано приклад, як провадити обчислення з подвійною зайвиною.

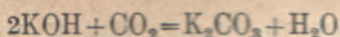
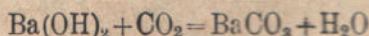
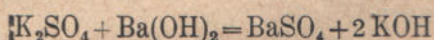
Таким самим способом визначають алькaлійні соли кислот, що дають нерозчинні осадн з одним із катіонів, згаданих у першому прикладі.

Приміром, $K_2C_2O_4$ обробляють зайвиною барійної соли; зайвину її пересичують содою, а соду титрують кислотою; жовту та червону сіль галогеніди пересичують зайвиною сріблової соли; зайвину цю пересичують содою, а соду відтитрують кислотою.

Тут до речі буде значити, що, застосовуючи спосіб, що для нього нема готових, розроблених вказівок, треба попереду випробувати, чи все перейшло в осад. Коли хотять осадити фосфат (або арсенат) срібловою сіллю, щоб визначити цю сріблову сіль, переходячи через Na_2CO_3 , конче треба попереду осадити в пробівці, відщидити й довести — в чи нема у відщидку фосфатного йона—за допомогою молібденового течива. Тільки на підставі наслідків попереднього випробування судять, оскільки сріблова сіль придатна, щоб з неї готувати титрований розчин у даному разі.

4. Правило заміщення. Як приклад, розберемо визначення сульфату за Жаном.

В основі способу лежить заміщення сульфату карбонатом, згідно з рівняннями:



До 25,00 куб. см розчину K_2SO_4 додають з зайвиною розчину $Ba(OH)_2$. Далі в розчин, коли він кипить, пропускають струмину вуглець IV-оксиду. $Ba(OH)_2$ перетворюється на $BaCO_3$, що осідаючи, допомагає $BaSO_4$ швидше осідати. KOH , перетворюючись на K_2CO_3 , залишається в розчині. Осад, що складається з $BaSO_4$ та $BaCO_3$, прощівають і промивають перевареною водою. Відщидок, що має в собі K_2CO_3 , титрують кислотою.

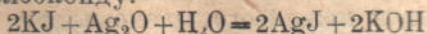
Спосіб обчислення такой самий, як і для соди.

За допомогою методи заміщення визначають також органічні соли алькaлійних металів, що їх після прожарювання заміщають карбонати, легко розчинні в воді. Як ось, $Na_2C_2O_4 \rightarrow Na_2CO_3$; $C_4H_4O_4(OK)_2 \rightarrow K_2CO_3$ тощо.

Відсипку соли прожарюють у косо поставленому бритвалі — спочатку обережно, потім до червоного жару—доти, доки не зникнуть чорні частки вугілля. Зовсім білий лишок змивають у порцелянову чашу й титрують кислотою.

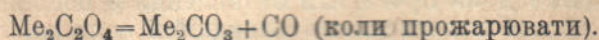
¹ Marchlewsky, проте, вважає за можливий такой взаємовплив і бачить у цьому одну з хиб способу Gawalowsky (див. Zeit. f. anal. Ch. XXXI, I (1892).

Дуже легко, у звичайній температурі, розкладаються галогеніди під впливом чистого сріблооксиду.¹



До даного об'єму розчину галогеніду додають за зайвиною чистого, заздалегідь виготовленого, сріблооксиду. Енергійно перемішавши осад сріблого галогеніду, зайвину оксиду відціджують і промивають. Відцідок титрують кислотою.

5. Визначення нітратів лужних солей. Методу оснований на таких реакціях:

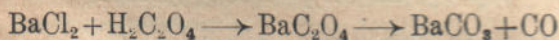


Техніка визначення сходиться на те, що 25 куб. см розчину $NaNO_3$ або KNO_3 наливають у платинову чашку місткістю 100 куб. см, додають 2 г оксалатної кислоти і далі роблять так, як це докладно описано на стор. 101—102 (визначення титру кислоти за $NaCl$).

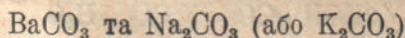
6. Визначення сульфатів лужних металів². Методу оснований на тому, що спочатку сульфати лужних металів переводять у хлориди а, хлориди — в карбонати, що їх титрують хлоридною кислотою.

Техніка визначення полягає в тому, що 25 куб. см приблизно деци-нормального розчину Na_2SO_4 (або K_2SO_4) у платиновій чашці місткістю 100 куб. см обробляють невеликою зайвиною барій-хлориду, випарюють насухо й злегка, не доводячи до червоного жару, прожарюють протягом кількох хвилин. Сухий залишок виполіскують невеликими порціями гарячої води і проціджують крізь маленьке цідило у склянку (чи в другу платинову чашку). Промивши цідило разом з відцідком на ньому, весь відцідок з промивною водою виливають у платинову чашку, додають 2 г оксалатної кислоти і далі роблять так, як зазначено на стор. 101.

$BaCl_2$ що є у відцідку, по закінченні операції перетворюється на нерозчинний барій-карбонат:



Прожарений, по обробленні оксалатною кислотою, лишок містить отже



Виполіскавши соду гарячою водою, профільтрувавши та промивши, титрують соляною кислотою.

7. Визначення тіоціанатів лугів³. У чашку місткістю 100 куб. см наливають 25 куб. см розчину $KCNS$ або $NaCNS$, додають 2 г оксалатної кислоти і далі роблять, як показано на стор. 101, де визначувано титр HCl за $NaCl$.

Закінчивши всю операцію дістають K_2CO_3 або Na_2CO_3 , що їх титрують соляною кислотою, визначеною за бораксом.

Титрування лугом

1. З одною зайвиною. Цим способом визначають усі карбонати, оксиди або гідрати, нерозчинні або недосить розчинні в воді⁴, але легко

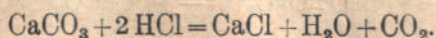
¹ Zeit. f. anal. Ch. XVIII, 592 (1879).—C.R. 83, 973. E. Bohlig. Zeit. f. anal. Ch. IX, 311 (1870).

² Див. А. М. Шаповаленко: Труды V Менделеевского съезда (1928).

³ Н. А. Тананаев і Н. А. Лазаркевич, „У. Х. Ж.“, 1930.

⁴ Хоч $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ досить легко розчиняються в воді, проте їх зараховують до нерозчинних, бо під впливом CO_2 вони легко перетворюються на $BaCO_3$, $CaCO_3$.

розчинні в розводнених мінеральних кислотах. Як приклад, розберемо визначення CaCO_3 (мармур, вапняк, дольоміт). Величину відсіпки розраховують так, щоб на розкладання її витратити 25—30 куб. см розчину HCl . Дві молекули HCl розкладають молекулу CaCO_3 .



Яка кількість кальційкарбонату розкладе 25,00 куб. см 0,1N розчину HCl ?

2 × 36,45 г HCl насичують 100 г CaCO_3 .

$$25,00 \text{ куб. см } 0,1N \text{ розчину } \text{HCl} = \frac{2 \times 36,45 \times 25}{2 \times 10 \times 1000} \dots$$

$$X = \frac{100 \times 25}{2 \times 10 \times 1000} = 0,1250 \text{ г}$$

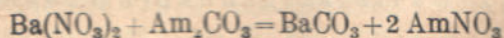
Відсіпку переносять у скляночку й розчиняють у 50,00 куб. см хлоридної кислоти, прикривши скляночку годинниковим склом. Розчиняють спочатку на холоді, потім злегка нагріваючи. Коли відсіпка розчиниться зовсім¹, годинникове скло змивають невеликою кількістю дистильованої води² й відтитровують зайвину HCl розчином NaOH або, краще, бораксом з жовтогарячим метиловим.

Як обчислювати наслідки титрування, див. § 11 (об'ємноаналітичні обчислення).

Таким самим способом визначають BaCO_3 , MgCO_3 , MnCO_3 , PbCO_3 , PbO , MgO , Ba(OH)_2 тощо.

2. Мішані способи. Як приклад, розберемо визначення сульфату за Мором³. В основі способу лежить заміщення сульфату барійкарбонатом; а барій-карбонат так само, як і кальцій-карбонат, визначають із зайвини.

Попереду готують титрований розчин $\text{Ba(NO}_3)_2$ або BaCl_2 . Потім до 25,00 куб. см розчину Na_2SO_4 додають розчину $\text{Ba(NO}_3)_2$ з зайвиною. Зайвину $\text{Ba(NO}_3)_2$ переводять у BaCO_3 , впливаючи на нього взятим із зайвиною Am_2CO_3 .



Осаджують при температурі кипіння, інакше бо, за Мітчерліхом, близько 5% $\text{Ba(NO}_3)_2$ попадає в осад.

Осад, що складається з BaSO_4 та BaCO_3 проциджують і промивають доти, доки видалиться Am_2CO_3 . Промитий осад разом із цідилом кладуть у конічну скляночку, пересичують зайвиною титрованої кислоти і лишок її титрують розчином NaOH (краще бораксом). Обчислення роблять так само, як було показано для CaCO_3 .

Комбінацією правила зайвин і методи заміщення титрують усі солі, що після оброблення відповідними реактивами (як у розібраному при-

¹ Якщо препарат має в собі домішку SiO_2 , то вона залишиться нерозчинена.

² Коли взято певний об'єм розчину, то можна й далі його розводнювати, бо однаково грамова кількість речовини від цього не міняється.

³ Anal. d. Ch. u. Pharm. N. R. XIV, 166 (1854).

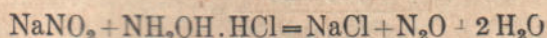
кладі) або після прожарювання заміщаються карбонатами або оксидами, нерозчинними або недосить розчинними в воді, але легко розчинними в розведених мінеральних кислотах.

Як ось, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{CaO})$ тощо.

Продукти заміщення пересичують [кислоту], а зайвину [титрують] ідким лугом або бораксом.

Ви [значення] нітритів за допомогою гідроксиламінхлориду¹.

Спосіб цей ґрунтується на взаємовпливі нітриту з гідроксиламінхлоридом, згідно з рівнянням:



Реакція легко відбувається тільки [тоді], як нагрівати.

З рівняння видно, що грам-еквівалент NaNO_2 , $E = 69$ г. Припустімо, що для того, щоб виготувати 0,1N розчин об'ємом 100 куб. см, відважено точно 0,6900 г NaNO_2 .

Хід аналізи полягає ось у чому.

У конічну колбу місткістю 150—200 куб. см вливають 25,00 куб. см розчину нітриту, потім до нього додають 50,00 куб. см титрованого розчину гідроксиламінхлориду ($K = 0,1020$). Колбу підігрівають на сітці протягом 5—8 хвилин доти, доки не перестануть вив'язуватися пухирці азот-оксиду. Доводити до кипіння течива не треба, бо вже температури 70—80° досить для того, щоб реакція кінчилася.

Коли розчин охолове, титрують зайвину гідроксиламінхлориду розчином NaOH . Припустімо, що витрачено на титрування зайвини 24,00 куб. см розчину NaOH ($K = 0,09772$).

$$\text{Звідсіля } K_{\text{NaNO}_2} = \frac{50,00 \cdot 0,09772 - 24,00 \cdot 0,10037}{25,00} = 0,099144$$

$$\text{Отже, } C_n = 10 \cdot 0,099144 \cdot 10 = 99,14\%$$

Визначення сульфатів [за] допомогою бензидинхлориду².

Бензидин є дуже малоенергійна основа: його солі гідролізують далеко:



Хлоридну кислоту, що відокремлюється, можна відтитрувати розчином NaOH , розуміється, з фенольфталеїном.

З цього погляду бензидинхлорид поводитьься так само, як і гідроксиламінхлорид.

¹ А. Санин, О новом анализе нитрита, „Ж. Р. Х. О.“ 41, 792 (1909).

² W. Müller i K. Dürkes — Zeit. f. anal. Ch. XLII, 477 (1903); B. B. 35, 1587 (1902) T. Raschig. — Zeit. f. angew. Ch. — 1903 p., 617, 618 стор. Knorre — Chem. Industrie. — 28 2 (1905). — Zeit. f. anal. Ch. — XLV, 776 (1906). Frienheim i Nydegger. — Zeit. f. anal. Ch. — XLVII, 507 (1908). Järvinen. — Zeit. f. anal. Ch. — LI, 493 (1912).

Бензидинхлорид має властивість давати важко розчинний сульфат¹, а це дозволяє вживати його на визначення сульфатів.

Мюллер, що перший запропонував бензидиновий спосіб, визначав сульфати з зайвини; до певного об'єму сульфату додав він титрованого розчину бензидинхлориду, а його зайвину визначав розчином NaOH. Зважаючи на те, що Мюллерів спосіб, принаймні в первісній редакції, не давав точних наслідків, тепер найбільше поширився Рашігів спосіб. Рашіг визначення провадить за допомогою мети заміщення, заміщаючи сульфат бензидинсульфатом. Промитий осад бензидинсульфату, за Рашігом, кладуть в ерленмаєрівську колбу й, нагріваючи, титрують розчином NaOH.

Бензидинхлорид розкладається водою, тим то, розчиняючи його, треба додавати HCl. Для цього, за Рашігом, роблять так. Добре розтирають у ступці 40 г бензидинхлориду з 40 куб. см води. Цю кашицю змивають водою в літрову колбу, додають 50 куб. см концентрованої хлоридної кислоти й доливають води до риси. Бензидинхлорид, коли добре збовтати, розчиняється і цей розчин майже завжди бурого кольору.

Якщо розчин дуже каламутний, його проціджують. Розводненим у 20 разів розчином визначають сульфати; а щоб осадити 0,1 г H_2SO_4 , беруть 150 куб. см цього розчину.

Техніка визначення. До певного об'єму нейтрального або, в крайньому разі, злегка-кислого розчину сульфату додають бензидинхлориду, виходячи з вищеподаного розрахунку. Кристалічний осад бензидинсульфату, що утворився, через 5 хвилин проціджують крізь подвійне папєрове цідило, наложене на сітчасту порцелянову платівку, вкладену в лійку. Лійку вставляють за допомогою корка в колбу, щоб проціджувати під тиском. Через те, що осад чутливо розчинний в воді, його змивають від стінок колби материчним розчином². Коли весь осад перенесено на цідило, материчний розчин, скільки можливо, відсисають. Нарешті, промивають осад 10—15 куб. см води, приливаючи її якнайменшими порціями й щоразу добре відсисаючи.

Промитий осад разом із цідилом кладуть в ерленмаєрівську колбу, наливають 50,00 куб. см води, закривають затичкою й добре збовтують. Коли цідило перетвориться на дрібні клаптики, затичку здимають і змивають водою осад як із затички, так і з шийки та стінок колби. Тоді нагрівають до 50°; титрують з фенолфталеїном розчином NaOH, поки почервоніє. Нарешті, кип'ятять. Коли червона барва щезає, то додають ще розчину NaOH, поки не буде стійкого червоного кольору.

Кількість витраченого NaOH еквівалентна взятій кількості сульфату.

За Кнором бензидиновий спосіб непридатний, коли в розчині є солі тривалентного заліза.

Фрідгайм та Нідегер докладно дослідили Рашігів спосіб і виявили, що й багато інших солей перешкоджають провадити визначення. Проте, можна припустити 10 молекул HCl, 15 молекул HNO_3 , 20 молекул CH_3COOH , 5 молекул алькалійних хлоридів та 1—2 молекули соли тривалентного заліза на 1 молекулу H_2SO_4 .

Järgviken промиває осад водою, насиченою бензидинсульфом. Осаджує з гарячого розчину й поволі.

¹ W. Vaubel дає такі дані до розчинності бензидинсульфату:

1000 куб. см води розчиняють	0,0076 г бензидинсульфату
1000 " " " +20 куб. см 35% хлоридної кислоти	— 0,02 г
1000 " " " +50 " " " " " " " "	— 0,48 " "
1000 " " " +50 " " " " " " " "	+100 г натрій-ацетату — 0,45 г.

² Материчний розчин беруть із зібраної з часом прозорої ціджанки.

Обчислення. Взято точно відсіпку K_2SO_4 , щоб виготувати деци-нормальний розчин. На 25,00 куб. см розчину, обробивши його бензидин-хлоридом, витрачено 24,50 куб. см NaOH ($K=0,09772$).

$$K_{K_2SO_4} = \frac{24,50 \cdot 0,09772}{25,00} = 0,095766; C_n = 100 \cdot 0,095776 \cdot 10 = 95,77\%$$

§ 33. Другий тип завдань: комбінація енергійних кислот і малоенергійних основ

Розв'язувати завдання цього типу — це визначати малоенергійні основи за допомогою титрованої HCl з жовтогарячим метиловим; феноль-фталейн, щоб титрувати малоенергійні основи, як знати, непридатний.

Визначення амоніаку

Як приклад візьмемо визначення амоніаку в амоніакових розчинах. Децинормальний розчин його має містити в собі 1,7 г амоніаку на літр. Знаючи питому вагу, ми можемо обчислити відповідний об'єм концентрованого амоніаку; він, коли його розводнити й долити води до ризи, дасть 0,1N розчин.

Техніка визначення в даному разі така сама, як і під час визначення енергійних кислот (див. визначення HCl).

Припустімо, виявлено, що питома вага концентрованого амоніакового водного розчину дорівнює 0,914, а це відповідає 23,68% (див. табл. IV). Якщо в 100 г розчину є 23,68 г NH_3 , то 7,2 г повинні мати в собі 1,7 г NH_3 ; отже, щоб дістати децинормальний розчин, ми повинні взяти 7,2 г або, в об'ємних одиницях, 7,9 куб. см концентрованого амоніаку.

У скляночку, де попередю відважено 10 г води, відмірюємо з бюрети 7,90 куб. см концентрованого амоніаку, закриваємо скляночку затичкою, обережно перемішуємо й важимо. Припустімо, вага концентрованого амоніаку дорівнює 7,185 г. Розводивши зважену кількість і доливши води до літра, титруємо здобутий розчин хлоридною кислотою.

Амоніак дуже леткий і він може вивітрюватися в процесі титрування, тим то титрувати його треба обережно.

Зробивши першу титрацію куб. см, довідуємося приблизно про кількість HCl, потрібну на нейтралізування 25 куб. см розводненого амоніакового розчину. У дальших точних титраціях спочатку виливаємо в чашечку HCl у кількості, недостатній щоб нейтралізувати амоніак; потім додаємо до хлоридної кислоти 25 куб. см амоніаку, держачи кінчик піпети близько до поверхні HCl, і дотитруємо хлоридною кислотою до злегка рожевого забарвлення.

Титруючи амоніак, найкраще щоразу брати суху піпету в кожній окремій титрації.

Припустімо, що на 25 куб. см розводненого розчину NH_3 витрачено пересічно 24,90 куб. см HCl. Звідсіля обчислюємо $\frac{\%}{100}$ вміст.

$$1. 36,45 \text{ г HCl насичують } 17 \text{ г } NH_3$$

$$24,9 \times 0,0036588 \quad \text{„} \quad \text{X} \quad \text{„} \quad \text{„}$$

$$X = \frac{24,9 \times 0,0036588 \times 17}{36,45} = 0,04249$$

$$\text{У літрі: } \frac{0,04249 \times 1000}{25} = 1,6996.$$

У %: 7,185 г розчину містять 1,6996 г NH₃
 100 г " " " " " "

$$Y = \frac{1,6996 \times 100}{7,185} = 23,66\%$$

2. Обчислення за допомогою сучинника нормальности.

$$K = \frac{24,90 \cdot 0,10037}{\text{NH}_3 \quad 25,00} = 0,099968.$$

$$\text{Звідсіля } C = 100 \cdot 0,099968 \cdot \frac{17,0}{7,185} = 23,65\%$$

Усе сказане за NH₃ можна застосувати й до інших малоенергійних основ, приміром, метил- та етиламіну тощо.

Визначення амонійних солей

Визначають амонійні солі двома способами:

1. Розкладають, нагріваючи, амонійну сіль будь-якою кількістю їдкого лугу в колбі А.

Амоніак, що вив'язується, разом із водяною парою проходить у приймач В, де його й вбирає відмірена кількість титрованої H₂SO₄, взятої з зайвиною. Коли амонійна сіль розкладеться, зайвину H₂SO₄ відтитровують натрій-гідроксидом.

Техніка визначення. Насамперед готують приблизно децинормальний розчин H₂SO₄. Хай її титр дорівнює 0,004852.

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,09866$$

Потім відсіпку AmCl, приміром, 5,5000 г, розчиняють у літрі води, вливають 25 куб. см розчину в колбу А, розводнюють 110—150 куб. см води, що має в собі зайвину лугу, і дестилують (переганяють). У приймач наливають 50 куб. см H₂SO₄, щоб вона вбирала дестилат (перегін). Коли дестилляція кінчиться, лишок кислоти титрують натрій-гідроксидом (від рожевого до злегка жовтого, отже сліпа спроба непотрібна).

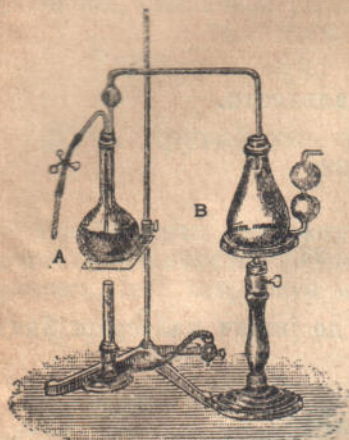
2. Розкладають амонійну сіль, нагріваючи певною зайвиною їдкого лугу: AmCl + NaOH = NaCl + H₂O + NH₃. Амоніак вивітрюється, зайвину їдкого лугу відтитровують хлоридною кислотою. Виходить, у цьому разі визначення сходять на розв'язання завдань першого типу.

Техніка визначення така. До 25 куб. см приблизно децинормального розчину амонійної соли (прим., AmCl) доливають 50 куб. см NaOH такої самої концентрації і нагрівають на водяному огрівнику до малого об'єму (папір, змочений розчином HgNO₃, не повинен чорніти). Операцію розкладу найкраще провадити в конічній колбі. Коли розклад кінчиться, дуги титрують хлоридною кислотою. Вибераємо індикатора на підставі тих самих міркувань, що ними ми керувалися, розв'язуючи завдання першого типу.

$$\text{Обчислення. } K_{\text{AmCl}} = \frac{50,00 \cdot 0,09772 - 24,80 \cdot 0,10037}{25,00} = 0,09588$$

$$\text{Отже, } C = 100 \cdot 0,09588 \cdot \frac{53,45}{5,5000} = 93,18\%$$

В усіх випадках визначення з зайвини в процесі титрування беруть участь три компоненти. Якщо між двома компонентами (в даному разі між AmCl та HCl) не відбувається безпосереднього взаємовпливу за методом насичення, то в процес вводять, як проміжну ланку, третього компонента; він одною своєю частиною реагує з одним компонентом, другою частиною, зайвиною, — з другим компонентом. Щоб зробити обчислення, не обов'язково треба знати титр третього, проміжного, компонента. Для цього досить знати співвідношення між об'ємами під час безпосереднього титрування та титрування з зайвини. Різниця між об'ємами в тому й тому випадку відповідає кількості третього компонента, що прореагував з визначуваною речовиною.



Мал. 18.

Обчислимо відсотковий вміст AmCl , припускаючи, що титру NaOH ми не знаємо. Титруючи безпосередньо, на 50 куб. см NaOH витрачаємо 48,68 куб. см HCl ; титруючи з зайвини, витрачаємо 24,80 куб. см HCl . Різниця між об'ємами в обох випадках дорівнює 23,88 куб. см HCl . Ця кількість HCl еквівалентна кількості NaOH , що прореагував з 25 куб. см AmCl , тим то еквівалентна кількості AmCl , що є в 25 куб. см.

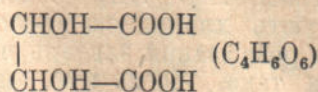
$$\text{Звідсіля } K_{\text{AmCl}} = \frac{23,88 \cdot 0,10037}{25} = 0,09588$$

$$\text{Отже, } C = 100 \cdot 0,9588 \cdot \frac{53,45}{5,5000} = 93,18\%$$

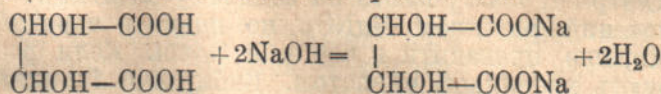
§ 34. Третій тип завдань: комбінація малоенергійних кислот і енергійних лугів

Розв'язання завдань третього типу — це власне визначення малоенергійних кислот за допомогою титрованого натрій-гідроксиду з фенольфтаїном; щоб титрувати малоенергійні кислоти, жовтогарячий метиловий непридатний.

Як приклад, розберемо визначення тартратної (винної) кислоти:



Взаємовплив з NaOH можна позначити рівнянням:



$$E_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6} = \frac{M}{2} = \frac{150}{2} = 75 \text{ г}$$

Отже, щоб виготовити децинормальний розчин, треба відважити 7,5 г на літр. Припустімо, виявляється, що відсіпка дорівнює 7,5510 г.

Як титрувати малоенергійні кислоти їдкими лугами, чимало важить порядок титрування, і саме в тих випадках, коли їдкі луги мають у собі домішки алькалійних карбонатів. Коли є абсолютно чистий NaOH , то по-

рядок титрування залежить від загальних міркувань, розвинених у параграфі про порядок титрування. З погляду теоретичного той чи той порядок титрування не впливає на наслідки, якщо взяти на увагу показ сліпої спроби та коли око однаково добре підмічає перехід від безбарвного до червоного й навпаки. А як їдкий луг має в собі домішку алькалійного карбонату, то порядок титрування може бути тільки один. Їдкі луги, що звичайно трапляються в лабораторній практиці, ніколи не бувають чисті, не маючи в собі алькалійних карбонатів, тим то питання про порядок титрування в даному разі треба розглянути окремо.

Розберемо на нашому прикладі окремо два можливі випадки: титрування від лугу до кислоти й від кислоти до лугу (див. мал. 19; стрілками схематично позначено бюрети).

У першому випадку розчин їдкого лугу з домішкою соди міститься в порцеляновій чашечці. Фенольфталеїн, коли є в розчині луг, перебуває в стані дисоціації й забарвлює розчин ва червоне (мал. 19).

Додавана з бюрети винна кислота неутралізує NaOH цілком, а соду насичує тільки до NaHCO_3 . Ця сіль впливає на фенольфталеїн неутрально, тим то розчин знебарвлюється раніше, ніж усі йони Na будуть зв'язані винною кислотою. Огже, титруючи на холоді, ми фіксували б кінець неутралізації занадто рано, через що наслідки були б неправильні. Проте, нагріваючи, ми можемо провести неутралізацію до кінця, бо бікарбонат при цьому розкладається за рівнянням:



Коли нагрівати, CO_2 вивітрюється, а через те, що в розчині утворилася сода, фенольфталеїн дисоціює й забарвлює його на червоне. Титруючи щоразу до знебарвлення й нагріваючи розчин до забарвлення, ми можемо, нарешті, дійти моменту, коли нагрітий розчин не забарвлюватиметься, цебто знебарвлення його точно відповідатиме цілковитій неутралізації. Виходить, що, титруючи від лугу до кислоти й нагріваючи, ми можемо дістати правдиві наслідки.

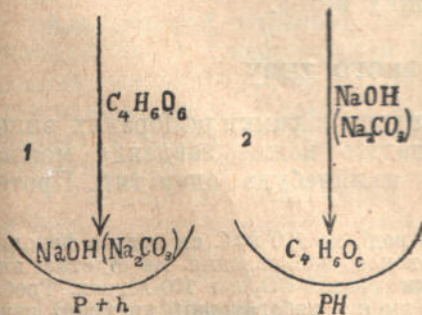
При зворотному порядку титрування винна кислота є в чашечці. Титрування відбувається від безбарвного до червоного, бо під впливом водневих йонів кислоти фенольфталеїн є в розчині в молекулярному стані (мал. 19,2).

Додавана до винної кислоти разом із NaOH сода розкладається й вив'язує вуглець IV-оксид; він, перебуваючи в розчині, функціонує як кислота, що дисоціює на $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Карбонатна кислота є малоенергійна кислота й впливає на фенольфталеїн так само, як і винна кислота.

Тим то додаваний з бюрети розчин NaOH неутралізуватиме не тільки винну кислоту, але й карбонатну, поки утвориться бікарбонат.

Зайвина додаваного NaOH тим більша, чим більше в розчині CO_2 , цебто чим більше домішки соди в NaOH. Після того, як уся карбонатна кислота перейде в бікарбонат, зайва крапля NaOH перетворить частину його на соду, що під її впливом фенольфталеїн розпадеться на йони, а розчин забарвиться на червоне.

Проте, цей червоний колір буде тільки пізньою ознакою того, що ми



Мал. 19.

перетитрували; збільшення забарвлення під час нагрівання (у наслідок розкладу бікарбонату) тільки ствердить факт перетитрування.

Виходить, що титруючи від кислоти до лугу, ми витрачаємо NaOH занадто багато, через що ми не можемо мати правдивих наслідків.

Загальний висновок з усього, що сказано, можна зробити ось який: Титрування малоенергійних кислот їдкими лугами, що мають у собі домішки алькалійних карбонатів, конче треба провадити від лугу до кислоти, цебто від червоного кольору до безбарвного.

Техніка визначення. У порцелянову чашечку наливають 25 куб. см NaOH, додають 1—2 краплі фенолфталеїну й титрують винною кислотою до знебарвлення. Після цього чашечку нагрівають на голому полум'ї, поки почне кипіти. Полум'я має бути невеличке й торкатися самої середини чашечки. Нагрівати на сітці й великим вогнем не можна радити, бо тоді перегріваються горішні вінця чашечки, де через випаровування розчину відкладається тонким шаром сухий натрій-тарtrat.

Коли стінки перегріваються, тоді розкладається сіль і утворюється сода, а з нею фенолфталеїн дає червоне забарвлення. Забарвлення зникає повільніше й треба витратити занадто багато винної кислоти. Коли ж нагрівати маленьким вогнем саму середину чашечки, то горішні стінки чашечки не перегріваються.

Нагріваючи, треба слідкувати за тим, щоб об'єм розчину дуже не зменшувався. Тим то, в міру випаровування, розчин знову розводнюють перевареною водою приблизно до первісного об'єму.

Коли розчин нагрівати, звичайно він забарвлюється; це забарвлення нищать, додаючи в охолоджений розчин краплями винної кислоти. Потім розчин знов нагрівають, поки забарвиться, охолоджують і титрують винною кислотою й так роблять доти, доки розчин, нагріваючись, не забарвлюватиметься.

Охолоджувати забарвлений розчин перед тим, як титрувати його, конче треба, бо в гарячому розчині червона барва не інтенсивна, перехід від червоного кольору до знебарвлення відбувається поволі, тим то точно спостерегти кінець реакції далеко важче, ніж на холоді.

Так само, як і винну кислоту, визначають і інші малоенергійні кислоти: цитринову, бурштинову, ацетатну тощо. Щоб визначити газові кислоти (CO_2 , SO_2), треба брати барій-гідроксид або абсолютно чистий NaOH. Титрують у цьому разі від кислоти до лугу (від безбарви до червоного кольору) на холоді. Малоенергійні леткі кислоти не можна кип'ятити, тим то, титруючи їх, не можна брати NaOH з домішкою соди. А втім за методом насичення доцільно визначити тільки один вуглець IV-оксид¹, інші ж малоенергійні мінеральні кислоти (H_2S , SO_2 тощо) можна точніше визначити за допомогою інших метод.

§ 35. Завдання мішаного типу

Усі завдання методи насичення вкладаються в рамки розібраних вище трьох типів. У величезній більшості випадків кожне завдання можна розв'язати способами, що характеризують якийнебудь один тип. Проте,

¹ Щоб визначити вільний вуглець IV-оксид у воді, до 100 куб. см води з фенолфталеїном приливають розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$ до червоного забарвлення. На підставі витраченої кількості $\text{Ba}(\text{OH})_2$ обчислюють, скільки грамів CO_2 є в 100 літрах. Треба завжди мати на увазі, що дистильована вода, що є в лабораторній практиці, звичайно має в собі досить CO_2 , переконатися в чому титруванням було б корисно кожному, хто працює над цим: тоді зрозумілі були б численні вказівки на те, що треба переварювати воду, щоб виділити CO_2 .

бувають випадки, коли, розв'язуючи одне завдання, доводиться вживати способів, що характеризують два типи. Розв'язання таких завдань мішаного типу звичайно складається з двох визначень, що по суті не становлять собою нічого нового проти визначень, розібраних на попередніх сторінках.

Усі завдання мішаного типу можна розбити на дві групи.

а) Розв'язання завдань першої групи — це власне визначення енергійних лугів, перемішаних з їхніми солями малоенергійних кислот, як ось: NaOH з бораксом або з Na_2S ; NaOH з содою тощо.

б) Розв'язання завдань другої групи — це власне визначення енергійних кислот, перемішаних з їхніми солями малоенергійних основ. За виразницю цієї групи може бути сумішка HCl з гідроксиламініхлоридом.

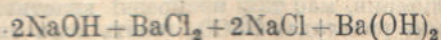
Загальне розв'язання згаданих завдань полягає в тому, що визначають попереду загальну лужність або загальну кислотність, цебто всю кількість енергійного лугу або енергійної кислоти, що є в розчині; потім визначають часткову лужність, цебто кількість вільної основи, або частково кислотність, цебто кількість вільної кислоти. Віднімаючи дані, здобуті в другому випадку, від даних, що характеризують загальну лужність або кислотність, ми дістаємо величини, конче потрібні, щоб визначити солі малоенергійних кислот або малоенергійних основ.

Теоретично завдань мішаного типу може бути дуже багато. Аналітична практика, проте, розв'язує дуже небагато таких завдань, бо дуже важко підшукати обставини, щоб визначити часткову лужність або кислотність.

Визначення енергійних лугів у суміші з їхніми солями малоенергійних кислот

Визначення їдкого лугу та алькалійного карбонату, коли вони є вкупі, за Вінклером

Загальну лужність визначають титрованою HCl з жовтогарячим метиловим, так само, як це роблять, розв'язуючи завдання першого типу. Визначаючи часткову лужність, соду розкладають зайвиною барій-хлориду, а решту NaOH титрують малоенергійною кислотою з фенолфталеїном.



Алькалійний карбонат, як видно з рівняння, перетворюється на нерозчинний BaCO_3 і нейтральний натрійхлорид. Зайвина BaCl_2 реагує з NaOH, даючи нейтральну сіль і Ba(OH)_2 в еквівалентному відношенні. Через те, що еквівалентні кількості лугів потребують для своєї нейтралізації однакові кількості кислот, то зайвина BaCl_2 не відбивається на наслідках титрування.

Техніка визначення. У скляночці з притертою покриткою відважують трохи більше як 4 г NaOH і розчиняють у літрі перевареної води, що не має CO_2 .

Щоб визначити загальну лужність, беруть 25 куб. см розчину й титрують хлоридною кислотою з жовтогарячим метиловим. Припустімо, що HCl витрачено приблизно 24,91 куб. см. Щоб визначити часткову лужність, беруть 25 куб. см розчину, додають до цього 10 куб. см 3% розчину BaCl_2 і, помішуючи склянкою паличкою, титрують з фенолфталеїном, так само, як це роблять, розв'язуючи завдання третього типу,

якоюнебудь органічною, як ось винною або бурштиною кислотою¹. Додавати кислоти треба краплями (4—5 крапель на секунду), інакше бо може розкластися BaCO_3 . Коли обережно додавати кислоти, то найперше неутралізується луг, через що BaCO_3 залишається нерозкладеним, поки не знебарвиться індикатор, пехто до моменту цілковитої неутралізації лугу. Припустімо, що на 25 куб. см розчину, де є BaCl_2 і фенолфталеїн, витрачено 21,50 куб. см винної кислоти ($K=0,101$). Відсіпка дорівнює 4,2500 г $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Обчислення: Сучинник нормальности для загальної лужности

$$K = \frac{24,91 \cdot 0,10037}{25,00} = 0,1$$

Для часткової лужности $K_{\text{NaOH}} = \frac{21,50 \times 0,1010}{25,00} = 0,08686$

$$\text{Звідсіля } C = 0,08686 \cdot 100 \cdot \frac{40,06}{4,2500} = 81,88\% (\text{NaOH})$$

Віднімаючи від сучинника нормальности загальної лужности сучинник нормальности часткової лужности, дістанемо сучинника нормальности соди:

$$K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,100 - 0,08686 = 0,01314$$

$$\text{Звідсіля } C = 100 \cdot 0,01314 \cdot \frac{53}{4,25} = 16,38\% (\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Вище було сказано, що, визначаючи часткову лужність, не можна брати енергійної мінеральної кислоти. Як показують спостереження, навіть органічні кислоти розкладають BaCO_3 . Величина розкладу його залежить від швидкості титрування. Коли титрувати швидко, BaCO_3 дуже помітно розкладається, а коли титрувати повільно (1 крапля за 1—2 сек.), Ba(OH)_2 під впливом CO_2 з повітря перетворюється на BaCO_3 , що вкриває поверхню розчину плівкою. Через це дістають занадто низькі та не завжди однакові цифри для часткової лужности.

Точніші й сталіші будуть цифри, коли замість кислоти брати боракс-гліцерин. Боракс, коли є з ним гліцерин, має такі невиразні властивості малоенергійної кислоти, що, коли є NaOH , не розкладає BaCO_3 , навіть коли титрувати швидко.

Визначення провадять так². У порцелянову чашечку наливають 25 куб. см гліцерину³ й додають до нього, додавши попереду 5 крапель фенолфталеїну, NaOH до ледве помітного рожевого забарвлення⁴.

Потім у чашечку наливають 25 куб. см NaOH і 10 куб. см 3% розчину BaCl_2 . Перемішуючи енергійно розчин, титрують децинормальним розчином бораксу. Боракс, стикаючись із гліцерином, перетворюється на двоосновну кислоту, а ця вже впливає на NaOH . Якщо взяти на увагу, що вона дуже малоенергійна кислота, то буде зрозуміло, що вона не розкладатиме BaCO_3 доти, доки не станеться неутралізація всього лугу.

Боракс у даному разі заступає собою винну кислоту, тим то обчислення часткової лужности цілком аналогічні з указаними обчисленнями при винній кислоті.

¹ Енергійну кислоту, як ось HCl , не можна брати, бо вона розкладає BaCO_3 , навіть коли поволі титрувати.*

² Див. Н. Тананаєв і Д. Цукерман. Ж. Р. Х. О., 41, 1909, стор. 1469.

³ Наливають піпетою з широким кінцем або циліндром.

⁴ Звичайно продажний гліцерин має більшу чи меншу кислотну реакцію; щоб знищити її, й додають NaOH .

Визначення їдкого лугу та алькалійного карбонату, коли вони є вкупі, за Вардером

Взято 4,2500 г $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Якщо до 25,00 куб. см. розчину, що має в собі NaOH та Na_2CO_3 , додавши фенольфталеїну, приливати з бюрети розчин HCl на холоді, то знебарвлювання відбувається після неутралізації всього NaOH та половини соди.

Припустімо, що витрачено 23,29 куб. см розчину HCl ($K=0,10037$). Тепер до безбарвного розчину додають жовтогарячого метилового й титрують, поки порожевіє.

Припустімо, що з жовтогарячим метиловим витрачено 1,62 куб. см хлоридної кислоти. Через те, що з жовтогарячим метиловим відтитровано тільки другу половину соди, то кількість усієї соди відповідатиме $1,62 \times 2 = 3,24$ куб. см хлоридної кислоти. Через те, що з фенольфталеїном відтитровано весь луг і половину соди, то, віднімаючи від усієї кількості витраченої кислоти, 1,62 куб. см, матимемо 21,67 куб. см кислоти, що відповідає вмістові NaOH .

$$\text{Обчислення. } K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{3,24 \cdot 0,10037}{25,00} = 0,013008$$

$$\text{Звідсіля } C = 100 \cdot 0,013008 \cdot \frac{53}{4,25} = 16,22\%$$

$$K_{\text{NaOH}} = \frac{21,67 \cdot 0,10037}{25,00} = 0,08720$$

$$C = 100 \cdot 0,0872 \cdot \frac{40,06}{4,25} = 82,19\%$$

Визначення енергійних кислот у суміщі з їхніми солями малоенергійних основ

Приклад: $\text{HCl} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Щоб визначити загальну кислотність, титрують 25 куб. см розчину абсолютно чистим натрій-гідроксидом (або BaOH), з фенольфталеїном. У реакцію входить не тільки вільна HCl , але й зв'язана з NH_2OH (див. стор. 116). Щоб визначити часткову кислотність, 25 куб. см розчину титрують тим самим NaOH , але з жовтогарячим метиловим. Хоч у розчині в наслідок гідролізу й будуть водневі йони HCl , проте кількості гідроксильних йонів NH_2OH , що одночасно є в розчині, цілком досить, щоб спричинитися до дисоціації жовтогарячого метилового; тим то жовтогарячий метиловий перебуватиме в молекулярному стані (розчин буде рожевий) доти, доки не буде відтитровано всю вільну HCl . Після цього в розчині будуть солі, що впливають на жовтогарячий метиловий як нейтральне середовище, в наслідок чого жовтогарячий метиловий розпадеться на йони, і розчин пожовтіє. Віднімаючи від загальної кислотності часткову, знаходимо кількість $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Щоб визначити його, можна титрувати безпосередньо, не визначаючи загальної кислотності. Для цього до розчину, що його здобуто від визначення часткової кислотності, забарвленого на жовте від жовтогарячого метилового, додають фенольфталеїну й титрують гідроксиламінохлорид натрій-гідроксидом. Одержана величина має збігатися з тою, що її знайдено, як різницю між загальною та частковою кислотностями.

Обчислення тут треба провадити так само, як це вказувалося в попередньому параграфі.

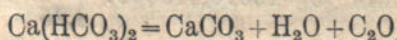
ДОДАТКИ

Визначення твердості води

Під твердістю води треба розуміти те, скільки в ній є алькаліїно-земельних солей енергійних кислот (CaSO_4 , MgCl_2) та їхніх гідро-карбонатів.

Розрізняють твердість таку, що її можна усунути, і постійну твердість (усувна й постійна твердість).

Під першою треба розуміти те, скільки в воді є кальційних магnezійних гідро-карбонатів, що під час кип'ятіння води переходять у нерозчинні карбонати, у наслідок чого твердість води меншає.



Солі енергійних кислот дають постійну твердість, бо, переварюючи воду, видалити їх з розчину не можна.

Твердість позначають німецькими або французькими градусами. Французькі градуси показують, скільки грамів CaCO_3 міститься в 100 літрах води; а скільки грамів CaO міститься в 100 літрах води, показують німецькі градуси. У питній воді небагато солей Mg , тим то їх перераховують на солі Ca , цебто визначають солі, припускаючи, що в воді є тільки солі кальцію.

1. Визначення твердості, що її можна усунути (усувної). Беруть 100 куб. см води й титрують з жовтогарячим метиловим хлоридною кислотою.

Приклад. На 100 куб. см води витрачено 3,20 куб. см. HCl . 3,20 куб. см розчину $\text{HCl} = 3,20 \cdot 0,10037 = 0,321$ куб. см N розчину HCl .

1 куб. см N розчину HCl відповідає 0,05 г CaCO_3

$$0,05 \text{ г} \times 0,321 = 0,01605 \text{ г } \text{CaCO}_3$$

У 100 л — 16,05 г. Отже, твердість води дорівнює 16,05 французьким градусам. Перераховуючи на німецькі, дістаємо:

$$\frac{16,05 \times 56}{100} = 8,99 \text{ градуса.}$$

2. Визначення постійної твердості. Готують розчин, що складається з децинормальних розчинів NaOH та Na_2CO_3 , узятих нарівно, і визначають їхню спільну лужність, цебто знаходять сучинника нормальності цієї мішанини.

NaOH , що є в розчині, досить добре осаджує Mg -йон у формі $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (магnezій-карбонат досить легко розчиняється в воді), а Na_2CO_3 осаджує Ca -йон у формі CaCO_3 .

До 100 куб. см води додають 25 куб. см децинормального розчину мішанини й випарюють у порцеляновій чашці на водяному огрівнику

насухо. Зайвину виполіскують, переціджують у другу порцелянову чашку й промивають гарячою водою, що не має CO_2 .

Ціджанка має в собі зайвину соди; її титрують хлоридною кислотою.

Приклад. До 100 куб. см води додано 25 куб. см соди ($K=0,0983$); на титрування зайвини витрачено 21,30 куб. см HCl .

$25 \text{ куб. см } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 25 \text{ куб. см} \times 0,0983 = 2,358 \text{ куб. см } N \text{ розчину};$

$21,30 \text{ куб. см } \text{HCl} = 21,30 \text{ куб. см} \times 0,10037 = 2,138 \text{ куб. см } N \text{ розчину};$

$2,358 \text{ куб. см} - 2,138 \text{ куб. см} = 0,22 \text{ куб. см } \frac{1}{10} N;$

$0,05 \times 0,220 = 0,011 \text{ г } \text{CaCO}_3 \text{ в } 100 \text{ куб см}$

У 100 л — 11 г, цебто 11 французьких градусів або 6,16 німецьких градусів.

Визначення соди в бікарбонаті ¹

Потрібні приладдя та реактиви:

1. Фенольфталеїн 0,2%-ий; 0,200 г фенольфталеїну розчиняють у 50 куб. см спирту і розводнюють до 100 куб. см.

2. Розчин соди щось із 0,1 нормального (точність особливої ролі не відіграє).

3. Стандартний забарвлений розчин (його краще виготовувати щоразу на той день, коли роблять визначення). До 99 куб. см розчину соди (щось із 0,1 норм.) додають 1 куб. см розчину фенольфталеїну. З одержаного розчину беруть 10 куб. см і розводнюють до 100 куб. см 0,1 норм. содою. У розчині соди фенольфталеїн цілком переходить у забарвлену форму і, отже, по згаданому 10-разовому розводненні інтенсивність барви фенольфталеїну дорівнює 0,1.

4. Дестильована вода, що з неї кип'ятінням видалено CO_2 і потім охолоджено її до кімнатної температури.

5. Кольориметр (Вольфів або Дюбоксієв).

Кольориметрична метода визначати соду в бікарбонаті заснована на таких даних:

1. Чистий бікарбонат частково переводить фенольфталеїн у забарвлену форму, при чому інтенсивність барви дорівнює 0,012 (цебто в забарвлену форму переходить 1,2% вжитого фенольфталеїну).

2. Домішка соди в бікарбонаті підвищує інтенсивність барви фенольфталеїну, цебто в присутності соди перехід фенольфталеїну в забарвлену форму більший, ніж при чистому бікарбонаті.

3. Кожному певному співвідношенню бікарбонату в соді відповідає певна інтенсивність барви фенольфталеїну, що порівнюючи мало залежить від сумарної концентрації розчину.

4. Залежність інтенсивності барви від вмісту соди в бікарбонаті найрізкіша в межах 0% — 3% вмісту соди. Маючи більшу кількість соди, краще вдаватися до титрування соди в присутності „свідка“ — розчину чистого бікарбонату (без свідків титрування призводить до помилок щось у 2% — 3%).

Хід кольориметричного визначення.

Розчин досліджуваного бікарбонату готують так. Відсіпку 0,84 г розчиняють у воді, звільненій від CO_2 , і додають до 100 куб. см. Треба зав-

¹ А. К. Бабко. — У. Х. Ж. 1930 г.

² Точність відважування потрібна не вища від другого знака через те, як було сказано, кольориметрична метода дає не абсолютну кількість соди, а просто відношення соди до бікарбонату.

важити, що бікарбонат у розчині досить швидко починає розкладатися, утворюючи соду, так що визначати треба скоро по розчиненні. З цього розчину беруть 25 куб. см і наливають у циліндр кольориметра. Сюди ж таки додають 1 куб. см розчину фенолфталеїну. У другий кольориметричний циліндр наливають стандартний забарвлений розчин фенолфталеїну в соді (з інтенсивністю барви 0,1). Спосіб виміряти залежить від кольориметра.

Якщо вжито Вольфового кольориметра, вимірюють так: відкривають ґрант циліндра із стандартним забарвленим розчином і, спостерігаючи в об'єктив, виливають розчин доти, доки в обох циліндрах буде однакова барва.

Щоб пересвідчитися остаточно, наливають у циліндер стандартний розчин і повторюють визначення.

Знаючи число куб. см стандартного забарвленого розчину, що залишається в кольориметричному циліндрі при однаковому забарвленні, вда-

Темп. 13° — 15°.

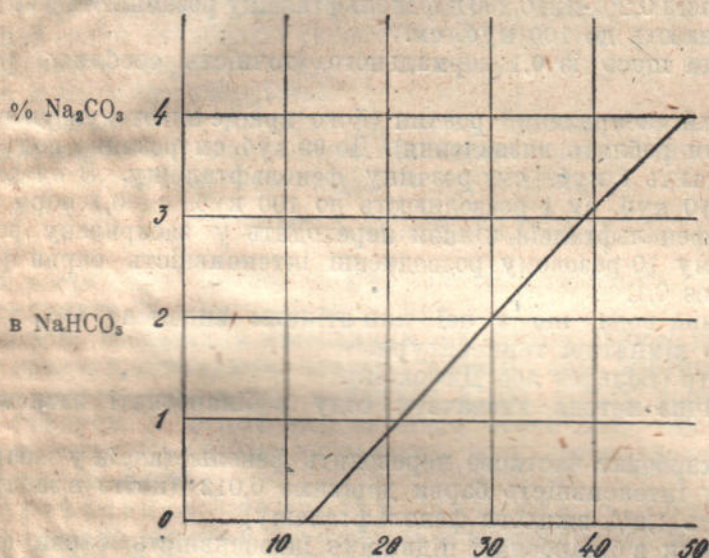


Рис. 20.

ємося до кривої. На осі абсцис відкладено вартості інтенсивності барви (F), помножені на 1000. Ці вартості, як у цьому легко можна пересвідчитися із звичайних міркувань, дорівнюють просто числу куб. см стандартного забарвленого розчину, що залишається в циліндрі кольориметра, коли дійшли однакової з досліджуваним розчином барви. На осі ординат відкладено відповідні вартості відсоткового вмісту соди в бікарбонаті.

Приклад на визначення. Узято 0,84 г бікарбонату, розчинено у воді, що з неї видалено CO₂ в колбі місткістю 100 куб. см, доведено до риси. Узято 25 куб. см розчину, перелито в кольориметричний циліндер, куди потім додано 1 куб. см розчину фенолфталеїну. У другий циліндер налито 100 куб. см стандартного забарвленого розчину; потім ґрант у цього циліндра відкривають і розчин виливають, поки дійдуть однакової барви в полі об'єктива. Знайдено, що при однаковій барві в кольориметричному циліндрі залишається стандартного розчину 17 куб. см. Повторне визначення — 18 куб. см.

З кривої знаходимо відповідний вміст соди в бікарбонаті:

$$0,6\% \pm 0,05\%$$

Таким самим способом виміри провадять у Дюбосковому кольориметрі. В один циліндер наливають 25 куб. см. досліджуваного розчину і додають 1 куб. см фенолфталеїну. Повертаючи трибок, встановлюють скалю на поділці 25 мм. Отже глибина шару досліджуваного розчину дорівнює 25 мм. У другий кольориметричний циліндер наливають стандартного забарвленого розчину. Потім, повертаючи трибок, вимірюють глибину шару стандартного розчину, поки дійдуть однакої барви в полі об'єктива. Тоді прочитують на скалі глибину шару стандартного розчину, що, очевидно, дорівнює (як і під час роботи з Вольфовим кольориметром) інтенсивності барви (F), помноженій на 1000. Перехід від цих даних до відсоткового вмісту соди в бікарбонаті роблять легко з тої самої кривої, що й у першому випадку.

Визначення сірки в вугіллі

Відважують у платиновому бритвалі 0,500 г вугілля й добре перемішують скляною паличкою або, ще краще, грубим платиновим дротом, з почвірною кількістю Ешковой¹ суміші. Обережно та поволі нагрівають, доводячи під кінець до червоного жару. Під час нагрівання перемішують те, що в бритвалі (стеретися втрат!). За 1—1½ години суміш набуває одноманітної барви: ясносірої або червонобурої, залежно від складу попелу.

Коли бритваль охолоне, в нього всипають добре роздрібненого порошку AmNO_3 , ретельно перемішують і нагрівають протягом 10 хвилин до червоного жару.

Тепер уся сірка оксидувалася в сульфат. Цю сіль виполіскують невеликими порціями гарячої води і передіждують у порцелянову чашку. Ціджанку, що має в собі сульфат, закиснюють хлоридною кислотою та випарюють насухо, щоб видалити азотові оксиди. Сухий лишок змивають водою в ерленмаєрівську колбу. Потім додають 100 куб. см розчину бензидинхлориду² і далі роблять так, як ми говорили вище, визначаючи сульфати.

Припустімо, що на титрування бензидинсульфату ми витратили 11,00 куб. см розчину NaOH (К 0,09772). Очевидно, кількість витраченого NaOH еквівалентна кількості сірки, що є в вугіллі. А кількість витраченого NaOH дорівнює $11,00 \cdot 0,09772 \cdot 0,04006 = 0,043060$. Один атом сірки еквівалентний двом молекулам NaOH , тим то ми можемо скласти пропорцію:

$$\begin{array}{l} 16 \text{ г сірки} \\ X \end{array} \quad \begin{array}{l} 40,06 \text{ г NaOH} \\ 0,04306 \text{ " "} \end{array} \quad X = \frac{0,04306 \cdot 16}{40,06} = 0,01720 \text{ г.}$$

$$\begin{array}{l} 0,5 \text{ г вугілля містить у собі} \\ 100 \text{ " "} \end{array} \quad \begin{array}{l} 0,01720 \text{ г сірки} \\ Y \end{array} \quad Y = \frac{0,01720 \cdot 100}{0,5} = 3,44\%_{\text{св}}$$

Визначення лугів у склі³

Потрібні реактиви та посуд (крім звичайних):

1. Платинова чашка місткістю щось із 100—150 куб. см.
2. Платиновий шпатель завдовжки 9—10 см.
3. Флюоридна кислота, хемічно чиста.

¹ Ешкову суміш відважують на технічних терезах.

² Останніми часами бензидиновий спосіб визначати сірку в вугіллі почали успішно застосовувати в російських заводських лабораторіях. Див. статтю інж. В. І. Михайловського, „Методи технического анализа угля, приняты на одном из заводов юга России“ (Записки по свеклосахарной промышленности, 1916 р., 149 стор.).

³ Н. А. Тананаєв і А. К. Бабко, „У. Х. Ж.“ 1930, 539 стор.

4. Парафінова мензурка — відмірювати флюоридну кислоту.

Її готують так: звичайну пробівку занурюють до половини багатого разів у розтопленій парафін, поки на ній наросте чималий завгрубшки шар парафіну. По цьому проколюють зі споду голкою отвір у парафіні до дна пробівки, потім наливають у середину пробівки гарячої води і пробівку виймають. У мензурці, що утворилася, проколений отвір залютовують, потім наливають у середину 5 куб. см води і зрізають парафін до цього рівня гарячим ножем. Зробленим отак циліндром міряють флюоридну кислоту.

Хід визначення. Щоб визначити, беруть скло, розтерте на порошок, як для звичайної аналізи. Беруть відсіпку щось із 0,5 г і переносять у платинову чашку. Туди ж таки насилають 2—3 г оксалатної кислоти (зваженої на технічних терезах) і потім додають щось із 4—5 куб. см флюоридної кислоти. Чашку по цьому ставлять на водяний огрівник і нагрівають, перемішуючи платиновим шпаделем. При цьому скло розкладається і основні оксиди скла дають спочатку флюориди та флюосиліциди, а якщо далі випарювати їх з ужитою зайвиною оксалатної кислоти, то вони переходитимуть в оксалати.

Коли в платиновій чашці суміш випариться бодай на половину та коли під час перемішування не почуватиметься під шпаделем твердих зерняток скла, — то додають щось із 1 куб. см 2-норм. розчину барій-хлориду і продовжують випарювати. Під час випарювання маса починає помалу вкриватися зверху сугою оксалатної кислоти. Цю сугу треба розривати, перемішуючи весь час залишок платиновим шпаделем і роздушуючи грудки, що утворюються. Як під час початкового випарювання, так і під час дальшого, треба особливо підкреслити цей технічний момент — потребу перемішувати суміш шпаделем, суга бо оксалатної кислоти чимало утруднює випарювання. Досить сказати, що коли визначення забирає звичайно 3—4 години, то не перемішуючи старанно шпаделем, аналізу можна розтягти днів на 2.

Випарювання можна трохи прискорити, якщо злегка видувати з мисочки пару кислоти, поки маса ще волога. Отже випарювання продовжують, перемішуючи платиновим шпаделем, поки залишок стане зовсім сухий. Тоді додають піпетою 2—3 куб. см води (більша кількість зайва і тільки загаює роботу) і повторюють знову випарювання, знов таки перемішуючи весь час шпаделем суміш. На цей раз випарюють знову насухо, тоді знову додають 2—3 куб. см води й ще випарюють. Додавати воду (по 2—3 куб. см) до сухого залишку та випарювати треба ще разів зо 2—3 (цебо всього щось 5 разів).

Це в цілому має забрати не більш як 30—40 хвилин, якщо дотримувати зазначеної техніки роботи. Звичайно буває так, що при п'ятому випарюванні не відчувається вже кислотного запаху, цебо флюориди та флюосиліциди цілком переходять в оксалати.

Чашку з сухим залишком від останнього випарювання ставлять на пісковий або краще повітряний огрівник з двох азбестових сіток з прокладеним поміж ними порцеляновим трикутником. Платинову чашку накривають відповідним годинниковим склом і, нагріваючи під тягом, видаляють зайвину оксалатної кислоти. Якщо чашку при цьому не накривати годинниковим склом, то оксалатна кислота, попередю сублимуючи, утворює шар трохи вищий від сухого залишку, і на те, щоб його усунути, доведеться витратити 25—30 хвил.

Видаливши (уникати прожарювання!) мало на всю оксалатну кислоту (невелика кількість її аж ніяк не заважає), пористий залишок змочують гарячою водою, добре розтирають, розводнюють трохи гарячою водою і осаджують, нагріваючи, амоніаком разом з амоній-карбонатом.

Цідають крізь невелике цідило, при чому через те, що осад дуже густий і переціджується легко, то промитий 4—5 разів відцідок з промивними водами мусить звичайно забирати об'єм не більший за 30—40 куб. см. Відцідок випарюють насухо, прожарюють попереду обережно, поки вивітряться амонійні солі, а потім дужче, щоб таким способом перетворити натрій-оксалат на соду.

Залишок виполіскують гарячою водою, відціджують від невеличкого залишку (головне вугіль) і титрують 0,1 норм. соляною кислотою з метилоранжем.

Приклад на визначення. Відсіпка скла: 0,5018 г.

Додано 2,5 оксалатної кислоти, 5 куб. см флюоридної кислоти. Випарювано на водяному огрівнику, поки розкладеться скло. Додано 1 куб. см 2-нормального розчину BaCl_2 . Випарювано насухо, весь час перемішуючи платиновим шпаделем. Додано 3 куб. см води, знову випарювано насухо. Останню операцію повторено 4 рази.

На подвійній азбестовій сітці видалено зайвину оксалатної кислоти. Перемішано з гарячою водою, осаджено, нагріваючи амоній-карбонатом разом з амонієм. Підження та 5-тиразове промивання. Відцідок випарено насухо; прожарено. Залишок виполіскано гарячою водою, відціджено. Титрування 0,1 норм. хлоридною кислотою з метилоранжем.

Обчислюють за формулою: $C = 100 \frac{K_{\text{HCl}} - A_{\text{HCl}}}{P \cdot m}$. Через те, що скла відважено стільки, щоб вміст у ньому Na_2O відповідав 25 куб. см 0,1N розчину HCl , а сучинник нормальності HCl у нашому випадку дорівнює 0,1012, то

$$K_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{K_{\text{HCl}} - A_{\text{HCl}}}{25} = \frac{0,1012 \cdot 22,27}{25}$$

Звідси, беручи до уваги, що

$$E_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{M}{2} = \frac{62}{2} = 31,00, P = 0,5018; m = 40$$

матимемо

$$C_{\text{Na}_2\text{O}} = 100 \cdot K_{\text{Na}_2\text{O}} \frac{E}{P \cdot m} = \frac{100 \cdot 0,1012 \cdot 22,27}{25} = \frac{31}{0,5018 \cdot 40} = \frac{0,1012 \cdot 22,27 \cdot 31}{10 \cdot 0,5018} = 13,92\%$$

Вагова аналіза дала вміст $\text{Na}_2\text{O} = 14,16\%$.

Кінець-кінцем, поробивши відповідні скорочення, відсотковий вміст Na_2O у склі можна визначати за формулою:

$$C_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{K_{\text{HCl}} (\text{куб. см HCl}) E_{\text{Na}_2\text{O}}}{10 (\text{відсіпка})}$$

Визначення SiO_2 в склі¹

Потрібні реактиви та розчини

1. Калій-флюорид, сухий.
2. Хлоридна кислота, концентрована.
3. Спирт (можна сировий).
4. Спирт 50% (1 об'єм спирту сирового та 1 об'єм води).
5. Калій-хлорид, сухий.
6. Кальцій-хлорид 4-норм. розчин (440 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 1 л.).
7. 0,5-нормальний їдкий натрій, титрований.
8. Метилоранж, звичайний розчин.
9. Невтральрот — 0,1 або 0,2% спиртовий розчин.

¹ Н. А. Тананаєв і А. К. Бабко, „Укр. Хим. Ж.“, 1930, 11.

Потрібний посуд (крім звичайного)

1. Платинова чашка місткістю 100—150 куб. см з платиновим шпаделем.

2. Ерленмаєрівська колба з відвідною трубкою.

3. Лійка, вкрита зсередини парафіном. Для цього звичайну лійку нагрівають до температури вищої від температури топлення парафіну і тнуть зсередини шматком парафіну; парафін топиться і, застигаючи,—якщо лійку рівномірно повертати,—вкриває її всередині шаром, що захищає скло від впливу HF.

4. Водоструминний смок.

Хід визначення. Спорошковане скло, стерте, як для звичайної аналізи, перед тим, як його важити, розтирають ще в агатовій ступці протягом 3—5 хвилин. Розтирання дуже прискорює дальше розкладання. Беруть відсіпку розтертого порошку щось із 0,25 г¹. Окремо в платиновій чашці зважують на технічних терезах 4 г калій-флюориду і тоді насилають сюди відсіпку скла. Потім доливають з невеликої мензурки 10 куб. см води та 5 куб. см концентрованої хлоридної кислоти. Старанно перемішують шпаделем (при цьому суміш нагрівається) і залишають усе постояти хвилин із 15—20, час від часу перемішуючи. Якщо скло добре розтерто, то по зазначеному часі під час перемішування не відчувається під шпаделем твердих зерняток, цебто скло встигає розклатися (якщо навіть і залишиться кілька зерняток, що не розклатилися, то вони розкладуться, як суміш стоятиме довше).

Під цей час SiO_2 із скла, реагуючи з калій-флюоридом у присутності кислоти, дає K_2SiF_6 : $\text{SiO}_2 + 6\text{KF} + 4\text{HCl} = \text{K}_2\text{SiF}_6 + 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Як скінчиться зазначений час, додають 10 куб. см спирту (сирового), щоб зменшити розчинність калій-флюосиліциду. Звичайно, як додати спирту, випадає чимала кількість калій-хлориду. Цей калій-хлорид не впливає згодом на наслідки і, як кристалічний осад, він, змішуючись з аморфним K_2SiF_6 , полегшує його кристалізування.

Додавши спирту, чашку з вмістом залишають години на півтори (щоб осів калій-флюосиліцид) і тільки час від часу перемішують.

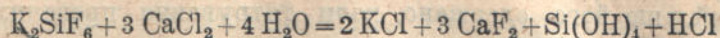
Тоді осад підять на парафінову лійку, вправлену в ерленмаєрівську колбу з відвідною трубкою, а до неї прилучають водоструминний смок, що його пускають повільно. Вода парафіну не змочує і через те без відсування підження відбувається надто повільно. Якщо смоктун забиратиме краплі відсідку з шийки лійки, то підження відбувається нормально. Промивають 50%-им спиртом². Під час промивання калій-хлорид поволі розчиняється і на цидилі залишається тільки небагато слизуватого осаду калій-флюосиліциду. Промивають, поки зникне кисла реакція відсідку; звичайно для цього досить буває промити разів із 5—6.

Не зважаючи на старанне змивання, все таки на стінках чашки, що в ній провадили осаджування, звичайно залишаються зернятка осаду. Тим то по промиванні чашку споліскують гарячою водою, зливаючи потім воду в конічну колбу місткістю 25 куб. см. У цю ж таки колбу кидають промитий осад разом з відсідком, роздирають цидило скляною паличкою і доливають щось з 20 куб. см 4-норм. розчину кальцій-хлориду. Загальний об'єм течива при цьому має бути щось із 100 куб. см. Колбу нагрівають на водяному огрівнику і, додавши 1—2 краплі метилоранжу, титрують 0,5-норм. їдким натрієм, поки барва метилоранжу

¹ Зважують, звичайно, з точністю до четвертого знака.

² Спирт з промивних вод можна перегнати, додавши їдкого натрію чи калію (щоб неутралізувати HF) і таким чином одержати промивне течиво.

перейде з червоної в жовту. Це тільки приблизний показник. Річ у тому, що кальцій-хлорид, реагуючи з калій-флюосиліцидом, вив'язує кислоту:



Але кислоту цю так адсорбують осади CaF_2 та Si(OH)_4 , що вона з метилоранжем не титрується до кінця.

Щоб відтитрувати геть усю кислоту, колбу з розчином підігривають ще раз на водяному огрівнику і потім додають 2—4 краплі нейтральроту, що від нього розчин забарвлюється знов на червоне. Тоді обережно (краплями) дотитровують ідким натрієм. Кінець титрування можна визначати з одної з двох прикмет.

1. З коагуляції осаду. Під час титрування з метилоранжем розчин лишається каламутний, але осади CaF_2 та Si(OH)_4 не виділяються. Якщо далі додавати краплями ідкий натрій, то починає помалу випадати осад, але він лишається каламутний. Додаючи ідкого натрію, розчин шпоразу старанно перемішують і залишають стояти, поки припиниться обертний рух течива, і тоді спостерігають течиво над осадом, що випадає. Якщо додати трохи ідкого натрію, настає, нарешті, такий момент, коли в колбі осідає виразний осад, а над ним — прозоре течиво, що зовсім не має опалуватого вигляду. Цей момент, що його дуже легко можна помітити (у межах 1—2 крапель NaOH), і може бути за ознаку того, що титрування скінчилося.

2. Із зміни барви нейтральроту. Нейтральрот дає цілу низку перехідних барв. Насамперед колір з червоного переходить у жовтогарячий, що далі, якщо доливати ідкого натрію, помалу змінюється на жовтий. Зважаючи на те, що перехід від жовтогарячого до жовтого кольору взагалі важко помітити, титрувати в даному випадку доводиться, порівнюючи з барвою виразно перетитрованого розчину (цебо „із свідком“). Момент остаточного пожовтіння й може бути за ознаку кінця титрування.

Взагалі кажучи, обидві зазначені ознаки дають мало не однакові покази і тільки зрідка покази нейтральроту чимало запізняються (на 0,3—0,2 куб. см); у цьому випадку за певніші треба вважати покази з коагуляції осаду.

Ще раз треба нагадати, що й у цьому, і в другому випадку титрований розчин має бути гарячий (нагрітий на водяному огрівнику).

З витраченої кількості ідкого натрію, перше ніж обчислювати, треба відняти кількість його, витрачену на „сліпу спробу“.

Сліпу спробу ставлять окремо і мають на увазі визначити кількість SiO_2 , що є в калій-флюориді, якого вжито, щоб розкласти скло.

Як ставити сліпу спробу

У платинову чашку відважують 8 г калій-флюориду і додають 15 куб. см 10%-го розчину калій-хлориду та 2 куб. см концентрованої хлоридної кислоти. Перемішавши та розчинивши калій-флюорид, до розчину додають 15 куб. см спирту і все лишають годин на 4—5, поки осіде калій-флюосиліцид. Тоді цідять на парафінову лійку, вживаючи злегка пущеного смоку, і промивають 50%-им спиртом. Чашку, що в ній провадилося осаджування, споліскують гарячою водою в конічну колбу, туди ж таки кидають осад разом з цідилом. Цідило роздирають скляною паличкою, до розчину додають щось із 10 куб. см 4-норм. CaCl_2 і нагрівши на водяному огрівнику, титрують тим самим 0,5 норм. ідким натрієм у присутності нейтральроту. Титрування за коагуляцією тут застосувати не можна, осад бо CaF_2 та Si(OH)_4 утворюється мало (через те, що мало є K_2SiF_6),

більшу ж частину розчину забирає підило та його волокна, через те момент осаджування дуже важко помітити. Тим то за наслідок сліпої спроби вважають той, що його одержано, коли титрування провадилося, поки нейтральрот цілком пожовтіє.

Одержані наслідки перераховують на 4 г калій-флюориду (цебо просто поділяють навпіл, для сліпої бо спроби брали 8 г калій-флюориду) і цю кількість їдкого натрію віднімають щоразу від даних, що їх одержано, титруючи скло.

Обчислюючи відсотковий вміст SiO_2 , за грам-еквівалент SiO_2 вважають молекулярну вагу, поділену на чотири.

Приклад на обчислювання. 1) Сліпа спроба — визначення SiO_2 в KF — 8 г калій-флюориду, 15 куб. см 10%-го калій-хлориду, 2 куб. см хлоридної кислоти, 15 куб. см спирту. Стояння 5 годин, титрування та промивання 50%-им спиртом. Перенесено в конічну колбу, додано 10 куб. см 4-норм. кальцій-хлориду. Нагріто на водяному огрівнику, додано нейтральроту. На титрування, поки пожовтіє нейтральрот, витрачено 0,36 куб. см їдкого натрію. Значить 4 г калій-флюориду відповідають 0,8 куб. см їдкого натрію.

2) Визначення SiO_2 в склі. Відсіпку скла беруть таку, щоб вміст SiO_2 в ньому дорівнював 25 куб. см 0,5N розчину. Через те, що $E_{\text{SiO}_2} = \frac{M}{4} = 15,015$, то, щоб мати 25 куб. см 0,5N розчину, треба відважити $\frac{15}{2} \cdot 40 = 0,1875$ г, вважаючи, що вміст SiO_2 в склі дорівнює 100%. Але через те, що в склі вміст SiO_2 дорівнює щось із 70%, то величина відсіпки дорівнюватиме щось із $0,1875 \cdot \frac{100}{70} = 0,268$ г. На ділі виявилось, що відсіпка дорівнювала 0,2514 г.

У платиновій чашці відважено 4 г калій-флюориду і туди ж таки перенесено відсіпку скла. Додано 10 куб. см води та 5 куб. см концентрованої хлоридної кислоти. Залишено стяти на 15 хвилини. Під час стояння перемішувано час від часу. Додано 10 куб. см спирту. Стояння протягом півтори години. Підження, промивання 50%-им спиртом. Перенесено в конічну колбу, додано 20 куб. см 4-норм. розчину кальцій-хлориду, нагрітого на водяному огрівнику, додано 2 краплі метилоранжу і відтитровано (наближено) їдким натрієм, поки пожовтіє (при цьому витрачено щось із 24 куб. см їдкого натрію). Колбу з розчином підігріто знову на водяному огрівнику, додано нейтральроту — і далі титровано їдким натрієм краплями, щоразу чекаючи, поки течиво устійється, тим часом порівнювано барву з таким самим, але перетитрованим на 2—3 куб. см зразком. Витрачено їдкого натрію:

а) поки розчин над осадом геть зовсім проясниться: 24,83 куб. см;

б) поки розчин геть зовсім пожовтіє, маємо:

Віднімаючи сліпу спробу: 0,18 куб. см маємо

$$A = 24,83 - 0,18 = 24,65 \text{ куб. см,}$$

$$B = 24,87 - 0,18 = 24,69 \text{ куб. см}$$

Обчислюють за формулою $C = 100 \cdot K \cdot \frac{E}{P \cdot m}$

Через те, що скла відважено стільки, щоб кількість SiO_2 в ньому відповідала 25 куб. см 0,5N розчину, а сучинник нормальности NaOH у нашому випадку дорівнює 0,5061, то

$$K_{\text{SiO}_2} = \frac{K_{\text{NaOH}} \cdot A_{\text{NaOH}}}{25} = \frac{0,50601 \cdot 24,62}{25}$$

Звідси, беручи до уваги, що $E_{\text{SiO}_2} = \frac{M}{4} = 15,015$; $m = 1000 : 25 = 40$; $p = 0,2514$, матимемо

$$C_{\text{SiO}_2} = 100 \cdot K_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{E}{p \cdot m} = \frac{100 \cdot 0,5061 \cdot 24,65}{25} \cdot \frac{15,015}{40 \cdot 0,2514} = \frac{0,5061 \cdot 24,65 \cdot 15,015}{10 \cdot 0,2514} = 74,49\%$$

Кінець-кінцем, поробивши відповідні скорочення, визначати відсотковий вміст у склі можна за формулою:

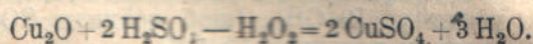
$$C_{\text{SiO}_2} = \frac{(K_{\text{NaOH}}) (\text{куб. см NaOH}) (E_{\text{SiO}_2})}{10 (\text{відсіпка})}$$

Наведене вище обчислення зроблено для титрування за коагуляцією. Для титрування за нейтральротом, вставивши в формулу 24,69 замість 24,65, матимемо $C = 76,64\%$.

Вагова аналіза того самого скла показала, що $C_{SiO_2} = 74,37\%$.

Визначення глюкози за Гаджієвим¹

Беруть 30 куб. см Ф. I² та 30 куб. см Ф. II³, додають 60 куб. см води, нагрівають протягом 4—5 хвилин, поки закипить; доливають до нагрітого до кипіння розчину 25 куб. см досліджуваного розчину глюкози (розчин цукру має бути не міцніший за 1%-ий, для того заздалегідь його грубо визначають). Далі кип'ять точно 2 хвилини, охолоджують, додають 100 куб. см прокип'яченої та охолодженої води і мідь I-оксид (Cu_2O), що випав, підять, відсисаючи через Сокслетову лійку, наповнену азбестом. Здобутий мідь I-оксид розчиняють у суміші⁴, що складається з 0,5N H_2SO_4 та 0,25N H_2O_2 ⁵. Реакція відбувається за рівнянням:



Титр мішанини ($H_2SO_4 + H_2O_2$) треба визначати заздалегідь за натрій-бікарбонатом з метилоранжем.

Потім відтитровують зайвину суміші бікарбонатом. Витрачену кількість куб. см бікарбонату множать на 1,020 куб. см, бо 1 куб. см $NaHCO_3 = 1,020$ куб. см суміші ($H_2SO_4 + H_2O_2$); віднімаючи цю кількість від загальної кількості вжитої на розчинення осаду суміші, одержують число куб. см суміші, що їх було витрачено, щоб розчинити осад мідь I-оксиду; це число множать на 0,015378, бо 1 куб. см суміші ($H_2SO_4 + H_2O_2$) відповідає 0,015378 г міді, і одержують кількість металічної міді в осаді мідь I-оксиду. Далі з Аллінових таблиць металічну мідь перераховують на глюкозу.

Таблицю подано при манганометричній методі. Щоб охарактеризувати методу, наводжу таблицю, запозичену з праць Гаджієва.

Концентрація розчину в %	Кількість мішанини $H_2O_2 + H_2SO_4$ 0,25n 0,5n в куб. см	Cu у г	Цукру в 25 куб. см у г	Цукру в 100 куб. см		Чистого цукру в %	$NaHCO_3$, щоб відтитрувати зайвину H_2SO_4
				Знайдено	Вжито		
0,1	5	0,0514	0,0266	0,1063	0,1120	94,89	1,625
0,1	10	0,0511	0,0264	0,1058	0,1120	94,47	6,550
0,3	12	0,1575	0,0803	0,3212	0,3399	94,51	1,725
0,3	17	0,1579	0,0806	0,3224	0,3399	94,87	6,600
0,7	25	0,3475	0,1829	0,7317	0,7771	94,16	2,350
0,9	31	0,4392	0,2358	0,9433	1,0004	94,29	2,400
0,9	35	0,4393	0,2358	0,9433	1,0004	94,29	6,300

¹ Hadjief, Zeit. f. Unters. d. Lebensmittel. Докладно див. працю С. Т. Орловського, Методы количественного определения глюкозы, „Научные записки по сахарной промышленности“, VIII (1929), 275.

² 34,63 гр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на 500 куб. см води.

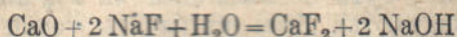
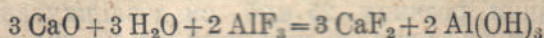
³ 173 г сеньетової соли та 125 г KOH на 500 куб см води.

⁴ Суміш доливають з бюрети.

⁵ Щось із 0,5%-ий.

Визначення лужних металів у силікатах (вапнякова метода)¹

Відсипку добре розтертого силікату 0,5 г переносять у платинову миску, заливають водою, додають 5 куб. см фторидної кислоти і випаровують до сухого, час від часу перемішуючи платиновим шпательом. До сухого лишку додають 24 куб. см гарячої води і 0,7—0,8 г кальцій-оксиду. Закривають годинниковим склом і нагрівають на водяному огрівнику не менше як 40 хвилин. Час від часу перемішують і доливають воду, якщо вона випаровується: При цьому відбувається реакція за рівнянням:



Кальцій-флюорид, порівнюючи з іншими флюоридами, найменше розчинний, а тому всі інші флюориди, реагуючи з CaO, дають гідроксиди і кальцій-флюорид.

Після того, як CaO прореагував з флюоридами, додають ще 8—10 крапель насиченого розчину Ba(OH)₂ (щоб осадити SO₄-йон), переціджують і промивають гарячим розчином Ca(OH)₂.

До відцідку додають приблизно 3 куб. см насиченого розчину амоній-карбонату, при чому Ca(OH)₂ осаджується як CaCO₃. Випаровують до сухого, сухий лишок обробляють гарячою водою і підять у порцелянову мисочку. На цідилі залишається — CaCO₃ (викидають), а у відцідку — карбонати лужних металів, що їх титрують 0,1-норм. хлоридною кислотою.

Ця метода найшвидша й проста, але за нею можна визначати тільки лужні метали, інші складові частини треба визначати з окремої відсипки.

Найвідповідальніший момент роботи за цією метою — це достатній час оброблення флюоридів розчином кальцій-оксиду. Якщо оброблювати менше, ніж 30 хв., реакція не доходить до кінця і наслідки одержуємо зменшені.

Щоб спростити розрахунок кількості CaO, можна припустити, що всі флюориди складаються тільки з алюміній-флюориду.

Приклад розрахунку. Відсипка силікату (скло): 0,5011 г. На титрування лужних карбонатів (Na₂CO₃) витрачено 18,28 куб. см.

$$K_{\text{HCl}} = 0,1105.$$

Розраховують на Na₂O: $E_{\text{Na}_2\text{O}} = 31,00$.

За загальними формулами:

$$K_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{K_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{Na}_2\text{O}}}; C_{\text{Na}_2\text{O}} = 100 \cdot K_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot \frac{E_{\text{Na}_2\text{O}}}{p \cdot m} = 100 \cdot K_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot \frac{E_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{O}}}{p \cdot 1000} = 100 \cdot \frac{K_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{Na}_2\text{O}}}{p \cdot 1000}$$

Підставляючи числові дані, маємо:

$$C_{\text{Na}_2\text{O}} = 100 \cdot \frac{0,1105 \cdot 18,28 \cdot 31,00}{0,5011 \cdot 1000} = 12,49$$

Вагова аналіза дає 12,59% Na₂O.

Дослідження енергії індикаторів, кислот та лугів

Розв'язуючи всі питання, що становлять зміст методи насичення, ми виходили з двох цілком певних індикаторів — жовтогогарячого метилового та фенолфталеїну. Їхні важливіші властивості, відношення до кислот та лугів нам добре відомі, і ми можемо правильно вибрати один з них

¹ Розробив аспірант А. К. Бабко.

у тих чи тих випадках. Крім того, про жовтогарячий метиловий та фенольфталеїн ми знаємо, що здебільшого вони задовольняють вимоги хемічної аналізи. Але, крім них, є дуже багато інших індикаторів; велика частина їх чимало різниться від тих, що ми вивчали. Навіть найближчі до жовтогарячого метилового та фенольфталеїну індикатори своїми основними властивостями все таки різняться від них. Майже всі індикатори різняться від жовтогарячого метилового та фенольфталеїну своєю барвою в кислому та лужному середовищах. Тим то той аналітик, що починає працювати, зазнає труднощів, переходячи до якогонебудь невідомого індикатора. Ці труднощі не можна подолати, не знаючи характеристики нового індикатора, цебто його міри дисоціації, його відношення до відомих уже індикаторів. Якщо властивості жовтогарячого метилового та фенольфталеїну, а також те, як і коли їх застосовувати, уже добре знає аналітик, то йдучи за теорією індикаторів, легко встановити відношення кожного невідомого індикатора до вже вивчених. Після цього легко визначити можливість застосування невідомого індикатора в усіх типах завдань.

Пояснімо сказане на прикладі. Припустімо, що ми маємо якийнебудь індикатор, і треба визначити його силу, цебто треба визначити, чи належить він до категорії енергійних індикаторів, як от жовтогарячий метиловий, чи він стоїть ближче до фенольфталеїну. Хід визначення буде ось який. Ми титруємо луг кислотою перше з жовтогарячим метиловим та фенольфталеїном, а потім з невідомим індикатором. На підставі здобутих наслідків робимо висновки за енергію невідомого індикатора. Тут ми не повинні забувати, що індивідуальний характер індикатора можна визначити, тільки титруючи два компоненти неоднакової сили, цебто енергійну кислоту та малоенергійний луг або малоенергійну кислоту та енергійний луг. Щоб титрувати енергійні кислоти та луги, придатні всі індикатори. Керуючись усім сказаним, ми беремо, щоб розв'язати наше питання, HCl та AmOH , з другого боку — NaOH та винну кислоту.

Протитруємо AmOH хлоридною кислотою з жовтогарячим метиловим (бо фенольфталеїн, щоб титрувати амоніак, непридатний). Припустімо, що на 25 куб. см AmOH витрачають пересічно 26,10 куб. см HCl , цебто 1 куб. см HCl насичує $\frac{25,00}{26,10} = 0,958$ куб. см AmOH . Повторимо цю опера-

цію з невідомим індикатором. Виявляється, що в цьому разі на 25 куб. см AmOH треба витратити 26,20 куб. HCl , цебто 1 куб. см HCl насичує 0,954 куб. см AmOH . Не роблячи тим часом остаточного висновку, ми вже можемо припустити, що невідомий індикатор наближається своєю енергією до жовтогарячого метилового.

Тепер протитруємо NaOH винною кислотою з фенольфталеїном, розуміється, коли NaOH кипить, якщо він має в собі домішку соди. Припустімо, що на 25 куб. см NaOH треба витратити винної кислоти 24 куб. см, цебто 1 куб. см NaOH насичує $\frac{24}{25} = 0,96$ куб. см винної кислоти, а з не-

відомим індикатором на 25 куб. см NaOH треба витратити 30 куб. см винної кислоти, цебто 1 куб. см NaOH насичує 1,20 куб. см винної кислоти. Чим енергійніший індикатор, тим більше треба витратити малоенергійної кислоти на ту саму кількість лугу (див. стор. 74, увага). Зайвина 0,24 куб. см винної кислоти на 1 куб. см NaOH стверджує зроблене вище припущення, що досліджуваний індикатор енергійний. Перше титрування показує, що він близький до жовтогарячого метилового, навіть трохи енергійніший за нього (див. стор. 74, увага).

Візьмімо другий випадок. Припустімо, що на 25 куб. см AmOH з невідомим індикатором треба витратити 25 куб. см HCl , цебто 1 куб. см

HCl насичує 1,25 куб. см AmOH , цебто далеко більшу кількість, аніж з жовтогарячим метиловим. Чим більше треба витратити малоенергійної основи на ту саму кількість кислоти, тим менше енергійний індикатор (див. стор. 76, увага). Виходить, досліджуваний індикатор менше енергійний, ніж жовтогарячий метиловий. Припустімо тепер, що на 25 куб. см NaOH з тим самим індикатором треба витратити 24,25 куб. см винної кислоти, цебто майже стільки, скільки і з фенольфталеїном. Ясно, що досліджуваний індикатор своєю енергією наближається до фенольфталеїну, і його можна вживати тоді саме, що й фенольфталеїн.

Розберемо тепер третій випадок. На 25 куб. см AmOH з невідомим індикатором треба витратити 25 куб. см AmOH , цебто 1 куб. см HCl насичує 1 куб. см AmOH ; з другого боку — на 25 куб. см NaOH треба витратити 26,0 куб. см винної кислоти, цебто 1 куб. см NaOH насичує 1,04 куб. см винної кислоти. Висновок треба зробити такий: досліджуваний індикатор не такий енергійний, як жовтогарячий метиловий, але разом із тим енергійніший від фенольфталеїну, цебто він належить до проміжної групи індикаторів. Розуміється, що, титруючи малоенергійні основи або енергійні кислоти, цебто розв'язуючи завдання другого й третього типу, не можна брати індикаторів цього роду. Індикаторів проміжної групи можна брати тільки під час комбінації енергійних кислот і енергійних основ. А краще в аналітичній роботі їх зовсім не брати.

Щоб визначити енергію індикаторів, практично роблять так. Готують дві парі приблизно децинормальних розчинів HCl та амоніяку, з одного боку, NaOH та винної кислоти — з другого. Потім, не визначаючи точно титру робітних розчинів, титрують AmOH хлоридною кислотою з жовтогарячим метиловим, NaOH винною кислотою з фенольфталеїном з тим, щоб встановити, скільки куб. см кислоти треба витратити на певний об'єм основи. Далі визначають, яку барву має досліджуваний індикатор у кислому та лужному середовищі. Корисно дослідити, що робиться з індикатором, як його розводнити. Деякі індикатори, так само як і жовтогарячий метиловий, коли їх розводнити, міняють свою барву, бо міняється стан їхньої рівноваги. Це може вказувати іноді на те, що індикатор належить до таких, що енергійно дисоціюють.

Перше, ніж почати титрувати, конче треба зробити сліпу спробу; вона покаже, скільки куб. см кислоти або лугу треба витратити, щоб індикатор змінив стан своєї рівноваги. Роблячи сліпу спробу, можна мати цінні спостереження щодо чутливості індикатора, різкості переходу одного кольору в інший тощо. Кількість додаваного індикатора та поряток титрування визначають на підставі загальних вказівок, поданих у §§ 23 і 24.

Потім беруться титрувати AmOH хлоридною кислотою та NaOH винною кислотою. Цифрові дані, здобуті, коли є в розчині досліджуваний індикатор, порівнюють із добутими тоді, коли в розчині були жовтогарячий метиловий та фенольфталеїн, і роблять висновки за невідомий індикатор, як це радили ми робити на початку цього параграфу.

Досліджуючи енергію індикатора, ми виходили з цілком певного характеру кислот та лугів. Можна, навпаки, беручи відомого індикатора, визначити характер кислоти або лугу.

Тут може бути два випадки: 1) дано кислоту, 2) дано основу.

1 випадок. Дано кислоту, треба визначити її енергію. Щоб розв'язати це завдання, титруємо NaOH даною кислотою з жовтогарячим метиловим, потім з фенольфталеїном. Концентрацію кислоти треба підібрати таку, щоб 1 куб. см її відповідав приблизно 1 куб. см NaOH . Припустімо, що на 25 куб. см NaOH треба витратити 21,00 куб. см досліджуваної кислоти з жовтогарячим метиловим та 21,05 куб. см з фенольфталеїном

(кип'ятити, якщо треба). Якщо кислоту однаково добре титрувати з енергійним і малоенергійним індикатором, то ми робимо висновок, що кислота належить до таких, що енергійно дисоціюють. Припустимо тепер, що на 25 куб. см NaOH треба витратити 26 куб. см з жовтогарячим метиловим і 24,50 куб. см з фенолфталеїном. Виходить, що досліджувана кислота належить до таких, що дисоціюють з малою енергією, бо з енергійним індикатором кислоти треба витратити більше ніж з малоенергійним. Може статися, що з жовтогарячим метиловим треба витратити досліджуваної кислоти вдвоє більше, ніж з фенолфталеїном¹. Це доводитиме, те, що досліджувана кислота багатоосновна, що в неї перша основність енергійно кислотного характеру, а друга — відповідає малоенергійним кислотам.

Тим то з жовтогарячим метиловим треба титрувати одну (першу) основність, з фенолфталеїном — дві. Виходить, що з жовтогарячим метиловим кожний куб. см кислоти неутралізуватиме вдвоє меншу кількість, ніж з фенолфталеїном, через що витрачено її буде вдвоє більше.

2 випадок. Дано основу, треба визначити її енергію. Щоб розв'язати це завдання, титруємо дану основу хлоридною кислотою з жовтогарячим метиловим, потім з фенолфталеїном. Якщо з обома індикаторами на ту саму кількість кислоти будемо витрачати однакові кількості основи, то це доводитиме, що досліджувана основа належить до тих основ, що енергійно дисоціюють.

Тепер припустимо, що на 25 куб. см HCl треба витратити 24 куб. см основи з жовтогарячим метиловим і 26 куб. см з фенолфталеїном. Звідси ми робимо висновок, що досліджувана основа належить до тих, що дисоціюють з малою енергією.

Розділ VII

Методи, основані на процесах оксидації та редукції

(Йодометрія та перманганометрія)

§ 36. Теорія оксидційних процесів²

Перше, ніж братися описувати об'ємноаналітичні визначення, основані на процесах оксидації та редукції, вважаємо за потрібне, бодай коротко, викласти теорію оксидційних процесів. На деякі з них нам доведеться згодом натрапляти.

Теорія оксидційних процесів ставить собі завдання з'ясувати механізм оксидційних процесів, намагається встановити проміжні фази, якщо вони є, що через них послідовно проходить оксидційний процес. Можливо, є проміжні форми, що існують тільки одну мить і знов розпадаються; вони дуже недовго тривають, тим то їх не можна дослідити в грубій спробі.

¹ Якщо титрують від кислоти до лугу, то, навпаки, NaOH треба витратити вдвоє менше з жовтогарячим метиловим, аніж з фенолфталеїном. Див. титрування H_2PO_4 .

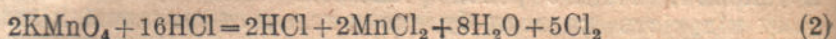
² Skrabal.—Zeit. f. anal. Ch.—XLII, 359 (1903); Manchot.—Annal. d. Ch. u. Pharm. 325, 93 (1902); Manchot und Wilhelms.—(B. B.) 31 (II), 2479 (1901); Manchot und Herzog —Zeit. f. anorg. Ch. XXVII, 397 (1901); Manchot und Wilhelms.—Anal. d. Ch. u. Pharm. 325, 105 (1902); Manchot.—Zeit. f. anorg. Ch.—XXVII, 420 (1901); Skrabal.—Die inducirten Reactionen, ihre Geschichte und Theorie.—Sammlung B. XIII. 1908; Н. Шиллов, О сопряженных реакциях окисления, Москва, 1905.

Можливість таких форм відчувалася вже давно. Було виявлено, що емпіричні рівняння, якими позначаємо оксидаційні процеси, часто не відповідають дійсності. Досить найменше змінити умови спроби або додати до сумішки, що реагує, речовину, нібито цілком індиферентну до оксидатора, і процес відбувається далі зовсім в іншому напрямі.

Щоб з самого початку зосередити увагу на чомунебудь певному, візьмімо відоме рівняння оксидації соли тривалентного заліза перманганатом:



Це рівняння запропонував Маргеріт 1846 року, щоб визначити соли тривалентного заліза. 1861 року Левенталь та Ленсен показали, що коли є в розчині HCl , то перманганату треба витратити більше, ніж того вимагає теорія, і тоді вив'язується хлор. Можна було зробити такий висновок, що KMnO_4 реагує з HCl за рівнянням:



Проте, спеціально поставлені досліди показали, що розводнений розчин KMnO_4 не реагує помітно з розводненою HCl в межах часу, потрібного на титрування. А якщо ми обидві системі (1 і 2) злучимо до купи, тобто, якщо одночасно з другою реакцією відбуватиметься перша, то хлор вив'язуватиметься цілком помітно. За Кеслером реакція $\text{HCl} + \text{KMnO}_4$ „індукується“ за допомогою реакції $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4$. Чим це пояснити?

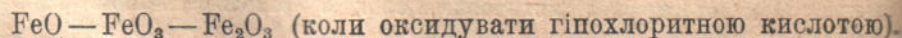
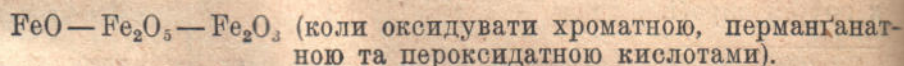
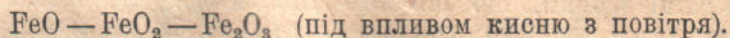
Очевидно, тут виступають на сцену якісь нові агенти, що їх не можна безпосередньо спостерегти, але вони впливають на напрям оксидаційного процесу.

Який же хемічний *habitus* цих агентів, який їх стан з того моменту, як вони виникли, до моменту їхнього цілковитого розпаду?

Найзадовільніші відповіді на ці запитання ми знайдемо в теорії „первинних оксидів“ Маншо та Вільгельмса, її можна формулювати так: При всіх оксидаційних процесах утворюється первинний оксид, що має властивості пероксидату, хоч він, цей пероксидат, і не ідентичний до звичайних пероксидатів.

За яскраву характеристику первинних оксидів може бути їхня різко виявлена оксидаційна здатність: цією здатністю вони стоять вище від оксидаторів, що їхнім коштом вони утворилися.

Хемічний склад первинного оксиду, дальша доля та його розпад — неоднакові в різних випадках. Для деяких речовин склад і розпад первинного оксиду вже встановлено досить певно. Приміром, за Маншо, утворення та розпад первинного залізо-II-оксиду можна позначити так:

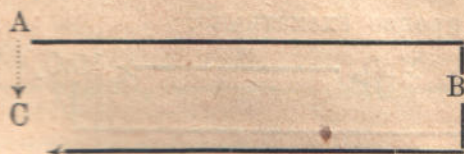


Маншо показує тільки емпіричний склад первинних оксидів, не даючи їхньої структурної формули.

Дуже рідко буває, що первинний оксид має таку стійку форму, що її можна ізолювати, а найчастіше він переходить у нижчий, найстійкіший за даних умов ступінь оксидації, вив'язуючи кисень.

Коли є при цьому речовина, що оксидується, так званий акцептор¹, то вона вбирає кисень. А коли речовина, що дає початок первинному оксидові, сама дуже легко оксидується, то й вона може сприймати кисень. Тоді ми маємо автакцептора. А коли акцептора та автакцептора нема, то кисень вив'язується. У нашому випадку кисень впливає на HCl; отже, перша реакція впливає каталітично на другу, пришвидшуючи її. Кількість кисню, що його віддає первинний оксид, залежить від його оксидативної місткості, від неоднакової стійкості акцептора та від інших умов. Але хоч які були б різноманітні випадки розпаду первинного оксиду, ми завжди можемо звести їх до чотирьох граничних випадків.

Справді, кожний процес оксидативі ми можемо виобразити такою схемою:



Початковий ступінь речовини (A) дає первинний оксид (B); він зразу ж розпадається, вив'язуючи кисень, і дає кінцевий ступінь (C). Як ось:



Точкованням позначена стрілка вказує той звичайний перехід нижчого ступеня оксидативі до вищого, що його ми спостерігаємо на ділі. По суті цей перехід є процес сумарний, бо складається з двох окремих фаз:



Кінець-кінцем, залізо II-оксид переходить у залізо III-оксид.

Ламана лінія вказує на той оксидативний процес з утворенням проміжного первинного оксиду, що дійсно відбувається, але його ми не можемо спостерігати у звичайній спробі, бо проміжні оксиди² дуже нестійкі.

Теоретично можливі тільки 4 кінцеві ступені оксидативі, цебто можливі такі чотири комбінації:



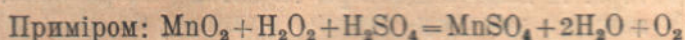
1. Кінцевий ступінь (C₄) тотожний з первинним оксидом (C₄=B). Випадок цей дуже рідко трапляється, та не такий він важливий; констатовано його для деяких органічних сполук.

2. Кінцевий ступінь (C) нижчий не тільки від первинного оксиду, але й від початкового ступеня. Сюди належать випадки, коли оксидатори

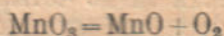
¹ Оксидатор, що під його впливом утворюється первинний оксид, зветься актором; речовина, що дає початок первинному оксидові—індуктором; речовина, що на неї впливає первинний оксид—акцептором. У нашому випадку KMnO₄ є актор, FeSO₄—індуктор, HCl—акцептор. Коли нема HCl, речовина, що дає початок первинному оксидові (FeSO₄) і що зветься автакцептором, вбирає кисень первинного оксиду.

² Проміжні оксиди визначають спеціальними аналітичними способами; за них тут, через брак місця, ми не можемо говорити. Тих, хто цікавиться цим, відсилаємо до Маншових праць.

відновлюють, як ось так зване відновлення металевих пероксидатів у нижчі оксиди пероксидатною кислотою, коли в розчині є яка інша кислота.



За Маншо оксидатійний процес у даному разі відбувається, даючи первинний оксид:



Виобразимо цей процес схематично:



Як видно, кінцевий ступінь оксидатії (MnO) нижчий не тільки від первинного оксиду, але й від початкового ступеня.

У даному разі акцептора та автакцептора нема, і кисень вив'язується газом, а первинний оксид переходить у настійкіший за даних умов ступінь оксидатії, MnO.

Тут до речі буде сказати кілька слів про вплив H_2O_2 на MnO_2 .

У такому разі звичайно беруть, що H_2O_2 відновлює MnO_2 . Від кожного компонента відщеплюються по одному атомові кисню, що потім сполучаються в молекулу. Але, так уявляючи собі справу, ми не матимемо зовсім вказівок, який саме буде механізм оксидатійного процесу. Посилатися на контактний вплив — це, виходить, не розв'язувати, а ускладняти й затемнювати питання.

Тим часом, за Маншовою теорією, H_2O_2 оксидує MnO_2 до MnO_3 ; первинний оксид, що постає при цьому, як нестійкий за даних умов, розпадається на MnO та кисень. У загальному розумінні Маншо формулює цей окремий випадок так: „Пероксидатна кислота є зовсім не редутор, а тільки оксидатор“¹.

Отже, завдяки Маншовій теорії, цей окремий випадок узагальнюється й перестав займати ізольоване місце.

3. Кінцевий ступінь тотожній з початковим ($\text{C}_2 = \text{A}$).

Сюди належать каталітичні пришвидшення першого порядку багатьох процесів оксидатії².

Розберемо кілька прикладів:

1. $\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}_2$ пришвидшується через Fe'''
2. $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ „ „ Pt
3. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4$ „ „ Mn''

Каталізатор (Fe''' , Pt) дає з оксидатором первинний оксид, що розпадається на кисень і на первинну каталітичну речовину (1,2). Первинний

¹ „Das Wasserstoffsperoxyd ist kein Reduktionsmittel, sondern nur Oxydationsmittel“ (Liebig's Annal, 325, 93).

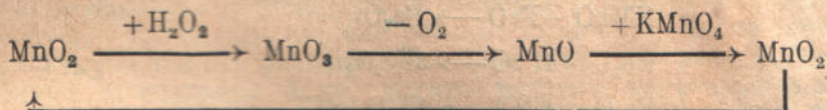
² До каталізаторів першого порядку Skrabal залічує справжні каталізатори, що становлять собою єдине тіло, що може впливати протягом невизначеного часу, не змінюючи свого хемічного характеру. Така платина, що може розкласти невизначену кількість H_2O_2 , не змінюючи хемічної індивідуальності. Каталізатор другого порядку є реакційна сумішка, що її вплив прикорочується, тільки то в ній настане стан рівноваги. Приміром, сумішка $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4$ впливатиме каталітично на реакцію $\text{HCl} + \text{KMnO}_4$ доти, доки вся сіль дво валентного заліза не перетвориться на сіль три валентного заліза.

оксид Fe_2O_3 оксидує енергійніше, ніж H_2O_2 , через що реакція відбувається швидше.

Щодо другої реакції, за Маншо, треба припустити утворення первинного оксиду, PtO_2 , та його дальший розпад на Pt та кисень. Якщо є акцептор, то він оксидується коштом кисню; коли акцептора нема, кисень вив'язується газом.

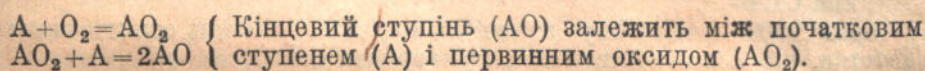
Розбираючи відношення між H_2O_2 і KMnO_4 , Маншо зауважує, що пероксидатна кислота не знебарвлює свіжого розчину KMnO_4 , тим часом, якщо додати до розчину найменше MnSO_4 , знебарвлювання починається швидко. Так само швидко знебарвлюється старий розчин KMnO_4 , де завжди є трохи манган IV-оксиду, що на нього вже впливає H_2O_2 .

Отже, Маншо все зводить до впливу H_2O_2 на MnO_2 , що можна виобразити такою схемою:



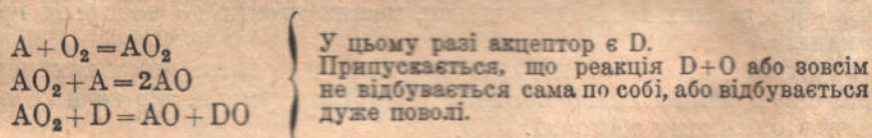
Як видно із схеми, ми маємо тут справу з циклічним процесом: MnO_2 редукується в MnO , а MnO , реагуючи з KMnO_4 , знов переходить у MnO_2 і т. д. У цьому разі MnO є каталізатор і через те тут має місце автокаталіза, коли каталітично впливає один із продуктів реакції (MnO).

4. Кінцевий ступінь може лежати між початковим ступенем і первинним оксидом ($\text{A}-\text{C}_3-\text{B}$). Припустимо, що початковий ступінь, оксидуючись, дає первинний оксид AO_2 : $\text{A} + \text{O}_2 = \text{AO}_2$. Послідовно оксидаційний процес, за Маншо, можна позначити так:

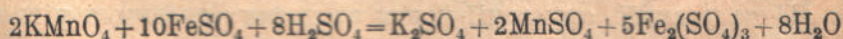


У даному разі припускається, що в системі нема інших речовин, що оксидуються, крім A , що й оксидуються коштом кисню первинного оксиду. Отже, A є автакцептор.

Може статися, що в системі є інша речовина, що оксидується (D), отже, реакція $\text{A} + \text{O}_2$ може індукувати реакцію $\text{D} + \text{O}$.

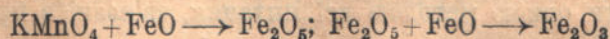


Тоді реакція $\text{A} + \text{O}_2$ індукує реакцію $\text{D} + \text{O}$.
Розберемо, як приклад, вищеподану реакцію:



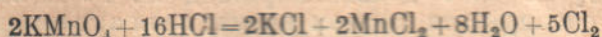
У даному разі речовина, що оксидується, є сіль двовалентного заліза, що й є початковий ступінь. Цей початковий ступінь під впливом KMnO_4 дає початок первинному оксидові, що розпадається на кисень і кінцевий ступінь — сіль тривалентного заліза, що лежить між початковим ступенем та первинним оксидом.

Кисень первинного оксиду впливає на сіль двовалентного заліза, переводячи її в сіль тривалентного заліза. Отже, механізм оксидаційного процесу в цій реакції схематично можна подати в такому вигляді:

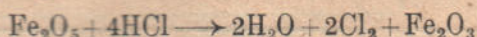
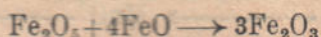
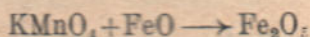


Сіль двовалентного заліза, даючи початок первинному оксидові, одночасно вбирає його кисень, тим то вона є автакцептор.

Припустімо, що одночасно з цією реакцією відбувається інша:



Сама собою ця реакція не відбувається з помітною швидкістю в межах часу, потрібного на титрування. А коли обидві реакції відбуваються одночасно, вив'язування хлору стає цілком вимірним. Це можна пояснити тим, що Fe_2O_3 , маючи властивості первинного оксиду, впливає на HCl енергійніше від KMnO_4 , що його коштом первинний оксид утворився. Отже, сумарний оксидаційний процес, що характеризує одночасне відбування обидвох реакцій, можна показати так:



Хлоридна кислота, що вбирає в себе кисень первинного оксиду, є проти нього акцептор.

Отже, в оксидаційних процесах, за Маншо, утворюються проміжні сполуки, первинні оксиди, що за них, на підставі поданих міркувань, можна висловити такі твердження:

1) Первинні оксиди є вищі кисневі сполуки, що мають характер пероксидатів.

2) Первинні оксиди дуже нестійкі, чим і пояснюється їхня надзвичайна оксидаційна енергія.

3) Через свою реакційну здатність первинні оксиди стоять вище від оксидаторів, що їхнім коштом вони утворилися.

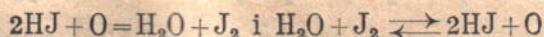
4) Утворення первинних оксидів спричиняється до хемічних процесів, що сами собою не відбуваються або відбуваються дуже й дуже поволі (явище хемічної індукції).

5) Склад первинних оксидів різний, залежно від характеру оксидаторів, що під їхнім впливом вони утворюються.

6) Розпад первинних оксидів, не зважаючи на всю різноманітність обставин, що за них він відбувається, можна звести до чотирьох граничних випадків.

За допомогою вказаних тверджень можна в деяких випадках передбачити напрям оксидаційного процесу й вибрати умови, що за них процес пішов би в бажаному напрямі.

У параграфі про клясифікацію метод об'ємної аналізи було сказано, що процеси оксидації та редукції можна розбивати на дві групи. До першої групи належать реакції редукції вищих кисневих сполук за допомогою HJ та реакції оксидації йодом за двома основними рівняннями:



Визначення, основані на цих рівняннях, становлять завдання йодометрії.

До другої групи належать реакції оксидації за допомогою K_2MnO_4 .

Визначення, основані на рівняннях редукції KMnO_4 , становлять завдання перманганатометрії.

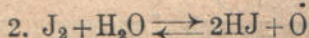
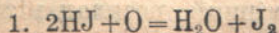
Існування двох різних метод розв'язання завдань, що входять до одної ділянки оксидаційних процесів, пояснюються практично тим, що не можна розв'язати одною метою всі питання, зв'язані з процесами оксидації та редукції.

Тим то за найближче завдання об'ємної аналізи є звести дві різні методи до одної, а саме йодометричної, як найточнішої.

§ 37. Йодометрія

Загальні відомості

Визначення йоду з крохмальним клейстром належить до найточніших метод об'ємної аналізи. Тим то зводити якнайбільше випадків об'ємноаналітичних визначень до йодометричного є вдячливе завдання в ділянці хемічної аналізи. Усі реакції, де бере участь йод, можна поділити на дві групи: до одної групи належать реакції, що під час їх маємо вив'язування йоду, до другої групи належать реакції вбирання йоду. Якщо ми визначимо якимнебудь відповідним титрованим розчином кількість йоду, вив'язаного або увібраного під час реакції, то тим самим ми визначимо й еквівалентну кількість речовини, що бере участь у реакції, де маємо вив'язування чи вбирання йоду. Багато речовин не реагують з йодом, цебто не вбирають йоду й не вив'язують його, реагуючи з йодними сполуками. Проте визначити й такі речовини, як буде показано нижче, за допомогою відповідних проміжних реакцій можна йодометричним способом. Звідсіля ціла низка так званих посередніх визначень йодометрії. Теоретично їх може бути дуже багато, а справді випадків йодометричних визначень, як безпосередніх, так і посередніх, дуже небагато. Причина — оборотність реакцій; наявність сторонніх впливів; дуже часто зайва складність методи; через усе це йодометричні визначення в таких випадках не такі цінні проти інших метод. Проте, хоч як багато є йодометричних реакцій, гаданих або таких, що їх можна здійснити на ділі, хоч скільки є різноманітних рівнянь, що за ними ці реакції відбуваються — усіх їх можна звести до двох основних схематичних рівнянь:



Ці дві схеми обіймають собою всі випадки йодометричних визначень. Тим то з них можна користати, складаючи рівняння й, навпаки, контролювати правильність зложених рівнянь, приводячи їх до двох схем.

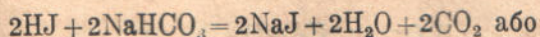
Уважно розглянувши основні схеми, ми можемо прийти до таких висновків:

1. В усіх реакціях, що відбуваються за другою схемою йодометричних рівнянь, йод оксидує коштом кисню з води. Отже, ми можемо використувати йод для того, щоб переводити нижчі кисневі сполуки у вищі; навіть сірку можна іноді оксидувати йодом у H_2SO_4 .

Приміром, AmCNS , взаємовпливаючи з йодом, переходить у AmCN і H_2SO_4 . Докладніше про це говоритемється нижче.

2. А з другої схеми видно, що оксидація йодом є рівноважна реакція; HJ , що утворюється під впливом кисню, вив'язує йод і повертає реакцію в зворотному напрямі. Отже, реакція оксидації йодом не може відбуватися кількісно до кінця, коли в розчині є HJ .

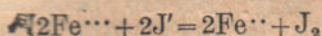
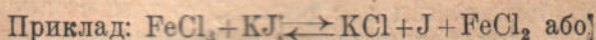
Очевидно, ми дійдемо цілковитої оксидації, коли видалимо HJ із сфери рівноваги. Дійти цього можна, додаючи натрійгідрокарбонату, що переводить HJ в нормальну сіль:



Коли в розчині є нормальна сіль, то вона нищить оборотність реакції, бо кисень, за першою схемою, вив'язує J тільки з HJ, а не з нормальної соли. Тим то, коли є в розчині натрійгідрокарбонат, то реакція оксидації йодом відбувається до кінця.

3. Порівнюючи 1 та 2 схеми, бачимо, що друга безпосередньо впливає з першої. Якщо в першій схемі праву частину рівняння перенесемо в ліву, то дістанемо другу схему. А другу схему можна здійснити завжди тоді, коли при наявності йоду є речовина, що її легко оксидувати; її йод і оксидує. Звідсіля робимо висновок: коли в реакціях, що відбуваються за першою схемою, вив'язуючи йод, у розчині є речовина, що легко оксидується, то реакції набувають тенденції відбуватися за другою схемою.

Це спричиняє оборотність і реакція відбувається не до кінця.



Як бачимо, реакція відбувається за першою схемою, цебто вив'язуючи йод; але наявність у правій частині рівняння соли двовалентного заліза разом із йодом скеровує реакцію назад. Щоб дійти цілковитої реакції, ми повинні видалити із сфери рівноваги один із продуктів, що спричинює оборотність реакції. А в тих випадках, де цього зробити не можна, кількісне визначення йодометричним способом стає неможливе.

4. З першої схеми видно, що для того, щоб її здійснити, конче треба, щоб у розчині був HJ, а не йодид. Але розчин HJ є нестійка сполука; це препарат, що досить рідко трапляється.

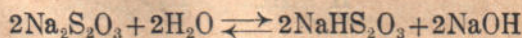
Тим то в усіх випадках, коли треба мати HJ, беруть сумішку KJ і мінеральної кислоти: обмінний розклад між KJ та кислотою дає HJ, як ось: $\text{KJ} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HJ} + \text{KCl}$.

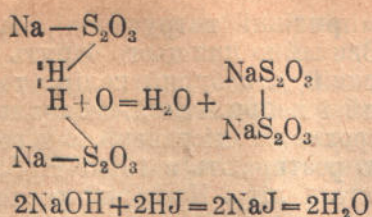
Цим пояснюється, чому до всіх йодометричних рівнянь завжди входять разом KJ і яканебудь кислота. Звідсіля робимо висновок: в усіх йодометричних реакціях, що відбуваються за першою схемою, ми повинні брати сумішку KJ та мінеральної кислоти, щоб здобути HJ. У деяких випадках кислота утворюється в проміжних процесах і через те до рівняння не входить.

Як ось: $\text{Cl}_2 + 2\text{KJ} = 2\text{KCl} + \text{J}_2$. Як буде показано нижче, кислота тут утворюється в проміжних реакціях, тим то вона до рівняння не входить.

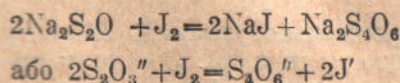
Усі ці міркування приводять нас до висновку, що в йодометрії можливі два типи завдань: з вив'язуванням і з вбиранням йоду.

Щоб визначити кількість йоду, що вив'язався під час реакції або залишився, після того, як якась його частина увібрана, конче треба мати титрований розчин. За такий титрований розчин може стати розчин будь-якої речовини, що реагує з йодом. Загально-вживана речовина, що її беруть, щоб визначити йод,—це тіосульфат— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; він дуже швидко й кількісно реагує з йодом, і до того однаково добре як у кислому, так і в нейтральному середовищі. Реакція тіосульфату з йодом відбувається з убиранням йоду, тим то вона, очевидно, є окремий випадок другої основної схеми йодометричних рівнянь. Послідовно її можна показати так:



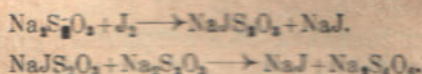


Склавши ліві та праві частини рівнянь і скоротивши однакові члени, матимемо такі рівняння:



Це* друге важливе рівняння, бо до нього сходять усі йодометричні визначення. Хоч ця реакція відбувається за другою схемою, проте ми повинні написати в її рівнянні знак рівності, бо в правій частині цього рівняння утворюється не HJ, а нормальна сіль, що вищить оборотність.

Кольтоф¹ так само, як і Рашіг² гадає, що реакція між йодом і тіосульфатом відбувається двома фазами:



Що саме так, це, на його думку, стверджує такий факт. Якщо до розведеного (0,01N або, краще, 0,001N) розчину йоду швидко додати недостатню кількість тіосульфату, а потім швидко додати крохмального розчину, то розчин стає злегка синій або навіть зовсім безбарвний². За кілька секунд розчин стає темносиній.

§ 38. Індикатори

Єдиний, але разом із тим дуже чутливий індикатор в йодометрії—це крохмаль. Він дає з йодом нестійку сполуку, що надає розчинові дуже інтенсивного синього кольору, а це й є причина високої чутливості йодометричних визначень.

Щоб виготувати крохмальний розчин, беруть щось із 0,5 г так званого розчинного крохмалю (Stärke löslich), добре розтирають у ступці, додавши туди трохи води, пересипають здобуту кашку в пробірку й, розводивши до трьох четвертин, енергійно збовтують до однотайної емульсії. Потім цю емульсію виливають невеликими порціями й перемішуючи скляною паличкою в острі (100 куб. см). Кип'ячать ще з хвилину, а потім крохмальний кляйстер переціджують крізь цідило, змочене гарячою водою. Цей кляйстер проходить крізь цідило дуже поволі, тим то його цідять через велику ліжку або через кілька маленьких, часто міняючи цідило. Можна залишити кляйстер спокійно стояти на ніч, поки не встоїться, і проціджувати прозоре течиво. Надто треба уникати грудочок, бо вони адсорбують (вбирають) йод, а через те він дуже поволі реагує з тіосульфатом. Крохмалевий розчин можна вживати на протязі 2—3 днів. На титрування беруть таку кількість крохмалю, щоб крапля децинормального розчину йоду, коли її додати до 50 куб. см води (цебто до такого

¹ Zeit. f. anal. Ch., LX, 338—352 (1921).

² Розчин стає безбарвний, очевидно, через те, що утворюється проміжна сполука NaJS₂O₃; вона через свою нестійкість розпадається, коли бракує Na₂S₂O₃, вив'язуючи йод, що надає розчинові темносинього кольору.

об'єму, що його дістаємо наприкінці титрування), забарвлювала розчин в інтенсивний синій колір. Звичайно для цього беруть 2—3 куб. м. Якщо розчин забарвлюється не в синій, а в бурій колір, то це стає за ознаку того, що крохмаль зіпсований і непридатний, як індикатор.

Дуже стійкий розчин крохмалю дістанемо, як що його готувати за Мутнянським¹. 2 г крохмалю розтирають з 10 мг HgJ₂; каламутне течиво вливають в окріп, взявши його 1 літр. Прозорий розчин можна зберігати протягом 3 років.

Титрувати з крохмалем треба при звичайній температурі, бо збільшивши її на 10°, маємо зменшення чутливості йодокрохмальної реакції в 2,5 раза.

Чутливість йодокрохмальної реакції збільшується, коли є в розчині нейтральні солі, а надто коли є KJ. Ось чому треба дбати, щоб у розчині було досить KJ. Коли розводжують розчин, то, навпаки, це знижує чутливість йодокрохмальної реакції. Це особливо помітно в роботі з 0,001N розчинами.

ОБ'ЄМНОАНАЛІТИЧНІ ВИЗНАЧЕННЯ

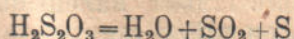
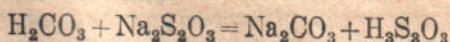
§ 39. Визначення титру робітних розчинів

Щоб розв'язувати завдання йодометричним способом, треба мати два робітні розчини: титрований розчин тіосульфату, щоб розв'язувати завдання, основані на вив'язуванні йоду; завдання, основані на принципі вбирання йоду, розв'язують за допомогою титрованого розчину йоду. А через те насамперед треба визначити титри розчинів тіосульфату та йоду.

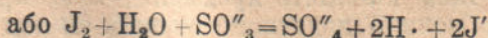
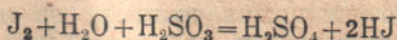
Визначення титру тіосульфату

1. За допомогою чистого йоду. У розділі про грам-еквівалент було сказано, що грам-еквівалент тіосульфату дорівнює його грам-молекулі. Молекула тіосульфату має в собі 5 молекул води, тим то $E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 248$. Для 0,1N розчину ми беремо 24,8 г або кругло 25 г.

Тіосульфат не задовольняє вимогам вихідних речовин: він нестійкий як у твердому вигляді, так, надто, в розчиненому стані. Тим то треба титр його визначити за якоюнебудь вихідною речовиною. За найкращу вихідну речовину, щоб визначати титр тіосульфату, може бути сублімований йод. Призначений на визначення титру розчин тіосульфату треба готувати так. Дистильовану воду, щоб розчинити в ній тіосульфат, треба прокип'ятити, щоб видалити з неї CO₂. Натрій-тіосульфат такий нестійкий, що розкладається навіть під впливом CO₂.



Сульфатну кислоту титрують йодом і вона переходить у сульфатну кислоту.



На одну молекулу сульфитної кислоти входить у реакцію 2 атоми йоду, цебто саме вдвоє більше, ніж для тіосульфату. Зрозуміло, що в разі,

¹ Kolthoff, Loco citato.

коли в розчині є H_2SO_3 , на тіосульфат треба витратити більше йоду, ніж це треба за рівнянням. Тим то воду треба добре прокип'ятити. Але гаряча вода також розкладає тіосульфат, вив'язуючи S. Тим то перед тим, як розчинити тіосульфат, воду в колбі треба охолодити.

Щоб тоді, коли стигне вода, вона не вбирала з повітря вуглець IV-оксиду, колбу затикають затичкою, що через неї проходить натрійна трубка. Корисно також тоді, коли вода вистигає, пропускати через неї аспіратором повітря, позбавлене CO_2 (за допомогою натрійної трубки). Коли вода вистигла, відважують на терезах середньої чутливості щось із 25 г тіосульфату й розчиняють у літрі води. Розчин треба зберігати в посудині, показаній на мал. 14 (стор. 26).

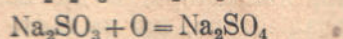
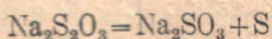
За стійкість 0,1N розчинів тіосульфату треба сказати, що, коли він довго постоїть, титр його стає цілком сталим протягом кількох місяців. Для ілюстрації подамо спостереження, зроблене в лабораторії К. П. І.

Дестильовану воду кип'ятили щось із годину та охолоджували в повітряному струмені, що не має вуглець IV-оксиду. Щоб видалити CO_2 , повітря просмоктували аспіратором через розчин КОН та грубий шар натрійного вапна. В охолодженій воді розчиняли свіжий препарат тіосульфату. Щоб оберегти розчин від розкладу під впливом світла, сулію з розчином зверху вкрито чорним лаком. Розчин безпосередньо переливали через скляну трубку з посудини в бюретку, прикріплену спеціальним держальцем. Повітря, що просочувалося в розчин, проходило через трубку з натрійним вапном, що вбирало в себе CO_2 . Через 2 тижні визначено його титр і перевірено через 5 місяців. Виявилось, що через 5 місяців титр змінився на 0,03%, цебто практично не змінився. Протягом перших 2 тижнів титр трохи мінявся, надто в перші дні. А взагалі сталість титру тіосульфату залежить від способу виготовлення розчину та від чистоти препарату.

Кольтгоф¹ у своїх йодометричних дослідах встановив низку обставин, що впливають на стійкість розчинів тіосульфату. Ці обставини можна коротко формулювати так:

- 1) Розчини тіосульфату треба зберігати в закритому посуді.
- 2) 0,01N розчин розкладається швидше від 0,1N.
- 3) Сірка вив'язується під впливом мікроорганізмів, якщо сірку, що вже перейшла в осад з розчину тіосульфату, додати до свіжого розчину тіосульфату, то він буде розкладатися швидше, ніж без сірки.
- 4) Коли додати до розчину 10 мг HgJ_2 на літр, то це зменшить, але не попередить зовсім розкладу.
- 5) Розчин треба готувати в добре вичищеному посуді і зберігати на розсіяному світлі або в темноті.
- 6) Коли додати до розчину 200 мг Na_2CO_3 на кожний літр, то це майже цілком запобігає розкладові.

Тіосульфат розкладається під впливом повітря за рівняннями:



Скрабаль², вважаючи, що в реакції між натрій-тіосульфатом та йодом є багато загадкового, повідомляє, що в легких лужних розчинах сталість титру доходить максимуму. Автор спостерігав виділення водень-сульфіду (почувається виразний запах) з розчину натрій-тіосульфату. Отже, поруч з розкладом на SO_2 та S, натрій-тіосульфат розпадається, утворюючи H_2S , а цей разом з SO_2 спричиняє утворення сірки та тетратіонату.

¹ Там само.

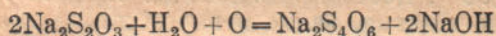
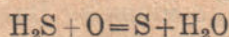
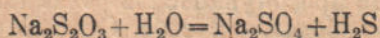
² A. Skrabal, „Zeit. f. anal. Ch.“, XIV (1904), 107.

Так, само, як і Кольтгоф, Майр¹ вважає за причину розкладу натрій-тіосульфату бактерій (тіобактерій), що так само, як і зелені рослини, можуть асимілювати вуглекислий газ з повітря, тим то цей вуглекислий газ шкідливий не сам собою, а через те, що в ньому є бактерії. У стерилізованому розчині навіть у присутності вуглекислого газу (взагалі повітря) не показується сірка, барій-хлорид не дає осаду BaSO₄; відсутня реакція на SO₃-йон. За Майром, ані AmCO, ані Na₂CO₃ (у супереч Кольтгофовим вказівкам не попереджають розкладання, правлять бо вони за джерела вуглекислого газу.

За Шулеком², у наслідок оксидаційних та редукційних процесів можуть утворюватися різні продукти розкладу натрій-тіосульфату, а саме: SO₂, S (тонко розподілена) та H₂S (ці продукти підвищують титр натрій-тіосульфату). Далі — тетратіонат, сульфат тощо (вони знижують титр).

Свіжо виготовлені розчини не показують реакції на водень-сульфід, а за 10—15 хвилин можна вже виявити присутність S'-йона, впливаючи лужним розчином оливкової соли (натрій-плюмбат)³.

Докладне бактеріологічне дослідження осаду сірки (у вісьмох давніх розчинах натрій-тіосульфату) виявило 20 різних бактерій. Виявилось, що найактивніші α та β-бактерії, що чимало допомагають збільшенню в розчині сульфідів та тетратіонатів, при чому розчин робиться лужним. З. Шулеком водень-сульфід та тетратіонат утворюються за рівнянням:



Ідкій натрій, що з'являється, зумовлює лужність розчину.

Зважаючи на те, що в розчині одночасно є різні бактерії, які можуть спричинювати процеси в різних, почасти в протилежних, напрямках то цим пояснюється суперечливі міркування дослідників про „вік“ розчинів натрій-тіосульфату.

Після того, як виготовлено розчин тіосульфату, починають визначати його титр йодом. Щоб мати чистий йод, його сублімують. Сублімований йод має задовольняти вимоги, що їх ставлять до вихідних речовин: він має бути чистий, сухий, легко розчиняється в розчині KJ; крім того, вигідно, щоб йод легко відставав від скляних стінок, що на них його сублімують. З різних способів сублімування можна радити таке, що цілком задовольняє вказані вимоги.

Беруть добре миту скляночку місткістю 50—100 куб. см і на дно намагають потрібну кількість йоду⁴. Йод часто буває забруднений Cl і Br, тим то перед тим, як сублімувати, його розтирають в агатовій ступці з кількома кристаликами KJ. Коли переганяти йод, то Cl і Br, що є в ньому, сполучаються з калієм: Cl₂ + 2KJ = 2KCl + J₂. Над скляночкою ставлять невеликого кристалізатора, куди наливають воду, щоб охолоджувати йод. Дно кристалізатора, що на нього сублімують йод, безперечно, має бути цілком чисте. Коли вода нагрівається, її міняють піпеткою на холодну воду. Скляночку ставлять на азбестовій сітці або на пісковому

¹ С. Майр, „Zeit. f. anal. Ch.“, L. XVIII (1926), 274.

² S. Schulek, „Zeit. f. anal. Ch.“, L. XVIII (1926), 387.

³ Оливо-сульфід, що при цьому утворюється, через свою незвичайно невелику кількість, забарвлює розчин на жовте. У давніших розчинах натрій-плюмбат дає вже чорне забарвлення.

⁴ Потрібна кількість йоду, щоб сублімувати, залежить від величин відсіпок, потрібних на визначення титру.

огрівнику і обережно підігривають. Якщо пара йоду вивітрюється із скляночки в повітря, то це доводить, що йод не встигає охолоджуватися на дні кристалізатора і треба зменшити нагрівання. Коли додержуватися вказаних вимог, йод сублимується великими платівчастими кристаликами; вони та легко відстають від дна кристалізатора, що від найменшого потрусу падають на дно посудини. Тим то можна радити сублимований йод час від часу збирати на годинникове скло чистою скляною паличкою і ставити до висушника. Якщо сублимовано досить йоду, то його сушать у висушнику протягом доби над КОН; шліф висушника має бути вільний від товщу¹. Сушити над CaCl_2 і H_2SO_4 незручно, бо в першому випадку йод може забруднюватися хлором через обмінний розклад йоду в CaCl_2 , у другому випадку йод забруднюється сульфатною кислотою. Визначати титр тіосульфату за сублимованим йодом найкраще окремими відсіпками, а відважувати йод так само, як і титрувати, треба в скляночці з добре притертою затичкою. Відсіпку йоду треба брати таку, щоб на титрування йшло близько 25 куб. см гіпосульфату. Розрахунок роблять так. Щоб виготувати літр 0,1N розчину йоду, треба взяти $\frac{127}{10}$ г, для од-

ного куб. см — в 1000 разів менше, себто $\frac{127}{10 \times 1000}$, для 25 куб. см знай-

дене число треба помножити на 25. Отже, дістаємо: $\frac{127 \times 25}{10 \times 1000} = 0,3175$ г.

Якщо ми відважимо обчислену кількість йоду, то на титрування його буде витрачено приблизно 25 куб. см тіосульфату, незалежно від того, чи буде розчинено відсіпку йоду в 25 куб. см чи в 1 куб. см, бо вся маса йоду, обчислена на 25 куб. см, від цього не зміниться. Сухий йод дуже леткий: тим то відважувати його треба в розчині КJ, бо розчинність йоду в воді дуже мала. Щоб розчинити йод, треба брати КJ у 5 разів більше проти нього. Якщо відсіпка дорівнює 0,3, то КJ треба брати 1,5 г на терезах середньої чутливості.

Відважену кількість КJ розчиняють у невеликій кількості води (щось із 3—5 куб. см): у концентрованому розчині калій-йодиду йод розчиняється дуже швидко, тим часом як у розведеному розчині тої самої кількості каліййодиду йод розчиняється далеко повільніше². Коли КJ розчиняти в воді, то розчин дуже охолоджується, тим то важити скляночку з розчином треба приблизно через $\frac{1}{2}$ години після того, як розчинено. Зваживши розчин КJ разом із скляночкою, додають до розчину потрібну кількість йоду. Щоб більш-менш знати, скільки ми додамо йоду, треба попередити відважити його на годинниковому склі на терезах середньої чутливості. Потім скляною паличкою знімаємо йод так, щоб він не попадав на шліф скляночки, бо інакше, коли закриємо покривкою, йод залишиться між шліфами й буде випаровуватися. Коли йод розчиниться, закрити затичкою скляночку залишають стояти в ваговій кімнаті щось із $\frac{1}{2}$ години, а потім важать. Від здобутої ваги віднімають вагу скляночки з розчином КJ; різниця визначає нам величину відсіпки йоду. Припустімо, що відсіпка дорівнює 0,3061 г. Здіймають затичку із скляночки і доливають з бюрети тіосульфату доти, доки колір розчину не стане ясножовтий. Тепер додають 2—3 куб. см крохмалю, від чого роз-

¹ Йод впливає на товщ, утворюючи водневий йодид, що забруднює йод.

² Молекулярний йод дає з каліййодидом KJ_3 , що дисоціює за рівнянням:

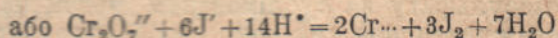
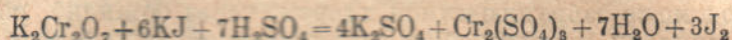
$$\text{K} + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{K} + \text{J} + \text{J}_2$$

$$\text{KJ}_3 \rightleftharpoons \text{K} + \text{J} + \text{J}_2$$
 КJ, коли він є в розчині, не шкодить титруванню, бо з тіосульфатом йод реагує в молекулярному вигляді, а не в вигляді йона.

чин стане темносиній. Тоді далі доливають краплями тіосульфату, аж поки розчин знебарвиться. У цей момент титрування треба вважати за закінчене. Визначати титр треба не менше як двічі, і різниця між наслідками двох визначень не має бути більша за 0,2%.

Обчислення див. у параграфі про об'ємноаналітичні обчислення.

2. За допомогою $K_2Cr_2O_7$. Безпосередньо титрувати калійпірохромат тіосульфатом, як доводять спроби, не вдається. Але за допомогою методи заміщення можна встановити зв'язок між названими речовинами, ґрунтуючись на рівнянні:



За рівнянням калійпірохромат заміщається еквівалентною кількістю йоду, а йод уже й титрують тіосульфатом. Якщо калійпірохромат зовсім чистий, то на підставі взятої для реакції кількості його можна характеризувати розчин тіосульфату. У параграфі про вихідні речовини методи насичення вказувалося, що калій-пірохромат належить до певних і надійних вихідних речовин. Тим то його можна брати, визначаючи титр тіосульфату.

Тому що мова йде про застосування калійпірохромату в йодометрії, треба відзначити дві обставини, що зменшують йому ціну, як вихідній речовині.

а. Калійпірохромат швидко реагує з HJ , цебто з підкисленим розчином KJ , тільки в досить концентрованих розчинах. У розведених розчинах реакція відбувається дуже повільно, і тоді нема певности, що здобувані наслідки правдиві.

Це залежить від того, що калійпірохромат належить до індиферентніших, порівнюючи з перманганатом, оксидаторів. З цієї його особливості треба рахуватися в усіх тих випадках, коли з ним працюють, як із оксидатором. Цією його особливостю пояснюється й те, що кислоти, потрібної для реакції калійпірохромату з калій-йодидом, доводиться брати набагато більше, ніж розраховано за рівнянням. Емпірично Кольтгоф знайшов, що для підкислення (для одної титрації) треба брати не менш як 20 куб. см 4N розчину кислоти на 100 куб. см загального розчину.

Так підкислюючи, не треба чекати 5—15 і більше хвилин, як це радять різні дослідники, а можна титрувати безпосередньо після того, як змішано розчини калійпірохромату та калій-йодиду. Коли підкислено досить, ніколи не помічається, щоб розчин (крохмаль) по скінченні титрування знову посинів, бо калій-пірохромат устигає за час титрування цілком прореагувати з калій-йодидом, виділивши еквівалентну кількість йоду. Коли підкислено недосить, то калійпірохромат реагує й далі по скінченні титрування, спричиняючи знову посиніння крохмалю.

Коли підкислено недосить, калій-пірохромат, не встигаючи прореагувати з калій-йодидом, починає реагувати з тіосульфатом, оксидуючи його в сульфат, через що витрачається підвищена кількість тіосульфату.

Соняшне світло також впливає на реакцію розводнених розчинів калій-пірохромату, а температура не виявляє помітного впливу. Тому, коли підкислено досить, можна йодометрично титрувати дуже розводнені розчини калійпірохромату.

β. Продукт редукції калій-пірохромату, йон тривалентного хрому забарвлює розчин на зелене. Тим то кінець реакції доводиться визначати залежно від зміни синього кольору на зелений, що вимагає деякої звички й, безперечно, великої уваги.

Висловлені твердження намічають техніку визначення титру тіосульфату. З рівняння видно, що грам-еквівалент Е дорівнює $\frac{M}{6}$. Тим то кількість калійпірохромату, потрібна, щоб виготовити децинормальний розчин об'ємом 100 куб. см, — цього досить для того, щоб визначити титр, — буде ясна з формули: $\frac{K_2Cr_2O_7 \cdot 100}{6 \cdot 10 \cdot 1000}$. Якщо для кожного титрування беруть 25,00 куб. см (або 10 куб. см), то кількість калійпірохромату в узятому об'ємі визначиться з такої формули: $\frac{K_2Cr_2O_7 \cdot 25}{6 \cdot 10 \cdot 1000}$. Тепер треба

дізнатися про те, скільки треба КJ та H_2SO_4 , щоб розкласти 25,00 куб. см розчину $K_2Cr_2O_7$. Бажано, щоб цього доходили ті, хто працюють самостійно, а через те нижче буде вказано тільки загальний спосіб, як робити це.

З рівняння видно, що одній молекулі $K_2Cr_2O_7$ еквівалентні 6 молекул КJ і 7 молекул H_2SO_4 . Тим то арифметичні обчислення, вказані для того, щоб дістати 25 куб. см розчину $K_2Cr_2O_7$, треба проробити й над 6 молекулами КJ і 7 молекулами H_2SO_4 . Звідси потрібні кількості для каліййодиду (X_1) і для сульфатної кислоти (X_2) можна визначити з таких формул:

$$X_1 = \left(\frac{6KJ \cdot 25}{6 \cdot 10 \cdot 1000} \right) 1,5; \quad X_2 = \left(\frac{7H_2SO_4 \cdot 25}{6 \cdot 10 \cdot 1000} \right) 1,5$$

Потрібні кількості КJ та H_2SO_4 треба помножити на 1,5, щоб забезпечити потрібний мінімум. Крім того, щодо КJ, треба зазначити, що він потрібний не тільки для того, щоб вив'язувався йод, але й для того, щоб розчинявся той йод, що вив'язався. Ось через що потрібний мінімум множать на 2 (краще на 5).

Щоб визначити це об'ємними одиницями, знайдену кількість H_2SO_4 ділять на питому вагу. Концентрована сульфатна кислота впливає як окислятор і вив'язує йод з розчину КJ. Тим то кислоту попередно розчиняють не менше як у 10 проти неї об'ємах води і в охолодженій розводненій кислоті розчиняють КJ. Треба зауважити, що зайвіна кислоти не шкодить і її завжди можна брати далеко більше, ніж треба. Калійпірохромат ($K_2Cr_2O_7$) поволі редукується, тим то в даному разі треба брати не обчислений його мінімум, а в 10 разів більше проти обчисленого.

Вигідніше зразу виготовити розчин КJ у розводненій сульфатній кислоті для п титрацій і розчинити в об'ємі V з таким розрахунком, щоб $\frac{V}{n} = 10$ куб. см.

Дуже часто, коли розчинити КJ, в розводненій кислоті вив'язується йод. Це залежить від того, що КJ, коли його довго зберігати, окислюється в KJO_3 , що й вив'язує йод з кислого розчину КJ. Крім того, КJ іноді забруднюється слідами заліза¹.

Якщо вив'язався йод, його треба дуже обережно знебарвити тіосульфатом, не вживаючи крохмалю, бо окислатори впливають на крохмаль.

Зважаючи на зазначену особливість каліййодиду, треба під час усіх йодометричних титрувань у кислому середовищі насамперед розчин каліййодиду змішати з розчином кислоти (знебарвлюючи йод, що може виділитися, натрійтіосульфатом), а далі вже цю суміш додати до розчину

¹ Andrews, Journ. amer. Soc., 31, 1035 (1890).

оксидатора. А якщо калій-йодид абсолютно чистий, то порядок, в якому додають калій-йодид та кислоту до оксидатора, значення не має.

На підставі наведеного вище техніка визначення титру натрій-тіосульфату з калій-пірохромату ($K_2Cr_2O_7$) буде така:

Насамперед змішують окремо 20 куб. см 4N розчину хлоридної кислоти та щось із 50—55 куб. см розчину, що містить потрібну кількість калій-йодиду. Якщо при цьому виділяється йод, що забарвлює розчин на злегка жовтий колір, то його знебарвлюють (обережно, стерегтися зайвини!) натрій-тіосульфатом, не вживаючи крохмалю. Безкольорову суміш виливають у розчин калій-пірохромату, обертаючи скляночку, добре перемішують і, не чекаючи, титрують. Буре забарвлення переходить наприкінці в фіялково-синє, а це — в зелене (колір тривалентного хрому); його треба вважати за остаточне.

Іноді фіялково-синя барва переходить у зелену від одної краплі. Тим то наприкінці титрування натрій-тіосульфату додають обережно, частками краплі (пускають, обережно повертаючи ґрант, частину краплі, а потім здіймають її, доторкнувшись унутрішньою стінкою склянки).

По закінченні титрування, прочитавши показ бюрети, свідомо перетитровують (цебто додають ще кілька крапель натрій-тіосульфату). Одержаний зелений розчин може правити за свідка під час дальших титрувань.

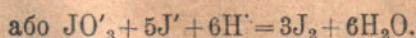
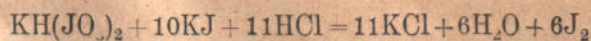
Процес титрування треба провадити так. До підкисленого розчину КJ (10 куб. см) доливають 25,00 куб. см розчину $K_2Cr_2O_7$, покривають скляночку або конічну колбу годинниковим склом і чекають 5 хвилин. Коли мине цей час, можна вважати, що реакція вив'язування йоду закінчилася. Перед тим, як титрувати, розчин треба розводнити, довівши його до 100 куб. см, бо титрують розчин до зміни синього кольору на зелений, а це спостерігати в розводнених розчинах далеко ліпше, ніж у концентрованих.

Припустімо, що ми виготували точно децинормальний розчин $K_2Cr_2O_7$ ($K=0,1N$); тіосульфату витрачено на титрування 25,10 куб. см.

$$\text{Тоді} \quad K_{Na_2S_2O_3} = \frac{25,00 \cdot 0,1}{25,10} = 0,0996$$

$$\text{Звідсіля} \quad T_{Na_2S_2O_3/J} = 0,12700 \times 0,0996 = 0,012649$$

3. Калій-гідройодатом $KH(JO)_2$, за Таном¹. Замість калій-пірохромату, щоб визначити титр тіосульфату, можна взяти калій-гідройодат, що реагує з КJ за рівнянням:



З рівняння видно, що грам-еквівалент $KH(JO)_2$ дорівнює $\frac{M}{12}$.

$KH(JO)_2$, як і калій-пірохромат, дуже стійкий у розчині, але вигідно різниться від нього тим, що наприкінці реакції синій розчин знебарвлюється.

$KH(JO)_2$ не має потрібної для вихідних речовин чистоти. Тим то, виготовивши його розчин окремо відсіпкою, остаточну визначають титр за тіосульфатом, що його титр точно визначено за іншою вихідною речови-

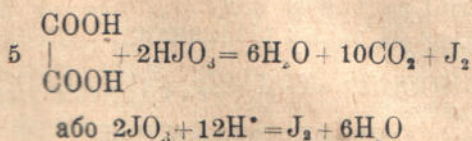
¹ Zeit. f. anal. Ch. — XVI. 477 (1877).

ною. Здобутий таким способом титрований розчин $\text{KН}(\text{JО}_3)_2$ лишається, як резервний, щоб періодично перевіряти та визначати титр тіосульфату.

Техніка визначення титру та всі обчислення такі самі, як це вказано для калій-пірохромату.

4. Оксалатною кислотою 1922 року. Розенталер¹ запропонував, як вихідну речовину, оксалатну кислоту та її солі.

Реакція, що на ній основане визначення титру, відбувається за таким рівнянням:

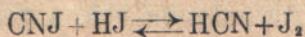


Техніка визначення, за Розенталером, полягає ось у чому: додавши до оксалатної кислоти або її соли розведненої сульфатної кислоти, нагрівають із зайвиною титрованого розчину KJО_3 * на водяному огрівнику. Розчин часто збовтують і чекають, поки не випарує йод, що вив'язався під час реакції. Розчин наприкінці реакції має бути зовсім безбарвний. Потім розчин охолоджують, до лишку KJО_3 , додають KJ і титрують тіосульфатом йод, що вив'язався.

Спосіб цікавий тим, що дозволяє застосовувати як вихідну речовину Соренсівський натрій-оксалат, що придатний також і для того, щоб визначити титр кислот (після прожарювання) і визначити титр KMnO_4 .

Обчислюючи, треба мати на увазі, що в цій реакції грам-еквівалент оксалатної кислоти дорівнює $\frac{5\text{M}}{12}$. Щодо обчислень, то вони аналогічні з тими, що їх подано в параграфі про об'ємноаналітичні обчислення для визначення титру HCl за Am_2SO_4 .

5. Року 1920 Кольтгоф² запропонував, як вихідну речовину, йодціанід. З HJ , цебто з підкисленим розчином KJ , йодціанід реагує за рівнянням:



Якщо йод, що вив'язується в кислому розчині, титрувати тіосульфатом, то реакція кількісно відбувається зліва направо.

З рівняння видно, що $E_{\text{CNJ}} = \frac{\text{M}}{2}$

Щоб здобути CNJ , йод добре розмішують у ступці з живо сріблоціанідом, взявши його з зайвиною, покривають скляночкою і залишають під простим соняшним промінням на кілька днів. Після цього червоно-буру масу сублимують на водяному огрівнику при температурі близько 40° .

Йодціанід сублимується білими довгими голками. Пахне йодом і ціаном. Дуже отруйний. У воді добре розчиняється, даючи безбарвний розчин.

За Кольтгофом, у відкритій скляночці, відважуючи 0,7446 г йодціаніду, втрачають на вазі 0,0006 г. У закритій скляночці зважити можна дуже точно.

Як вихідну речовину, йодціанід усебічно ще не вивчено. Перевірчі спроби, зроблені в лабораторії К. П. І., дали дуже добрі наслідки (різниця з визначенням за йодом 0,02—0,04%).

¹ Zeit. f. anal. Ch. — LXI, 219 (1922).

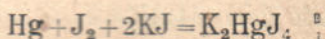
* Можна для того виготовити розчин $\text{KН}(\text{JО}_3)_2$, зваживши потрібну кількість речовини.

² Zeit. f. anal. Ch. LIX, 411 (1920).

Техніка визначення. Відважують у скляночці з притертою затичкою таку кількість CNJ , щоб на йод, що вив'язався, витратити щось із 25 куб. см. Потім додають підкисленого хлоридною кислотою розчину KJ і титрують йод, що вив'язався, розчином тіосульфату.

6. За допомогою живе срібло II -оксиду¹. Рупп запропонував визначати титр натрій-тіосульфату живе срібло II -оксидом². Цей спосіб засновано на визначенні солей живого срібла формальдегідом у лужному середовищі та на окисдуванні редукованого до металю живого срібла в оптовому середовищі зайвиною йоду.

Процес відбувається за таким рівнянням:



Техніка визначення. Відсіпку (щось із 0,25—0,3 г живе срібло II -оксиду розчиняють в ерленмазровій колбі з притертою затичкою місткістю 300 куб. см в 3—4 куб. см води, що містить щось із 3 г калій-йодиду. Далі до цього розчину додають ще 10 куб. см води. Коли живе срібло II -оксид розчиниться, додають ще 10 куб. см води. Далі до цього розчину додають 10 куб. см 10%-го розчину KOH (або NaOH). Суміш підігривають на водяному огрівнику до 50° і додають 10 куб. см 4%-го розчину формальдегіду. Живе срібло II -оксид при цьому редукується до металю і перебуває в дуже подрібненому стані у вигляді сірувато-чорного порошку. По 3—4 хвилини вміст колби охолоджують до 12 — 15°C і підкислюють 30 куб. см 5%-ої оптової кислоти. Як підкислювати міцнішим розчином кислоти або нагрівати розчин понад 50° , то утворюються великі кульки металічного живого срібла, що не розчиняється в розведеному розчині йоду. А як нагрівати до 45° , то редуковане живе срібло випадає у вигляді яєносірого порошку, що дуже важко розчиняється, і пізніше не можна здобути точних та однакових наслідків.

До підкисленого розчину додають піпеткою 50 куб. см розчину йоду. Колбу затикають затичкою і, обертаючи її, суміш енергійно перемішують.

Щоб живе срібло швидше розчинилося, в колбу кладуть 10—15 шт. скляної січки або кусочків скляної палички.

Коли порошок живого срібла розчиниться, зайвину йоду відтитрують натрій-тіосульфатом.

Визначення титру йодного розчину:

1. Тіосульфатом. Розв'язуючи завдання другого типу, цебто завдання, основані на реакціях вбирання йоду, доводиться брати децинормальний розчин йоду. Через те, що йодні розчини нестійкі, нема потреби виготовляючи їх, виходити з теоретично розрахованої відсіпки. Сублімувати та сушити йод також не треба, бо титр йоду визначають тіосульфатом. Тим то, відважують на терезах середньої чутливості близько 12,7 г несублімованого йоду і всипають у літрову колбу, де в концентрованій розчин KJ (не менш як 25 г розчинених у мінімальній кількості води). Коли йод розчиниться, у колбу доливають води до риси і беруться тоді визначати титр.

¹ Докладніше див. Н. А. Лазаркевич, „У. Х. Ж.“, IV (1929) 418.

² E. Rupp-Ber. 39 (1906) 3702; Chem. Zeit. (1908) 1077. Див. також F. Reinthaler-Chem. Zeit. (1911) 543; Müller Bull. I, (1907) 1169.

Йодометричні визначення найкраще робити в конічних скляночках, місткістю 100 — 150 куб. см. Щоб точніше визначити момент, коли зникає або з'являється синя барва, під скляночку підкладають білий папір.

Щоб титрувати, у скляночку наливають 25 куб. см йодного розчину й додають тіосульфату доти, доки розчин не стане ясножовтий, потім додають 2—3 куб. см крохмалю й титрують, поки знебарвиться розчин.

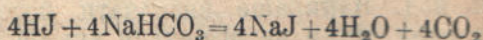
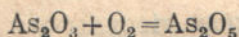
Титрують тричі; різниця між цими трьома титраціями має бути не більша за 0,02 куб. см.

Щодо титрування йодних розчинів Кольгоф¹ вказує на те, що йод, треба розчинити в розчині КJ. А якщо титрують спиртовий розчин йоду, то частина тіосульфату оксидується в сульфат і сульфатну кислоту. Довести, що в розчині з'явилась сульфатна кислота, можна жовтогарячим метиловим; додавши його до розчину наприкінці титрування, можна бачити, що він забарвиться на червоне, якщо є сульфатна кислота.

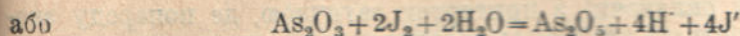
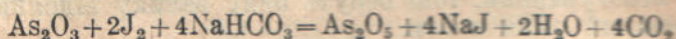
Причина, за Кольгофом, полягає в тому, що КJ знижує окисаційний потенціал йоду. Коли нема КJ, йод, як оксидатор, впливає енергійніше.

2. Арсеніт-оксидом (As_2O_3). Арсенітну кислоту легко здобути, чисто, сублимуючи з порцелянової чашки на годинникове скельце. Коли кислоти небагато, сублимувати можна між двома годинниковими скельцями. Легкість здобування арсенітної кислоти в чистому вигляді робить її цінною вихідною речовиною, тим більше, що розчини її досить стійкі. Але розчином арсенітної кислоти не можна титрувати йоду в кислому середовищі, тим то арсенітної кислоти не можна брати, виготовляючи робітний розчин, замість розчину тіосульфату. Крім того, коли її дуже розводнити, арсенітна кислота реагує з йодом далеко повільніше, ніж тіосульфат.

Взаємовплив між йодом та арсенітною кислотою полягає власне в тому, що вона оксидується в As_2O_5 за рівнянням:



У сумарному вигляді:



З сумарного рівняння видно, що $E_{As_2O_3} = \frac{M}{4}$.

Техніка визначення титру. Арсенітна кислота дуже важко розчиняється в воді, але легко розчиняється в їдкому лугові. Тим то відсишку, взяту для децинормального розчину й розтерту попередю на дрібний порошок, всипають через лійку в колбу й розчиняють у пірторачній проти розрахованої кількості концентрованого їдкого лугу. Чим менше взято їдкого лугу, тим краще розчиняється арсенітна кислота. Щоб швидше вона розчинялася, можна трохи підігріти (на водяному огрівнику). Їдкий луг потрібний, як розчинник, але від зайвини його як сказано буде нижче², залежить, скільки йоду входить в реакцію.

¹ Там само.

² Див. другий тип завдань.

Тим то, коли їдкий луг розчинився, розводнюють здобутий розчин, доливаючи води до чверти об'єму колби, і, додавши фенолфталеїну, нейтралізують зайвину їдкого лугу сульфатною кислотою. Якщо розчин після того, як додано фенолфталеїну, не почервонів, розчин лугу виходить такий міцний, що руйнує фенолфталеїн. Тоді розводнюють іще розчин і нейтралізують сульфатною кислотою, поки знебарвиться. Тепер до нейтрального розчину додають бікарбонату в подвійному розмірі проти розрахованого за рівнянням, цебто 16—20 г на літр. Збовтуючи та поволі доливаючи води, розчиняють бікарбонат на холоді й після цього наповнюють колбу до риси. Якщо, розчинивши бікарбонат, виявлять, що розчин забарвлений, то додають краплями розведену сульфатну кислоту до знебарвлення.

Виготовлений таким способом розчин арсенітної кислоти наливають у бюретку й титрують ним відміряний розчин йоду.

Спостереження над стійкістю робітних розчинів арсенітної кислоти довели, що в деяких випадках вони чимало знижують свій титр.

З праць низки дослідників виявляється, що таке зниження титру буває через окисдування AS_2O_3 в AS_2O_5 , тільки тоді, коли середовище розчину лужне. За Ів. Тананаєвим¹, титр знижується (на відсотки) протягом півтора року, залежно від концентрації лугу, так: у розчині 0,1 N їдкого натрію шість із 15%; в розчині 0,5 N — 30%; в розчині 1,0 N їдкого натрію — 55,5%.

Звідси можна висувати, що розчини AS_2O_3 мусять мати $NaHCO_3$. Додільно в розчин $NaHCO_3$ перепустити CO_2 (або додати трохи мінеральної кислоти), щоб завжди була, бодай мізерна, зайвина водневих йонів².

§ 40. Перший тип завдань: $2HI + O = H_2O + I_2$

I. Безпосереднє титрування

1. Визначення вільного йоду

Безпосередньо титрують розчином тіосульфату (або арсенітної кислоти) тільки вільний йод. Найкраще визначати його окремими відсіпками, а техніка визначення нічим не відрізняється від тої, що її вказано для визначення титру тіосульфату за йодом. Можна, розуміється, провадити визначення й піпетуванням; тоді беруть одну велику відсіпку, розраховану на відповідний об'єм колби.

Відважують йод у скляночці з притертою затичкою, де попередю зважено подвійну кількість калій-йодиду, розчиненого в дуже невеличкому об'ємі води. Розчинивши та зваживши йод, усе, що є в скляночці, виливають у колбу відповідної місткості й доливають водою до риси.

Усі інші йодометричні завдання розв'язують за правилом заміщення або комбінацією цього правила з правилом зайвин.

II. Правило заміщення

Є ціла кляса сполук (оксидаторів), що, реагуючи з HI, цебто з підкисленим розчином KI, заміщаються в еквівалентній кількості йодом. Титруючи йод тіосульфатом, ми, на підставі знайденої кількості йоду, можемо визначити еквівалентну кількість аналізованої речовини. У таких випадках HI править за середовище (редукційне), тим то KI і мінеральну кислоту треба брати з зайвиною.

¹ У. Х. Ж., 1930.

² S. P. Batey, Zeit. f. anal. Chem., LX (1921), 269.

Раз мінеральні кислоти вив'язують HJ із KJ , то постає змога визначати мінеральні кислоти на підставі вив'язаного в еквівалентній кількості йоду. У цьому разі оксидатор і KJ правлять за середовища, і їх треба брати з зайвиною.

Визначаючи кислоти, за оксидатора звичайно беруть KJO_3 . Інші оксидатори, як от $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та KMnO_4 , що забарвлюють своєю зайвиною розчин і утруднюють визначити кінець титрування, непридатні.

Органічні кислоти дисоціюють з малою енергією, тим то не можуть бути за об'єкт визначення. За виняток може бути хіба оксалатна кислота; її за Брунсом¹ можна визначати йодометричним способом, коли є в розчині CaCl_2 .

Отже правилом заміщення можна визначати мінеральні кислоти та оксидатори.

Майже всі завдання першого типу розв'язують у кислому середовищі. Якщо неправильно титрувати, то це може спричинитися до помилкових наслідків. Кемпф, напр., вказує на той факт, що коли поволі доливати до йодного розчину розчин тіосульфату й не досить енергійно перемішувати, то шар тіосульфату залишається зверху. Відбувається взаємовплив з кислотою, вив'язується сульфитна кислота, що вбирає більше йоду, ніж тіосульфат. У наслідок цього треба менше витратити тіосульфату².

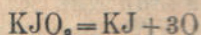
Так самісінько, коли занадто швидко доливати розчин тіосульфату до йодного розчину, тіосульфат не встигає кількісно прореагувати з йодом.

У наслідок цього кислота розкладає частину тіосульфату, утворюючи сульфитну кислоту.

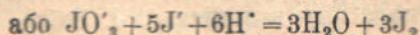
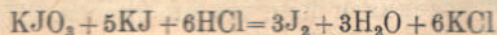
Тим то, розв'язуючи завдання першого типу, треба енергійно й добре перемішувати розчин, що його титруємо.

1. Йодометричне визначення кислот

Хемізм йодометричного визначення мінеральних кислот, приміром, HCl можна ілюструвати такими рівняннями:



Склавши праві та ліві частини рівнянь і скоротивши однакові члени, дістанемо сумарне рівняння:



Взаємовплив відбуватиметься так: 6 молекул HCl через обмінний розклад з KJ дадуть 6 молекул HJ ; з кисневі атоми, що вив'язуються з оксидатора, оксидують водневий йодид у H_2O та J_2 .

¹ Zeit. f. anal. Ch. LX, 23 (1916). Якщо оксалатну кислоту, коли в розчині є CaCl_2 , можна кількісно визначити йодометричним способом, то це саме дає можливість визначити титр тіосульфату за оксалатною кислотою, за рівнянням:



² Zeit. f. anal. Ch. LX, 267 (1921).

Вигідніше з погляду економії часу брати відсіпки не для одного титрування, а для n титрацій, що їх хочуть зробити, і розчиняти потрібні для n титрацій кількості KJ та KJO_3 у довільному об'ємі V . Очевидно, $\frac{V}{n}$ є не що, як кількості KJ та KJO_3 , потрібні на одне титрування. До-

цільніше розчиняти в такому об'ємі, щоб на одне титрування витратити не більше як 10 куб. см розчину, бо в дуже розведених розчинах реакція вив'язування йоду відбувається дуже поволі (в легких розчинах вив'язування йоду кінчається за 30 хвилин)¹. Дуже часто, коли розчиняють KJ та KJO_3 , йод вив'язується через те, що KJO_3 забруднений гідросіллю $[KH(JO_3)_2]$ та слідами заліза². Тоді до розчину краплями додають тіосульфату, поки не зникне жовта барва.

Якщо хотять зробити три титрації ($n=3$), то відважують приблизно $3X'=7,8$ г KJ і $3X''=0,4$ г KJO_3 і розчиняють у 30 куб. см води. Потім до 10 куб. см. розчину доливають 25 куб. см HCl і, через хвилину, титрують тіосульфатом попереду до злегка жовтого забарвлення, потім, додавши 2—3 куб. см крохмалю, титрують далі, поки не зникне синя барва. Йодометричні визначення дуже точні, тим то різниця між окремими титраціями не має бути більша за 0,02 куб. см.

Припустімо, що пересічно (з трьох титрацій) на 25 куб. см витрачено 25,22 куб. см тіосульфату ($K=0,09963$).

$$K_{HCl} = \frac{25,22 \cdot 0,09963}{25,00} = 0,10051$$

$$C = \frac{1000 \cdot 0,10051 \cdot 36,45}{10,155} = 36,08\%$$

Таким самим способом визначають H_2SO_4 і HNO_3 . Малоенергійні мінеральні кислоти (як ось боратна), а також органічні кислоти йодометричним способом точно визначати не можна.

2. Перехід від методи насичення до йодометрії.

Те, що йодометричним способом можна визначати кислоти, дуже багато важить, бо цим ми можемо встановити зв'язок між методом насичення та йодометрією.

Маючи титрований розчин HCl , ми можемо визначити титр тіосульфату (і навпаки) і таким чином перейти від одної методи до другої.

Приклад. Визначити титр тіосульфату на підставі титрованої HCl .

До розчину KJ ** та KJO_3 , взятого з зайвиною, додають 25 куб. см HCl .

На реакцію з йодом, що вив'язався, витрачено 25,17 куб. см тіосульфату.

$$K_{Na_2S_2O_3} = \frac{25,00 \cdot 0,10037}{25,17} = 0,099682$$

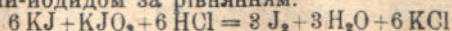
$$T_{Na_2S_2O_3} = 0,127 \cdot 0,099682 = 0,012659$$

¹ Fessel. Zeit. f. anorg. Ch. 23, 1900 p., 67 стор.

² Andrews. Journ. amer. Soc. 31, 1035, 1900 p.

* 10,155 г є кількість міцної HCl , взятої на визначення.

** Калій-йодид помаду оксидується на повітрі, переходячи в KJO_3 . Це можна яскраво демонструвати таким способом. Кілька куб. см насиченого розчину калій-йодиду (що по змозі не має KJO_3) виливають на щільний папір. Коли папір просохне, обливають його хлоридною кислотою, при чому папір буріє від йоду, що вив'язується. Це пояснюється тим, що завдяки великій поверхні доторкання калій-йодиду з киснем повітря чимала його частина оксидується в KJO_3 , який, як облити його кислотою, реагує з калій-йодидом за рівнянням:



3. Перехід від йодометрії до методу насичення

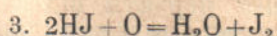
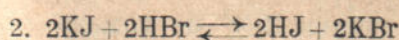
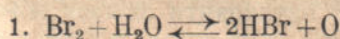
(Оксалатна метода визначати титр натрійтіосульфату за бораксом)¹.

Той факт, що натрій-тіосульфат легко розкладається від кислот, дає змогу, за допомогою оксалатної методи, перевести натрій-тіосульфат у Na_2CO_3 , а цей останній відтитрувати кислотою, визначеною з бораксу.

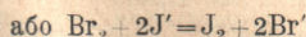
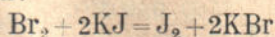
Техніка визначення буде така: 25 куб. см приблизно децинормального розчину натрійтіосульфату випарюють насухо з 2 куб. см хлоридної кислоти питомої ваги 1,19 у платиновій чашці місткістю 100 куб. см, накривши чашку годинниковим склом. Годинникове скло кладуть не безпосередньо на вінця чашки, а на 2 скляні палички, що лежать на вінцях чашки. Щоб палички були стійкіші, кінці в них сплющують. Накриваючи таким способом чашку, залишають просвіт на 1—1,5 см поміж вінцями чашки і склом, завдяки цьому утворюються вигідніші умови, щоб вивітрювався SO_2 , та випаровувалася вода. Коли розчин випариться насухо, щоб усунути сірку, що випадає, чашку з залишком нагрівають, спочатку помалу, поставивши її на порцеляновий трикутник, покладений на азбестовану сітку, потім дужче — безпосередньо на сітці і, кінцево-кінцем, проводячи кілька разів над полум'ям пальника, зовсім злегка прожарюють. Коли сірка таким способом зникне, розчиняють вміст чашки в 10 куб. см води, додаючи 0,5 куб. см насиченого розчину барій-хлориду, і випарюють вміст чашки насухо. Підсушивши (щоб уникнути розтріскування), злегка прожарюють залишок, проводячи кілька разів над полум'ям пальника. Обробляють сухий залишок 10 куб. см води, нагрівають на водяному огрівнику і відціджують осад барій-сульфату. Випарений насухо та злегка прожарений барій-сульфат легко відціджується. Цідило прополіскують 5 разів водою. До відцідку, що становить разом з промивною водою щось із 30—35 куб. см і містить у собі барій-хлорид та натрійхлорид, додають 2 г оксалатної кислоти і далі роблять так само, як це зазначено, коли визначали титр HCl за NaCl (стор. 141) і коли визначали сульфати лужних металів (стор. 167).

4. Визначення Br у бромній воді

Хемізм визначення можна позначити такими рівняннями:



Склавши праві та ліві частини рівнянь і скоротивши однокові члени, матимемо сумарне рівняння:



Як видно з третього рівняння, взаємовплив між Br і KJ відбувається за першою йодометричною схемою. Кислота утворюється в самому процесі взаємовпливу, тим то, визначаючи Br , розчин KJ не підкислюють.

Техніка визначення. Щоб визначити Br , досить виготовити 100 куб. см децинормального розчину йоду (1,27 г), вив'язаного з KJ еквівалентною кількістю броміду. У 100 куб. см насиченої бромної води

¹ Див. Н. А. Тананаєв і Н. А. Лазаркевич, Оксалатний метод установки титра гипосульфита по буре, „Ж. Р. Ф.—Х. О.“, LXI (1930), 1909.

при середній температурі є близько 3 г брому, тим то потрібну кількість бромної води можна визначити так:

$$\begin{array}{ccccccc} 100 \text{ куб. см води містять у собі } & 3 \text{ г Br} & & & & & \\ X & " & " & " & " & & 0,8 * \end{array}$$

Звідсіля $X =$ близько 27 куб. см або закругливши, 25 куб. см бромної води. Подвійну кількість КJ розчиняють у колбі місткістю 100 куб. см у невеликій кількості води. Потім до розчину КJ доливають 25 куб. см насичені бромної води, держачи кінчик піпети близько до поверхні розчину КJ. Коли розчиниться йод, що вив'язався, колбу наповнюють водою до риси і збовтавши розчин, титрують.

Щоб виготувати насичений бромовий розчин, збовтують зайвину брому в воді і залишають на ніч устоятися. Щоб уберегти слизові оболонки рота від шкідливого впливу бромової пари, наповнювати піпету можна через промивалку з водою.

Обчислення. На 25 куб. см йоду витрачено 22,20 куб. см тіосульфату.

$$K_{Br} = \frac{22,20 \cdot 0,09963}{25,00} = 0,088471$$

Кількість бром у 1 куб. см, цебто

$$T_{Br} = 0,080 \cdot 0,088471 = 0,007078$$

У 100 куб. см: $0,007078 \cdot 100 = 0,7078$ г Br.

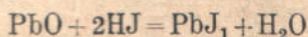
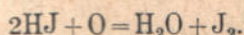
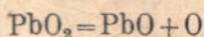
Ця кількість є в 25 куб. см взятої бромної води, а в 100 куб. см її буде в 4 рази більше, цебто 2,831 г.

Таким самим способом визначають Cl в хлорній воді. У тому разі, коли невідома концентрація Br або Cl, роблять попередні грубі визначення за вказівками, поданими на стор. 112.

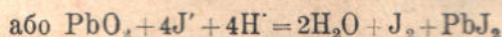
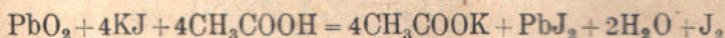
5. Визначення оливо IV-оксиду

Визначення оливо IV-оксиду провадять із зайвиною ацетатної кислоти та її натрійної соли.

Хемізм визначення можна позначити такими рівняннями:



Сумарне рівняння матиме такий вигляд:



Ацетатна кислота дає чотиривалентне оливо; воно розчинне, тим то реагує з КJ, вив'язуючи йод. У наслідок цього 4-валентне оливо переходить у 2-валентне, що й позначено вищеподаними рівняннями. Натрій-

* 127 г йоду вив'язують з КJ 80 г. Br, а 1,27 г вив'язують 0,8 г. Треба тільки визначити, в якому об'ємі бромної води міститься 0,8 г Br.

апетат потрібний, щоб розчинити PbJ_2 . Досвід показує, що на 0,1 г PbO_2 треба брати близько 2 г натріяцетату.

Техніка визначення. Відсіпку беруть таку, щоб на титрування йоду, що вив'язався, витрачати 25—30 куб. см тіосульфату. Обчислюють це так. Одна грам-молекула PbO_2 вив'язує два грам-атоми йоду; постає питання, яка кількість оливо IV-оксиду вив'язує йод, що міститься в 25 куб. см децинормального розчину?

2×127 г йоду вив'язують 233,9 г. PbO_2

$$25 \text{ куб. см } 0,1N J = \frac{2 \times 127 \times 25}{2 \times 10 \times 1000} \quad \text{X} \quad \text{„}$$

Щоб дістати вартість для X, ми повинні виконати ті самі арифметичні дії над одною грам-молекулою PbO_2 , що їх подано для 2 грам-атомів йоду.

Очевидно, $X = \frac{233,9 \times 25}{2 \times 10 \times 1000}$, цебто близько 0,3 г.

З рівняння видно, що KJ треба брати приблизно втричі більше на вагу, ніж PbO_2 . Більшої зайвщини KJ треба безперечно уникати, бо від цього випадає PbJ_2 . Треба мати на увазі, що для усійшого визначення кінце треба, щоб PbO_2 був добре розтертий. Якщо не дуже дрібно розтерти, то, щоб розчинити, доводиться витратити кілька годин.

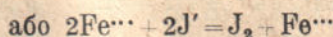
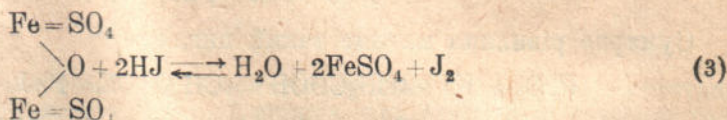
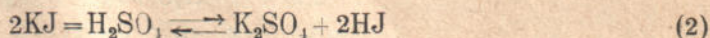
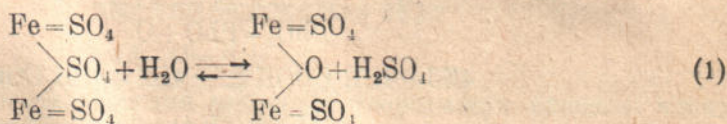
Послідовно визначення PbO_2 треба провадити так.

Відсіпку близько 0,3 г PbO_2 всипають у колбочку місткістю 100 куб. см, додають 1 куб. см концентрованої кислоти й 10 куб. см води. Окремо розчиняють 1 г KJ в 5 куб. см води, і додають краплями до PbO_2 ; коли енергійно струшувати, весь порошок розчиняється за кілька хвилин. Якщо розчин дуже охолоджений, його злегка підігрівають (можна долонею руки) до звичайної температури.

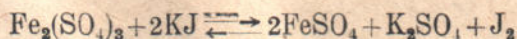
Йод, що вив'язався, титрують тіосульфатом. На підставі знайденої кількості йоду обчислюють, скільки відсотків PbO_2 є в узятій відсіпці.

6. Визначення соли тривалентного заліза¹

Як приклад розберемо визначення нейтральної соли $Fe_2(SO_4)_3$. Хемізм визначення можна ілюструвати такими рівняннями:



Склавши ліві та праві частини рівняння та скоротивши однакові члени, матимемо:



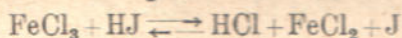
¹ Н. А. Тананаєв, О некоторых свойствах солей железа, Киев, (1924), 4.

Як видно з рівняння, реакція відбувається за першою йодометричною схемою. У сумарному рівнянні нема кислоти, потрібної, щоб утворювався HJ ; це пояснюється тим, що кислота утворюється в самому хемічному процесі. Оборотноість реакції буде цілком зрозуміла, якщо згадаємо, що утворення разом з йодом речовин, що легко оксидуються, спричинюється до того, що реакція відбувається в другий бік. Очевидно, що коли видалити йод із сфери рівноваги, то це спричиниться до того, що реакція відбуватиметься зліва направо до кінця. Ми дійдемо цієї мети, якщо з самого початку додамо з зайвиною тіосульфату; він швидко й увесь вбирає в себе йод, що вив'язується; крім того, потрібна велика зайвина KJ .

Техніка визначення¹. У колбочку місткістю близько 200 куб. см насипають 10 г кристалічного KJ , потім наливають 50 куб. см тіосульфату. Коли KJ розчиниться, додають 25 куб. см приблизно децинормального розчину $Fe_2(SO_4)_3$ і, через 10 хвилин, відтитровують зайвину тіосульфату йодом з крохмалем, поки не з'явиться синя барва.

Обчислення роблять так само, як і в усіх інших випадках титрування з зайвини. Щоб виготувати децинормальний розчин тривалентного заліза, виходять з величини грам-еквівалента: для $Fe_2(SO_4)_3$ грам-еквівалент- $\frac{M}{2}$, для нітратного й хлоридного заліза $= \frac{M}{1}$.

Спосіб визначати залізо III-хлорид, що його запропонував Мор, має на увазі кисле, хлоридокислотне середовище²:



У колбу місткістю близько 300 куб. см кладуть один грам речовини, розчиняють у невеликій кількості води з кількома краплями HCl і витискають повітря струменем CO_2 . Потім додають 5—6 г KJ , затикають колбу затичкою й залишають стояти близько 30 хвил. Йод, що вив'язався, відтитровують тіосульфатом. Якщо за кілька хвилин розчин посинів, то його знебарвлюють тіосульфатом. Коли знов з'явиться барва, то це доводить, що процес відбувається поволі, а це залежить від того, що мало KJ . Додавши його 1—2 г, повторюють спробу. Визначення можна вважати за закінчене, коли не буде більше з'являтися синя барва.

Само собою розуміється, що під час титрування конче треба перепускати струмінь CO_2 .

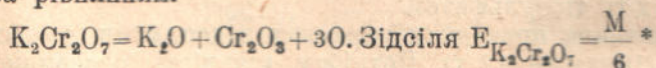
Спроба вдається тим краще, чим менша HCl та чим більше KJ .

Якщо багато вільної кислоти, її нейтралізують лугом.

Титрувати зайвини в даному разі не можна, бо вільна кислота руйнує тіосульфат.

7. Визначення розчинних хроматів

Усі хромати в кислому розчині перетворюються на біхромати, що редууються за рівнянням:

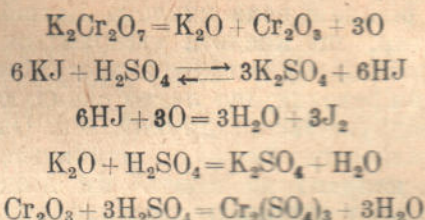


¹ Описаний тут спосіб визначати солі заліза автор дослідив поки тільки для децинормальних розчинів сульфатів і нітратів (1912 р.). 1914 року Lander і Geak опублікували свій спосіб визначати солі двовалентного заліза, збудований за тим самим принципом — Analyst, 39, 116. — Centralbl. 1914 (1), 1605 с.

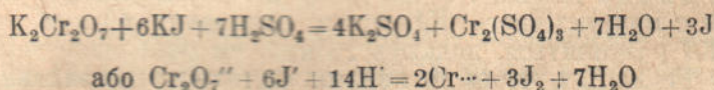
² За Мором, вільні H_2SO_4 та HNO_3 шкодять у процесі визначення. Lehrbuch der chem.-analyt. Titrirmethode, 1896 р., 352 стр.

* Очевидно, що для $K_2Cr_2O_7$ грам-еквівалент $= \frac{M}{3}$.

Взаємовплив між $K_2Cr_2O_7$ та KJ можна висловити такими рівняннями:



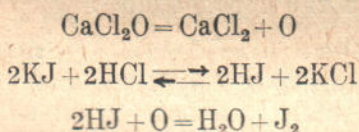
Склавши ліві та праві частини рівнянь і скоротивши однакові члени, матимемо сумарне рівняння:



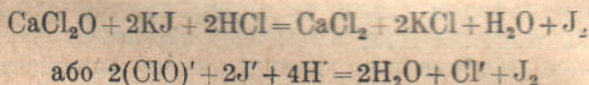
Техніка визначення нічим не візниться від визначення титру тіосульфату за калій-пірохроматом.

8. Визначення хлорового вапна $CaCl_2 + Ca(ClO)_2$

Взаємовпливаючи з підкисленим розчином калій-йодиду, $CaCl_2O^*$ розпадається за рівнянням:



Сумарне рівняння матиме такий вигляд:



Звідсіля: $E_{CaCl_2O} = \frac{M}{2}$.

Завдання тут власне в тому, щоб визначити, скільки є відсотків хлору¹.

Техніка визначення. Відсіпку², взяту щоб виготувати децинормальний розчин, розтирають у порцеляновій ступці, додавши туди трохи води, на одностайну кашку; потім розводнюють її, перемішуючи, до рідкої консистенції. Молоко, що утворилося, змивають водою в колбу, доливають води до риси й добре збовтують. Потім беруть 25 куб. см каламутного течива й доливають до зайвини підкисленого розчину KJ . Йод, що в'язався, титрують тіосульфатом.

Краще визначення провадити окремими відсіпками, розрахованими на 25—30 куб. см (близько 0,2 г). Потрібну кількість речовини відважують у великій склянці з притертою затичкою, обливають невеликою кількістю води (10 куб. см) і обробляють зайвиною підкисленого розчину KJ .

* $CaCl_2 + Ca(ClO)_2 = 2CaCl_2O$; тим то, складаючи рівняння, ми беремо цю формулу.

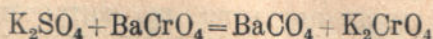
¹ Тут треба розуміти хлор, що вив'язався з хлорового вапна під впливом кислоти.

² Хлорове вапно дуже вологовбирне, тим то важити його треба в скляночці з притертою затичкою.

Подвійну зайвину КJ, півторачну кількість кислоти, потрібну на одно титрування, враховують так само, як це вказувалося для хроматів.

9. Визначення сульфатів за Андрюсом¹

Якщо до даного об'єму сульфату додати з зайвиною хлоридокислотного розчину BaCrO_4 , то еквівалентна кількість розчинного в воді хромату заміщає сульфат:



Хромат, що утворився, коли обробити розчин підкисленим розчином КJ, заміщає еквівалентна кількість йоду; йод титрують тіосульфатом. Отже, Андрюсів спосіб, як бачимо, можна здійснити за допомогою методи подвійного заміщення.

Зайвина BaCrO_4 , що є в розчині, також впливає на НJ, вив'язуючи йод. Тим то, коли утвориться BaSO_4 , вив'язують в осад зайвину взятого барійхромату, неутралізуючи НСl амоніаком або кальцій-карбонатом. Відщидивши осад BaSO_4 та BaCrO_4 , у відщідку дістають K_2CrO_4 , що його й визначають йодометричним способом.

Розчин BaCrO_4 у хлоридній кислоті за Андрюсом треба готувати багато, щоб його могло стати на довший час. Такий спосіб виготовлення дає певність, що потрібна кількість BaCrO_4 ввійде в реакцію з сульфатом.

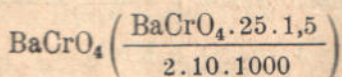
Проте Райтер² довів, що BaCrO_4 , коли довго зберігати його розчин, оксидує НСl, вив'язуючи з неї хлор; BaCl_2 , що утворюється, також входить у реакцію з сульфатом, зменшуючи наслідки визначення. Тим то Брунс³ запропонував додавати до підкисленого хлоридною кислотою розчину тіосульфату порошку BaCrO_4 , змуленого в воді. 5 куб. см змуленого в воді порошку містить у собі 0,5070 г BaCrO_4 . Зручний своєю простотою Брунсів варіант не дає проте об'єктивних ознак до того, щоб спостерегти момент, коли потрібна кількість BaCrO_4 прореагувала з сульфатом.

Тим то доцільніше дотримуватися Андрюсового способу, але тільки розчиняючи BaCrO_4 в хлоридній кислоті щоразу, не готуючи запасу.

Уживаний на осаджування BaCrO_4 має бути чистий і не мати в собі розчинних барійних солей, від розчинного хромату й до барій-карбонату. Не маючи готового препарату, можна приготувати BaCrO_4 так:

Відважують на терезах середньої чутливості потрібну кількість K_2CrO_4 , готують приблизно 0,1 N розчин, підкислюють ацетатною кислотою й поволі осаджують при температурі, близькій до кипіння, гарячим розчином тривідсоткового розчину барій-хлориду, взятого в розрахованій кількості. Осад, що утворюється, трохи промивають гарячою водою за допомогою декантації, висушують і зберігають у банці з притертою затичкою.

Техніка визначення. Готують приблизно децинормальний розчин K_2SO_4 . Щоб титрувати, берут 25,00 куб. см розчину, нагрівають, поки почне закипати, додають розчинену в НСl півторачну кількість



і помішують розчин, нагріваючи протягом кількох хвилин. Розчин охолоджують, неутралізують амоніаком (до переходу жовтогарячої барви в жовту), або натрійкарбонатом (поки не перестануть вив'язуватися пухирці CO_2). Осад цідять у конічну колбу й промивають. До відщідку

¹ Amer. Chem. Journ. 2. 567.

² Chem. Zeit. 22, 357 (1898).

³ Zeit. f. anal. Ch.— XLV, 573 (1906).

додають обчислену кількість КJ і H₂SO₄*, чекають 15 хвилин і титрують йод, що вив'язався, розчином тіосульфату.

BaCrO₄ трохи розчинний у воді; тим то з витраченої кількості тіосульфату віднімають 0,15 куб. см 0,05 N розчину тіосульфату на кожні 100 куб. см відцідку¹.

Обчислення. Взято точну відсіпку, щоб виготувати децинормальний розчин K₂SO₄. На 25,00 куб. см розчину K₂SO₄ витрачено 37,20 куб. см розчину тіосульфату (K=0,1).

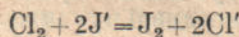
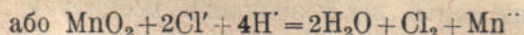
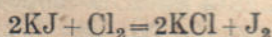
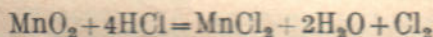
Обчислюючи, треба взяти до уваги, що витрачена кількість тіосульфату еквівалентна кількості барій-хромату, що прореагував з K₂SO₄. А барійхромат в йодометричній реакції має грам-еквівалент, що дорівнює $\frac{M}{3}$, а в реакції з K₂SO₄ — $\frac{M}{2}$. Тим то для цього випадку Q = $\frac{2}{3}$. Звідсіля маємо:

$$K_{K_2SO_4} = \frac{37,20 \cdot 0,1 \cdot \frac{2}{3}}{25,00} = 0,09920$$

$$\text{Отже, } C_n = 100 \cdot 0,0992 \cdot 10 = 99,20\%$$

Деякі вищі кисневі сполуки, безпосередньо взаємовпливаючи з підкисленим розчином КJ, не вив'язують йоду. Проте, за допомогою проміжних реакцій і такі сполуки можна визначати йодометричним способом. Звичайно для цього розкладають кисневі сполуки концентрованою HCl; тоді вив'язується Cl; його перепускають через газовідвідну трубку в розчин КJ, що міститься в іншій посудині. Йод, що вив'язався, титрують тіосульфатом.

10. Визначення манган IV-оксиду (MnO₂)



$$\text{Звідсіля } E_{MnO_2} = \frac{M}{2}$$

Щоб визначити його, беруть відсіпку манган IV-оксиду з таким розрахунком, щоб кількість вив'язаного йоду становила децинормальний розчин у даному об'ємі.

Припустімо, що нам треба взяти відсіпку, розраховану на 250 куб. см децинормального розчину йоду.

Потрібна кількість визначиться з таких співвідношень:

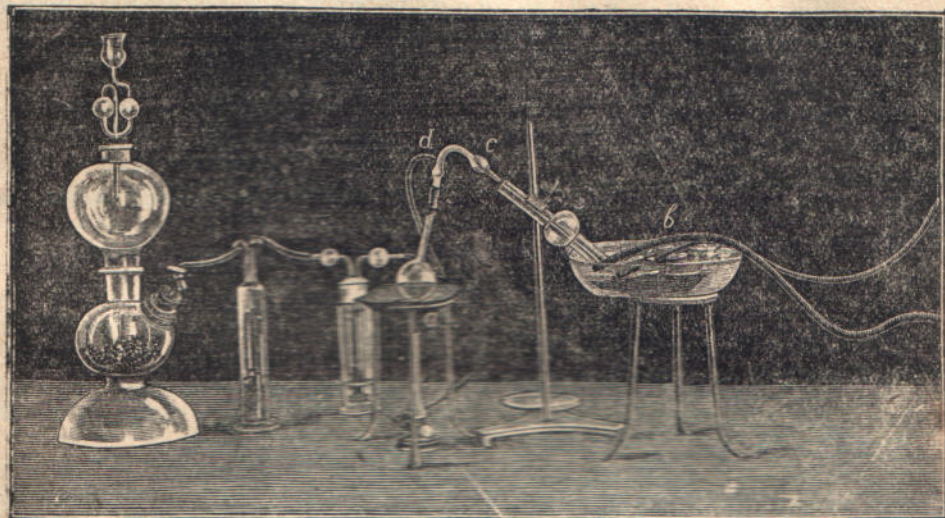


$$\frac{2 \times 127 \times 250}{2 \times 10 \times 1000} \longleftarrow X \quad \quad X = \frac{87 \times 250}{2 \times 10 \times 1000}$$

* Обчислення подано, коли говорилося, за визначення титру тіосульфату за допомогою K₂Cr₂O₇.

¹ За Брунсом. Holliger дає зовсім іншу цифру — 0,13 — 0,17 куб. см 0,1 N розчину тіосульфату. Див. „Zeit. f. anal. Ch.“, XXIX, 84 (1910).

Відважену кількість MnO_2 всипають у колбочку *a* (мал. 21), заливають невеликою кількістю води, потім швидко доливають 20—25 куб. см концентрованої HCl і закривають колбу. У приймач *b* наливають розчин калій-йодиду, взятого з зайвиною (подвійна кількість проти гаданої кількості вив'язаного йоду). Треба розчину KJ взяти стільки, щоб кінець трубки *c* заходив у самий розчин. Розчин KJ , нагріваючись, дуже часто перекидається з приймача в колбу *a* від несподіваних змін тиску в колбі *a*. Щоб запобігти цьому, через прилад перепускають струмінь індиферент-



Мал. 21.

ного газу (як ось водню) з Кіппового апарату. Цей апарат сполучають з приладом бічною трубкою *d*. Водень, щоб очистити його, треба попередю перепускати через промивалки з підкисленим розчином $KMnO_4$ та водою. Нагрівати треба доти, поки манган IV-оксид¹ знебарвиться. Часто під кінець розкладу чути тріск; це залежить від вбирання в приймачі гарячої пари HCl . Коли скінчиться розклад, підсилюють струмінь водню, здійснюють кавчук з *d* і відокремлюють від колбочки приймач разом з трубкою *c*. Те, що в приймачі, виливають у колбу, змивають водою розчин йоду, що залишився на стінках у приймачі й трубці, і наповнюють колбу до риси. Щоб титрувати, беруть по 25 куб. см розчину й титрують, як звичайно, тіосульфатом.

Свіжоосаджений манган IV-оксид можна визначати безпосередньо, бо він вив'язує йод, безпосередньо взаємовпливаючи з підкисленим розчином KJ .

Так само, як і манган IV-оксид, визначають PbO , манію ($2PbO \cdot PbO_2$, грам-еквівалент = $\frac{M}{2}$), $KClO_3$ (грам-еквівалент = $\frac{M}{6}$) і взагалі всі оксидатори, що вив'язують хлор, взаємовпливаючи з HCl .

III. Правило зайвин

Усі завдання, що їх розв'язують в йодометрії за правилом зайвин, можна розбити на дві категорії.

¹ Іноді визначувана речовина розкладається цілком, іноді лишається нерозчинний безбарвний порошок SiO_2 .

А. Завдання, основані на йодометричному визначенні оксидатора (майже завжди калій-хромату). У цьому разі оксидатор править за зайвину, що її й визначають йодометричним способом.

В. Завдання, основані на йодометричному визначенні мінеральних кислот. У цьому разі кислота править за зайвину, що її й визначають йодометричним способом.

1. Завдання, основані на йодометричному визначенні оксидатора

а) З одної зайвини. Цим способом визначають катіони важких металів (Pb, Ba тощо), що з хромат-аніоном дають нерозчинні осадки. Розчин, що має в собі зайвину хромат-аніона, після того, як його обробити підкисленим розчином КJ, вив'язує в еквівалентній кількості йод; цей йод і титрують тиосульфатом. Як приклад, розберемо визначення барійних солей.

Визначення $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

До 25,00 куб. см барій-хлориду доливають 50,00 куб. см розчину K_2CrO_4 ($K=0,1 N$), що його титр визначено йодометричним способом. Зайвину K_2CrO_4 обробляють підкисленим розчином КJ; йод, що вив'язався, титрують тиосульфатом ($K=0,1 N$). Припустимо, що на титрування йоду витрачено 12,60 куб. см розчину тиосульфату.

Визначити, скільки відсотків в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, якщо відсіпку взято таку, що дорівнює теоретично розрахованій для того, щоб виготувати 0,1 N розчин. Тут треба мати на увазі, що грам-еквівалент K_2CrO_4 в йодометричній реакції дорівнює $\frac{M}{3}$, а в реакції з $BaCl_2$ — $\frac{M}{2}$.

Обчислюючи за формулою $A'K'E' = A \cdot K \cdot E''$ і беручи на увагу, що сучинник переходу від калій-хромату до тиосульфату дорівнює одиниці, матимемо:

$$25,00 \cdot K_{BaCl_2} \cdot \frac{M}{2} = (50,00 \cdot 0,1 - 12,60 \cdot 0,1) \frac{M}{3}$$

$$\text{Звідсіля} \quad K_{BaCl_2} = \frac{3,74}{25,00} \cdot \frac{2}{3} = 0,09973$$

$$\text{Отже,} \quad C_n = 100 \cdot 0,09973 \cdot 10 = 99,73\%$$

Міркування за те, як вибирати концентрацію компонентів титрування та спосіб оброблення осаду ($BaCrO_4$), докладно подано в параграфі про правило зайвин.

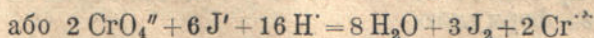
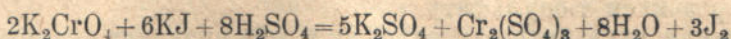
в) З подвійної зайвини. Цим способом визначають аніони, що дають практично нерозчинні осадки з вищезгаданими катіонами (Ba, Ag, Pb тощо). Для прикладу розберемо визначення сульфатів.

Визначення K_2SO_4 за Шольцом¹

Хід визначення K_2SO_4 оснований на таких рівняннях:



¹ Centralbl. 1906 p. (I), 498 стор. Див. також F. Telle. Centralb. 1906, (II), стор. 277 (перевірка Scholtz'ового способу). Farnsteiner. Centralbl. 1892, (I), 455 (визначає, не ціплячи попереду $BaSO_4$).



До даного об'єму розчину K_2SO_4 треба додати зайвину титрованого розчину BaCl_2 .

Осад BaSO_4 відціджують і промивають, бо за Шольцом між BaSO_4 і K_2CrO_4 відбувається взаємовплив за рівнянням:



До відцідку додають з зайвиною титрованого розчину K_2CrO_4 ; лишок його обробляють зайвиною підкисленого розчину KJ . Йод, що вив'язався, титрують тіосульфатом.

Попереду визначають титр розчину K_2CrO_4 йодометричним способом; потім, як зазначалося вище, з зайвини визначають титр розчину BaCl_2 ; відсипку $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взято з розрахунку, що його грам-еквівалент дорівнює $\frac{M}{2}$.

Припустімо, що взято точну відсипку K_2SO_4 , щоб дістати децинормальний розчин.

Тепер до 10,00 куб. см розчину додамо 25,00 куб. см розчину BaCl_2 ($K=0,09973$). Нагріваємо, поки закипить, цідимо й промиваємо осад BaSO_4 . До відцідку додаємо 50,00 куб. см розчину K_2CrO_4 ($K=0,1$), нагріваємо, поки закипить, цідимо й промиваємо, щоб видалити з осаду K_2CrO_4 . До відцідку додаємо підкисленого розчину KJ , чекаємо 15 хвилин і титруємо йод, що вив'язався, розчином тіосульфату ($K=0,1$). Припустімо, що тіосульфату витрачено 27,50 куб. см.

Беручи на увагу все сказане тоді, коли гово йлося за обчислення відсотку барій-хлориду, в даному разі матимемо:

$$K_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{25,00 \cdot 0,09973 - (50,00 \cdot 0,1 - 27,50 \cdot 0,1)^{2/3}}{10,00} = 0,09933$$

Звідсіля

$$C_n = 100 \cdot 0,09933 \cdot 10 = 99,33\%.$$

Так самісінько визначають галогеніди алькалійних металів, коли через щось не можна або небажано визначати їх за методом осаджування. Галогенід обробляють зайвиною титрованого розчину AgNO_3 ; до лишку AgNO_3 додають з зайвиною титрованого розчину K_2CrO_4 і його й визначають йодометричним способом.

2. Завдання, основані на йодометричному визначенні кислот

а) З одної зайвини. З одної зайвини визначають луги, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , оксиди або гідрати та карбонати Ba , Sr , Ca , Mg , Zn , Cd .

З зайвини в комбінації з правилом подвійного заміщення визначають солі, що їх після прожарювання заміщають оксиди або карбонати, розчинні в воді або в мінеральних кислотах.

Приміром, після прожарювання $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CaC_2O_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ відповідно виходять Na_2CO_3 , CaCO_3 , BaO .

Суть визначення полягає в тому, що дану відсипку¹ або відміряний об'єм досліджуваного розчину пересичують розчином титрованої кислоти.

¹ Якщо треба, попередю прожарену.

Лишок цієї кислоти обробляють зайвиною KJ і KJO_3 ; йод, що вив'язався, титрують розчином тіосульфату.

Обчислення проводять так само, як у всіх випадках титрування з одної зайвини, цебто за формулою:

$$K = \frac{A_1 K_1 Q - A_2 K_2 Q_n}{V}$$

Знайшовши K , обчислюють за загальною формулою відсоток.

Йодометричне визначення з одної зайвини рідко відбувається так, щоб хід визначення не ускладнився від того, що випадає осад. Запобіжні заходи, зв'язані з обробленням осаду, відпадають. Техніка визначення може бути дуже проста. Треба тільки дбати про те, щоб концентрація кислоти, що переходить в осад, не була дуже мала, бо реакція між HJ та HJO_2 в розведених розчинах відбувається дуже поволі.

в) З подвійної зайвини. Розчинні соли Ba , Sr , Ca , Zn , Mn , Cd , Ag дають малорозчинні осадки, якщо на них впливають розчини Na_2CO_3 . Якщо титрований розчин соди взяти з зайвиною, а лишок переситити зайвиною розчину мінеральної кислоти, то йодометричне визначення вищезазначених солей можна провадити з подвійної зайвини.

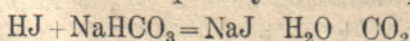
Обчислення проводять так само, як у всіх випадках титрування з подвійної зайвини, цебто за формулою:

$$K = \frac{A_1 K_1 Q_1 - A_2 K_2 Q_2 + A_n K_n Q_n}{V}$$

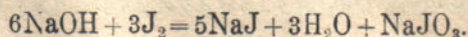
Знайшовши K , обчислюють за загальною формулою відсоток.

§ 41. Другий тип завдань: $H_2O + J_2 \rightleftharpoons 2HJ + O_2$

Викладаючи загальні відомості про йодометрію, ми говорили, що реакції окисації йодом оборотні. Оборотність реакції залежить від того, що разом із оксидатором утворюється HJ ; коли набереться багато оксидатора, то HJ розпадається на воду та йод, цебто реакція починає відбутися в протилежний бік. Отже, реакція окисації не доходить до кінця, тим то нема змоги визначити кількість речовин, що оксидуються. Раз HJ є фактор, що не дає реакції відбутися до кінця, то, коли видалити HJ із сфери взаємовпливу речовин, що реагують, то постане змога довести до кінця окисацію визначуваних речовин. Цього можна дійти, якщо ми перетворимо HJ на неутральну сіль бікарбонатом:



Ідкі та карбонатні¹ луги не можна брати, щоб неутралізувати HJ , бо вони не тільки неутралізують HJ , але й почасти оксидуються коштом йоду, утворюючи сіль, що має в собі кисень:



Кількість додаваного бікарбонату в різних випадках можна визначити спробою і вона цілком залежить від характеру рівноважної реакції. Іноді досить узяти подвійну кількість проти розрахованої за рівнянням, а іноді обчислену кількість доводиться збільшувати вдасятеро.

* Тут Q дорівнює одиниці.

** Тут Q дорівнює одиниці.

¹ Звичайні препарати $NaHCO_3$ мають у собі домішку Na_2CO_3 , тим то конче треба попередити випробувати бікарбонат, чи чистий він. Для цього треба до насиченого на холоді розчину додати кілька крапель розведеного (прим., 0.1N) розчину йоду. Якщо йод знебарвлюється, то, очевидно, такий препарат не можна безпосередньо вживати на титрування, а тільки після того, як через розчин бікарбонату попередити вуглець IV-оксид.

Той факт, що NaHCO_3 є найпридатніший, щоб неутралізувати HI , не є доказ того, що NaHCO_3 цілком індиферентний до йоду¹. За Кольтгофом, NaHCO_3 за деяких умов може спричинитися до утворення соли гіпйодитної кислоти (гіпйодиту). Приміром, якщо до розчину йоду, коли в ньому є бікарбонат, додавати з бюрети розчину тіосульфату, то може статися помилка близько 2,5% через утворення гіпйодиту. Якщо ж, навпаки, до розчину тіосульфату, коли в ньому є та сама кількість бікарбонату, доливати з бюрети розчину йоду, то наслідки будуть правильні. Пояснити це можна тим, що реакція між йодом і тіосульфатом відбувається швидше, ніж реакція між йодом та гідроксильними йонами.

Правда, розв'язуючи більшість завдань другого типу, йод, коли є в розчині бікарбонат, треба титрувати тіосульфатом і виходять правильні наслідки. Щоб пояснити це, треба взяти на увагу, що під час неутралізації HI бікарбонатом завжди вив'язується карбонатна кислота, через що в розчині весь час є бодай невелика зайвина водневих йонів. Це заважає утворюватися гіпйодитові.

Ось через що, розв'язуючи завдання другого типу, треба дбати, щоб досить вив'язувалося карбонатної кислоти².

Хоч NaHCO_3 і зрушує рівновагу, проте небагато речовин можна титрувати безпосередньо йодом. А більшість визначень роблять за допомогою правила зайвини, цебто до досліджуваної речовини додають з зайвиною йоду і лишок його титрують тіосульфатом.

1. Визначення арсенітної кислоти (As_2O_3).

Розчин арсенітної кислоти готують так само, як це вказувалося, коли визначали титр йоду за AsO_3 .

На визначення беруть 25,00 куб. см розчину й пересичують 50,00 куб. см розчину йоду. Зайвину йоду, добре перемішавши, титрують розчином тіосульфату. Обчислення роблять так само, як і в усіх інших випадках титрування з одної зайвини, цебто за формулою:

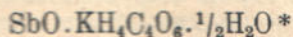
$$K = \frac{A_1 K_1 Q_1 - A_2 K_2 Q_2}{V}$$

Тут $Q_1 = Q_2 = 1$.

Визначивши сучинника нормальности, обчислюють відсоток.

Аналогічно з As_2O_3 визначають Sb_2O_3 .

Приклад. Блювотний камінь (калій-стибій-тарtrat):



Через те, що стибій III-гідроксид ($\text{Sb}(\text{OH})_3$), що видаляється з розчину під впливом бікарбонату, нерозчинний, до розчину додають сеньетову сіль (подвійний тарtrat калію та натрію). Через те, що утворюється складний стибій-тарtratний йон, гідрат оксиду не випадає з розчину.

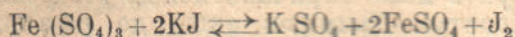
¹ Це буде зрозуміло, коли взяти на увагу, що NaHCO_3 , хоч і в найменшій мірі, а гідролізує. Тим то в розчині бікарбонату є деяка кількість гідроксильних йонів. Див. титрування Na_2CO_3 за Варлером.

² Kolthoff. Zeit. f. anal. Ch. LX, 333=352 (1921). Див. також Batey. Analyst, 36, 132 (1911). Müller i Diefenthaler. Zeit. f. anorg. Ch. LXVII: 423 (1910). Foerster i Guy. Zeit. f. Electroch. IX, 1 (1903).

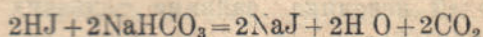
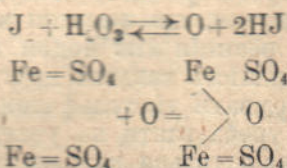
* Блювотний камінь (калій-стибій-тарtrat) визначають так, як As_2O_3 і Sb_2O_3 , бо він є сіль стибій III-оксиду. Якщо в калій-гідро-тарtratі ($\text{KH}_4\text{C}_4\text{O}_6$) всю молекулу,

2. Визначення соли двовалентного заліза

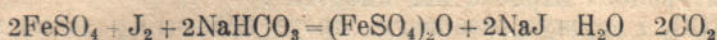
Ми бачили, що реакція між KJ та тривалентним залізом оборотна:



Якщо ми не тільки не будемо виводити йод із сфери рівноваги, але ще й до того будемо сприяти, щоб він оксидував двовалентне залізо, то йод оксидуватиме його до кінця за рівнянням:



Сумарне рівняння матиме такий вигляд:



У цьому рівнянні нема підстав для оборотності реакції, отже, є змога визначити кількість двовалентного заліза.

Отже, відповідно міняючи умови, ми можемо скористати з тої самої рівноважної реакції, щоб мати кількісні наслідки при двох протилежних напрямках ходу реакції.

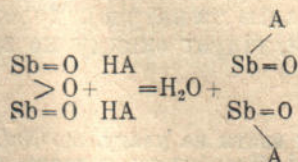
Щоб не випадав осад основної соли, до розчину додають сеньєтової соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$).

Як видно з рівняння, $E_{\text{FeSO}_4} = \frac{M}{1} = M$. Отже, 1 грам-атом заліза відповідає 1 грам-атомові йоду.

Техніка визначення. На аналізу беруть якийнебудь сульфат двовалентного заліза, як ось: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Морова сіль).

Відсіпку, взяту для того, щоб виготовити децинормальний розчин, розчиняють у відповідному об'ємі води, попередю перевареної, підкисленої FeSO_4 і насиченої CO_2 . Прокип'ятити та наситити CO_2 треба обов'язково, щоб не оксидувався FeSO_4 ; підкислення не дає випадати основній солі, але зайвіна кислоти має бути якнайменша. У кінчну колбу місткістю близько 250 куб. см наливають 10 куб. см десятивідсоткового розчину $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 25 куб. см насиченого¹ розчину бікарбонату, 50 куб. см децинормального розчину йоду й, нарешті, 25 куб. см розчину двовалентного заліза. Перемішавши розчин і накривши склянку годинниковим склом,

крім водневого йона, позначимо А, то утворення бловотного каменю можна позначити так:



Дістанемо сіль з тривалентним стибієм, що оксидуючись перетворюється на п'ятивалентний стибій. Звідсіля постає змога визначити бловотний камінь за другою схемою.

¹ Насичують при звичайній температурі, бо коли нагрівати, бікарбонат переходить у соду й вив'язується CO_2 .

залишають стояти 5 хвилин, після чого зайвину йоду відтитрують тіосульфатом.

Титрування провадять доти, доки синя барва не перейде в жовту, що властива солі двовалентного заліза. Хоч перехід цей і так помітний вразно, проте індикатора беруть трохи більше, ніж звичайно — не менш як 5 куб. см.

Сіль двовалентного заліза дуже легко оксидується, тим то всі маніпуляції з нею треба провадити в струмені CO_2 . Вуглець IV-оксидом наповнюють як піпету перед тим, як відбирати пробу, так і склянку, де міститься реакційна суміш. Після того, як остання крапля розчину FeSO_4 змішалася з йодним розчином, перепускати CO_2 далі зайво.

Якщо FeSO_4 виготовляли, розчиняючи залізо в H_2SO_4 , то зайвину цієї кислоти неутралізують бікарбонатом і роблять як зазначено вище.

3. Визначення KCN *

Спосіб визначення оснований на рівнянні:



З рівняння видно, що для цієї реакції $E_{\text{KCN}} = \frac{M}{2}$

Техніка визначення. Калій-ціанід звичайно має в собі вільний їдкий луг, що впливає на йод. Тим то взату відсипку, всипавши в колбу відповідної місткості, розчиняють у воді, попередно насиченій вуглець IV-оксидом. У такому разі їдкий луг переходить у бікарбонат. Далі доливають до ризи води, також насиченої вуглець IV-оксидом.

Відмірений об'єм розчину KCN титрують йодним розчином, поки не з'явиться жовтий відтінок.

Крохмалю в даному разі брати не можна, бо він дає синю барву не тільки, коли є в розчині йод, але й йодоціанід, що утворюється в цій реакції.

4. Визначення споршкованого цинку за Топфом¹

Якщо на цинк впливати йодним розчином, то він перетворюється на ZnJ_2 . Тим то грам-еквівалент Zn дорівнює його грам-атомові, поділеному на два.

Техніка визначення. Коли хотять виготовити розчин цинку в даному об'ємі, прим., 100 куб. см, то спершу відважують йод у подвійній проти розрахованої за рівнянням кількості. Для цього в скляночці з добре притертою затичкою відважують потрібну кількість каліййодиду, розчиненого в невеликій кількості води, вживаючи всіх застережних заходів, зазначених у параграфі про визначення титру тіосульфату.

Дізнавшись, скільки важить скляночка з розчином KJ, далі всипають розраховану кількість чистого йоду і знов важать. З різниці дізнаються, скільки важить йод. Нарешті, в скляночку всипають розраховану й попередно зважену на терезах середньої чутливості кількість споршкованого цинку і знов важать. З різниці дізнаються, скільки точно важить споршкований цинк. Потім збовтують протягом 30 хвилин, поки не розчиниться майже весь споршкований цинк. Щоб швидше він розчинявся, Топф радить збовтувати із скляними або кварцовими кульками, кинутими

* Fordos et Gélis, „Jahresb.“, 1852, 725 стор.

¹ Zeit. f. anal. Ch., XXVI, 286 (1887).

в скляночку бо від того краще подрібнюється спорошкований цинк. Додаток та цинкоксид залишаються нерозчиненими. Щоб розчинити цинкоксид, додають 2 куб. см 50% ацетатної кислоти і знову збовтують. Прозорий розчин зливають у колбу і змивають трубку та внутрішні стінки скляночки водою, що має в собі трохи КJ. Потім доливають водою до риси, перемішують, беруть по 25,00 куб. см і лишок йоду титрують тіосульфатом.

Обчислення провадять так само, як це вказано на визначення As_2O_3

5. Визначення нітритів (солей нітритної кислоти) за Фольгардом¹

До відміряного об'єму розчину нітриту ($NaNO_2$ або KNO_2) доливають подвійний об'єм розчину $KMnO_4$. Потім поволі доливають з зайвиною сульфатної кислоти. Нагрівають до 40—50°. Чекають, поки охолоне розчин, додають КJ і титрують йод, що вив'язався, розчином тіосульфату.

Обчислення провадять так само, як це вказано на визначення As_2O_2 .

6. Визначення гіпохлоритів (солей гіпохлоритної кислоти) за Пено²

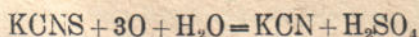
Відміряний об'єм розчину гіпохлориду титрують розчином арсенітної кислоти. За індикатора править йодокрохмальний папірець³. Під час титрування кілька разів беруть капілярно краплинку розчину й доторкаються нею до йодокрохмального папірця. Поки в розчині є гіпохлорит, йодокрохмальний папірець синіє від краплі розчину. Коли ж долити досить розчину арсенітної кислоти, то папірець перестає синіти, якщо його змочувати краплею розчину. Цей момент і стає за ознаку кінця титрування.

Щоб заощадити час, першу титрацію роблять швидко, цілими куб. см, щоб приблизно визначити кінець титрування.

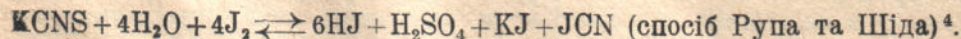
7. Визначення розчинних роданідів (сульфоціанатів)

Коли йод взаємовпливає з розчинними роданідами, то сірка цих роданідів оксидується в H_2SO_4 : $KCNS + 3O + H_2O = KCN + H_2SO_4$.

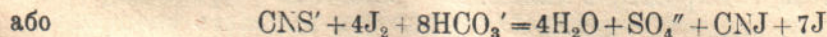
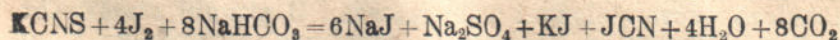
Завдяки цьому постає змога визначити роданіди йодометричним способом.



Сумарне рівняння матиме такий вигляд:



Оборотність реакції зникає, якщо додати бікарбонату.



¹ Див. визначення нітритної кислоти та її солей та йодометричне визначення нітритру $KMnO_4$ за Фольгардом.

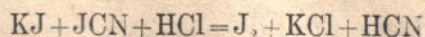
² Penot. Bull. Soc. ind de Mulhouse, № 18 (1852) Jahresb. 1853 p. 644 стор.

³ Йодокрохмальний папірець роблять так: розчиняють 1 г КJ в 100 куб. см прозорого розчину крохмалю, змочують цим розчином смужки цідильного паперу й висушують.

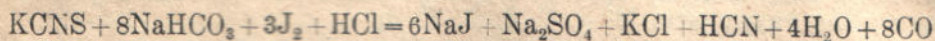
⁴ Berichte, 35, 2191, II (1902).

JCN також дає забарвлення з індикатором, тим то Руп радить провадити титрування без індикатора, поки не зникне жовте забарвлення. Але JCN забарвлює розчин також на жовте, а це утруднює визначити кінець титрування.

Щоб усунути ці незручності, А. Тіль¹ радить додавати до реакційної суміші, коли остаточно вив'яжеться йод, зайвину HCl; під її впливом JCN, коли в розчині KJ, розкладається, вив'язуючи йод:



Отже, за Тілем реакція між йодом та роданідом, врешті, відбувається за рівнянням:



Як видно з рівняння, $E_{KCNS} = \frac{M}{6}$

Очевидно, децинормальний розчин роданіду, виготовлений за цією метою, буде вшестеро легший від звичайно вживаного в методі осаджування. У такому разі, беручи звичайний децинормальний розчин роданіду, на 1 куб. см його треба витратити 6 куб. см децинормального розчину йоду. Щоб не брати великих об'ємів, готують міцніший розчин йоду 0,02N.

Техніка визначення. Беруть 10 куб. см KCNS, водний розчин 2 г NaHCO₃, 50 куб. см 0,02N йоду й залишають стояти в скляночці з притертою затичкою 4 години, після чого можна вважати, що реакція вив'язування йоду скінчилася. Потім реакційну суміш пересичують 20 куб. см 0,2N HCl і титрують зайвину йоду з крохмалем тіосульфатом.

8. Визначення формальдегіду за Роміп'ом²

Хемізм визначення оснований на рівнянні:



Окисація кількісно відбувається тільки в лужному середовищі.

З рівняння видно, що грам-еквівалент формальдегіду дорівнює $\frac{M}{2}$. Отже, 1 куб. см однонормального розчину йоду відповідають 0,015 г формальдегіду.

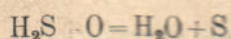
Сорокавідсотковий розчин формальдегіду, що його звичайно звать формаліном, занадто концентрований, щоб його можна було титрувати. Тим то треба його попередньо розводнити.

Техніка визначення. У літрову колбу наливають 10 куб. см розчину формальдегіду й розводять водою до літра. Потім беруть 10 куб. см розведеного розчину формальдегіду, додають 50,00 куб. см 0,01N розчину йоду й краплями міцного розчину NaOH до ясножовтого забарвлення. Чекають 10 хвилин, додають зайвину хлоридної кислоти й титрують йод, що вив'язався, тіосульфатом.

¹ Berichte, 35, 2776. III (1902).

² Zeit. f. anal. Ch., XXXVI, 19 (1897).

9. Визначення двовалентного сульфїду



Звідси́ля дістанемо сумарне рівняння: $\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 = 2\text{HJ} + \text{S}$.

$$E_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{M}{2}$$

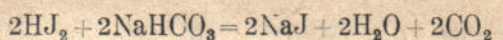
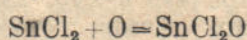
До зайвину йоду з NaHCO_3 доливають, весь час помішуючи, сульфїдної кислоти.

Зайвину йоду відтитровують тїосульфатом. Сїрка, що вив'язується, не перешкоджає титрувати.

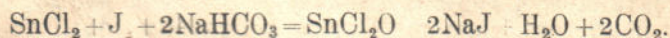
Так само визначають розчинні сульфїди, тільки їх, якщо вони дуже концентровані, розводять перевареною водою.

Нерозчинні сульфїди розкладає HCl ; H_2S , що вив'язується, перепускають у зайвину йодного розчину.

10. Визначення цини



Сумарне рівняння:



Звідси́ля дістаємо $E_{\text{SnCl}_2} = \frac{M}{2}$

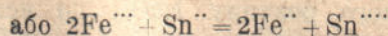
Щоб не випадали цинові сполуки з розчину, разом із зайвиною NaHCO_3 додають сеньетової соли.

Техніка визначення. Сіль двовалентної цини або металеву цинку (щоб швидше розчинялася металева цина, треба додати кілька крапель PtCl_4) розчиняють у хлоридній кислоті в струмені CO_2 . Зайвину кислоти неутралізують, додають NaHCO_3 та сеньетової соли, пересичують йодним розчином і відтитровують його зайвину тїосульфатом. Можна титрувати, безпосередньо доливаючи йодного розчину до соли двовалентної цини. Визначати можна піпетуванням або окремими відсіпками.

Конче треба пам'ятати, що всі маніпуляції з сіллю двовалентної цини треба провадити в струмені CO .

Маючи титрований розчин SnCl_2 , можна визначати ті сполуки, що він їх редукує. Як приклад, розберемо визначення залізоIII-хлориду.

11. Визначення соли тривалентного заліза



Звідси́ля $E_{\text{FeCl}_3} = \frac{M}{1}$

Перед тим, як титрувати, підкислений розчин FeCl_3 нагрівають, поки закипить, і гарячий розчин титрують цинаII-хлоридом, поки зовсім зне-

барвиться, додаючи його з зайвиною. Цю зайвину відтитрують з крохмалем йодним розчином¹.

Розчиняють залізо так само, як це вказано в розділі про визначення заліза в залізному дроті.

Деякі вищі кисневі сполуки, як ось As_2O_5 , Sb_2O_5 , $SnCl_4$, солі тривалентного заліза, редукувавши їх цинком, сірка II-оксидом тощо в нижчі кисневі сполуки, можна визначати за другою йодометричною схемою. Отже, по суті визначення в даному разі нічим не різняться від описаних вище визначень. Вся справа в тому, щоб відшукати відповідного редуктора.

Труднощі, що на них натрапляє аналітик, провадячи визначення за другою йодометричною схемою, ставлять під великий сумнів практичне значення цих визначень. Тим то ми обмежимося тільки тим, що вкажемо на те, що принципово такі визначення можливі.

ДОДАТКИ

1. Визначення SO_3 у воді за Брунсом²

Наливають 150 куб. см досліджуваної води в колбу місткістю 200 куб. см і додають 5 куб. см змуленого в воді $BaCrO_4$. Потім доливають 1 куб. см концентрованої хлоридної кислоти. Сумішку збовтують доти, доки течиво не стане, через те що розчиняється $BaCrO_4$, яснежовтого кольору. Після цього чекають півгодини, а потім неутралізують амоніяком.

Для цього обчислюють потрібну на неутралізування 1 куб. см хлоридної кислоти кількість амоніяку з зайвиною в 0,1 — 0,2 куб. см і доливають до розчину. Нарешті, доливають дистильованої води до риси й чекають, поки не проясниться розчин. Прозорий розчин переціджують крізь сухе щідло й беруть 100 куб. см відцідку на титрування.

До 100 куб. см відцідку додають підкисленого розчину КJ, чекають півгодини й титрують йод, що вив'язався 1,05N розчином тіосульфату.

Щоб не втрачати йоду під час півгодинного очікування, найкраще титрувати в колбі з притертою затичкою.

З витраченого на титрування об'єму треба відняти 0,15 куб. см 0,05N розчину тіосульфату на кожні 100 куб. см відцідку (поправка на розчинність $BaCrO_4$).

Приклад. Припустімо, що на 100 куб. см відцідку витрачено 6,46 куб. см приблизно 0,05N розчину тіосульфату ($K = 0,04817$). Віднімаючи 0,15 куб. см*, дістанемо 6,31 куб. см. Сучинник переходу тут дорівнює $\frac{2}{3}$, тим то маємо:

$$K'_{SO_3} = \frac{6,31 \cdot 0,04817}{100} \cdot \frac{2}{3} = 0,0020264$$

Знайдений сучинник нормальности відноситься до розведеної в $\frac{200}{150} = \frac{4}{3}$ раза води. Очевидно, для нерозведеної води

$$K''_{SO_3} = 0,0020264 \cdot \frac{4}{3} = 0,0027019$$

¹ У кислому середовищі йод не оксидує соли двовалентного заліза, що є в розчині.

² Zeit. f. anal. Ch. XLV, 579, 852 (1906).

* Власне кажучи, не можна з об'єму приблизно 0,05N розчину тіосульфату ($K = 0,04847$) віднімати 0,15 куб. см точно 0,05N розчину. Правильніше було б відняти

$$0,15 \frac{0,05}{0,04816} = 0,1567 \text{ куб. см.}$$

20 куб. см	Ф. I
20 " "	Ф. II
40 " "	води та
20 " "	розчину глюкози.

Віднімаючи від кількості натрій-тіосульфату, що його витрачено на визначення титру Фелінґового течива, ту кількість натрій-тіосульфату, що її було витрачено на визначення глюкози, матимемо кількість натрій-тіосульфату, еквівалентну кількості металічної міді, що міститься в осаді мідь II-оксиду.

Далі перераховують кількість натрій-тіосульфату на металічну мідь, знаючи, що 1 куб. см 0,1 норм. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 6,36$ мг Cu.

Потім за таблицями металічну мідь замінюють на глюкозу.

Таблицю подано при Бертрановій манганометричній методи.

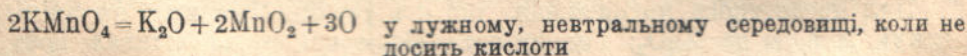
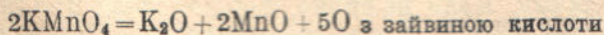
Приклад. Було визначено відсотковий вміст глюкози в тому самому розчині, що його було виготовлено для манганометричного визначення (0,3339 г глюкози на 100 куб. см). Щоб визначити титр Фелінґового течива, вжито 10 куб. см Ф. I та 10 куб. см Ф. II. На титрування йоду витрачено 27,71 куб. см 0,1 N розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Потім ту саму кількість Фелінґового течива (10 куб. см Ф. I та 10 куб. см Ф. II) було наперед оброблено 20 куб. см розчину глюкози. На титрування йоду, що виділився від впливу залишку Фелінґового течива, витрачено 3,97 куб. см 0,1N розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Різниця 23,74 куб. см натрій-тіосульфату еквівалента 150,98 мг Cu, а це за таблицею відповідає щось із 76,9 мг глюкози. Помноживши на 5, матимемо 0,3845 г.

Розділ VIII

Перманганометрія (оксидиметрія)

§ 42. Загальні відомості

Калійперманганат, взаємовпливаючи з редуцторами, дуже легко віддає свій кисень як у кислому, так і в лужному середовищі. Через це калійперманганат можна брати, щоб кількісно визначити оксидні речовини: на підставі витраченої кількості KMnO_4 можна визначити кількість аналізованої речовини. Кількість витраченого KMnO_4 чимало залежить від середовища, де відбувається його редукування: коли є багато кислоти, редукування йде далеко далі, ніж у лужному середовищі або коли не досить кислоти. У параграфі про грам-еквівалент уже виведено схематичні рівняння редукції KMnO_4 .



Очевидно, що для першого рівняння $E' = \frac{\text{M}}{5}$, для другого

$E''_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{M}}{3}$; звідсіля $E' : E'' = \frac{\text{M}}{5} : \frac{\text{M}}{3} = 0,6$. З цього виходить, що 1 куб. см розчину KMnO_4 , виготовленого на титрування за першим рівнянням, функ-

ціонуватиме, як 0,6 куб. см, коли титрувати за другим рівнянням¹. Отже треба завжди множити на 0,6 число куб. см першого розчину, що його вживають, титруючи за другим рівнянням. Очевидно, що 0,6 є сучинник переходу.

Подані вище два рівняння є основні, бо вони лежать в основі всіх рівнянь перманганометрії. Від різниці в тому, в якій мірі редукується KMnO_4 за обома рівняннями, залежить різниця техніки визначення в обох випадках. Через це всі завдання перманганометрії можна звести до двох типів: розв'язання завдань першого типу припускає редукцію KMnO_4 до MnO , розв'язання завдань другого типу характеризується редукцією KMnO_4 до MnO_2 . Перманганометрія складається майже тільки з завдань першого типу, а завдань другого типу дуже мало, бо вив'язування осаду в формі MnO робить визначення повільним і непевним.

§ 43. Індикатори

За індикатора в перманганометрії править зайвина KMnO_4 ; він забарвлює безбарвний розчин у рожевий колір. Величина зайвини залежить від інтенсивності барви, що до неї провадять титрування, та об'єму розчину, що його титрують. У разі, коли маємо великі об'єми, то, щоб мати рожеву барву, доводиться витратити 0,1—0,2 куб. см KMnO_4 , а це може дати велику відсоткову помилку, а надто коли небагато витратити KMnO_4 .

Тим то працюючи з KMnO_4 треба титрувати завжди до тої самої барви (прим., до барви свідка), а потрібну для того зайвину KMnO_4 визначають сліпою спробою; покази цієї спроби беруть до уваги, визначаючи весь об'єм витраченого на титрування KMnO_4 .

ОБ'ЄМНОАНАЛІТИЧНІ ВИЗНАЧЕННЯ

§ 44. Визначення титру робітних розчинів

Визначення титру KMnO_4 . Титр KMnO_4 визначають за якоюнебудь вихідною речовиною, бо сіль KMnO_4 не задовольняє вимог вихідних речовин і через це титр її не можна виготувати теоретично розрахованою відсипкою.

$$\text{Вище вже вказувалося, що } E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г}$$

Тим то, щоб мати децинормальний розчин, відважують на терезах середньої чутливості близько 3,16 г і розчиняють у літрі води.

Розчиняється KMnO_4 досить повільно. У темному розчині важко бачити, чи всі вже кристали розчинилися, тим то колбу обертають, схиливши її набік або перекинувши догори дном, і дивляться на стінки, що послідовно звільняються від розчину. Коли не видно, щоб кристали прилипали до стінок, то це доводить, що KMnO_4 зовсім розчинився.

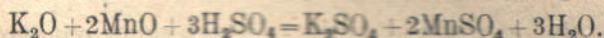
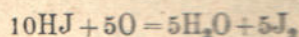
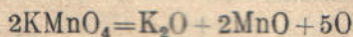
Пил органічного походження, що є в розчині, впливає на KMnO_4 , редукуючи його до MnO_2 ; він бурим цвітом осідає на стінках посудини. Від розкладу KMnO_4 концентрація ступнево змінюється: в перші дні, як виготувати, дуже швидко, потім усе повільніше. Через 10—14 днів роз-

¹ Ми навмисно уникаємо загальноживаного вислову „в лужному середовищі“, бо воно часто викликає непорозуміння й веде до неправильного розуміння суті явища: за другим рівнянням реакція може відбуватися як у лужному, так і в нейтральному та злегка кислому середовищі. На це вказував ще Volhard у своїй статті „Zur Scheidung und Bestimmung des Mangans“, Liebig's Annalen, 198 (1879), стор. 315.

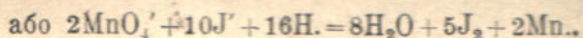
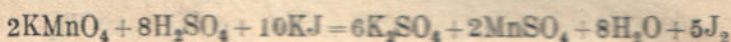
чин стає постійний, і тоді можна братися визначати титр, що потім уже не міняється протягом кількох місяців.

Коли KMnO_4 розчиниться, розчин наливають у посудину, сполучену з бюретою скляною трубкою (див. мал. 14). Для того, щоб пил з повітря не попадав у посудину з KMnO_4 , застерезну трубку наповнюють ватою. Розчин KMnO_4 впливає на кавчук, тим то кавчукових затичок і трубок зовсім не повинно бути в роботі з KMnO_4 . Є кілька метод визначення титру KMnO_4 , але за найточнішу треба визнати методу йодометричну, що її запропонував Фольгард.

Йодометричне визначення основане на реакції, що відбувається за першою йодометричною схемою; у розчині є зайвина кислоти, тим то KMnO_4 редукується за першим основним рівнянням:

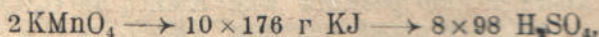


Склавши праві та ліві частини рівняння та скоротивши однакові члени, матимемо сумарне рівняння:



Маючи в запасі титрований розчин тіосульфату, можна виконати йодометричне визначення титру KMnO_4 .

Техніка визначення. Кількості H_2SO_4 і KJ , потрібні для одної титрації, треба обчислювати за способами, вказаними на визначення розчинних хроматів.



$$\frac{2\text{KMnO}_4 \times 25}{2 \times 5 \times 10 \times 1000} \longrightarrow X' \dots \dots X'$$

Звідсіля подвійна зайвина KJ

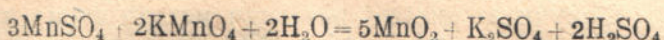
$$2(1,5X') = \frac{(10 \times 166 \times 25 \times 1,5)}{2 \times 5 \times 10 \times 1000} \times 2.$$

$$\text{Півторачна зайвина H}_2\text{SO}_4 = 1,5X'' = \frac{8 \times 98 \times 25 \times 1,5}{2 \times 5 \times 10 \times 1000}$$

Щоб визначити об'ємними одиницями, обчислену грамову кількість H_2SO_4 ділять на питому вагу. Виготовивши підкислений розчин KJ для n титрацій в об'ємі V , беруть для кожної титрації $\frac{V}{n}$, розраховуючи V так, щоб Vn був не більший за 10 куб. см.

До підкисленого розчину KJ доливають 25 куб. см KMnO_4 і, перемішавши розчин, титрують йод, що вив'язався.

* Зайвина кислоти не шкодить. Якщо від додавання підкисленого розчину з'являється осад, то це стає за ознаку того, що недосить або KJ , або H_2SO_4 .



Сумарний процес відбувається тільки коштом проміжних реакцій, а швидкість безпосередньої реакції між KMnO_4 та $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ дорівнює власне нулеві.

Взаємовплив відбувається швидше, коли розчин нагрівати до $60^\circ - 70^\circ$.

Нагрівати до того, щоб аж кипіло, не можна, бо тоді може утворитися осад MnO_2 . Те саме іноді можна спостерігати, коли розчини нерозведені; тим то конче треба розводнювати навіть децинормальні розчини.

Техніка визначення. У конічну склянку наливають 25 куб. см оксалатної кислоти і 10 куб. см розведеної H_2SO_4 (1 об'єм концентрованої H_2SO_4 на 4 об'єми води). До здобутого об'єму суміші $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ та H_2SO_4 додають на око знов стільки само окропу¹, а потім титрують. Через деякий час перші краплі перманганату знебарвлюються. У міру того, як утворюється сіль двовалентного маргану, титрування відбувається швидше й кінчається тоді, коли розчин $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ забарвиться в рожевий колір. Його особливо виразно видно, якщо підкласти під скляночку клаптик білого паперу.

Припустимо, що на 25 куб. см $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ пересічно витрачено 24,98 куб. см KMnO_4 ; виявилось, що відсіпка $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, щоб виготувати 250 куб. см розчину, дорівнює 1,5750 г. Теоретично розрахована відсіпка дорівнює

$$6,3 : 4 = 1,5750 \text{ г. Отже, } z = 0^\circ.$$

$$\text{Звідси } K_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = \left[\left(1 \pm \frac{z}{M_2} \right) \frac{1}{n} \right] = \left[\left(1 \pm \frac{0}{63} \right) \frac{1}{10} \right] = 0,1$$

$$K_{\text{KMnO}_4} = \frac{25,00 \cdot 0,1}{24,98} = 0,10008$$

Виходячи з йодометричного визначення, ми дістали $K_{\text{KMnO}_4} = 0,10000$. Міркуючи теоритично, має бути та сама вартість для K — чи будемо ми виходити з йоду, чи з оксалатної кислоти. А справді, $K_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} - K_{\text{KMnO}_4} = 0,00008$, цебто різниця дорівнює $0,08\%$.

Пересічно $K_{\text{KMnO}_4} = 0,10004$

Дуже корисно проробити визначення титру KMnO_4 як йодометричним способом, так і за оксалатною кислотою; наслідки можна вважати за добрі, якщо різниця між двома визначеннями титру не більша за $0,2\%$.

У параграфі про вихідні речовини методи насичення вказувалося, що водні розчини оксалатної кислоти нестійкі. Вживаючи оксалатну кислоту в перманганатометрії, цю хибу можна звести нінащо, якщо, за Ріглеровими вказівками², на кожний літр розчину додавати 50 куб. см концентрованої сульфатної кислоти. Сульфатна кислота, очевидно, усуває ту причину, що сприяє розкладові водних розчинів оксалатної кислоти. Справді, коли розчин оксалатної кислоти, якщо там є H_2SO_4 , зберігати в банці з притертою затичкою і захищати від впливу світла, то він практично не міняє свого титру протягом півроку. Але кристали оксалатної кислоти згодом змінюють свій склад.

¹ Нагрівати на голому вогні не можна, бо тоді може частково вивітриватися оксалатна кислота.

* Див. стор. 26.

² Zeit. f. anal. Ch. XXXV, 522 (1896). За Ріглером, відсіпки розчиняють у 500 куб. см води, потім додають 50 куб. см концентрованої сірчаної кислоти й розводнюють до літра.

За $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Кажучи за вихідні речовини методи насичення, ми вказували, що натрійоксалат, що кристалізується без води, чимало переважає оксалатну кислоту, як вихідну речовину. Натрій-оксалат, якщо його зберігати в ексикаторі (висушнику), не має в собі навіть слідів гігроскопічної води. Склад його не змінюється протягом дуже довгого часу.

Тим то натрій-оксалатові треба віддати перевагу перед оксалатною кислотою. Спосіб визначення титру такий самий, як і для оксалатної кислоти.

За Fe_2O_3 . Залізо III-оксид, на мою думку, може бути за чудесну вихідну речовину в металургічному контролі виробництва, щоб визначати титр розчинів перманганату, призначеного на визначення заліза за способом Ціммермана-Райнгардта. Нудні та довгі способи¹ переводити залізо III-оксид у розчин можна обминути, якщо розчинити його в концентрованій хлоридній кислоті, додавши SnCl_2 . Для цього відсіпку Fe_2O_3 , розраховану на одну титрацію або для того, щоб виготовити багато розчину, обробляють хлоридною кислотою (1:1) і розчином SnCl_2 , додаючи його потрохи, поки, злегка нагріваючи, не розчиниться весь оксид.

Розчиняється він досить швидко, за яких 5—15 хвилин.

Конче треба потрохи додавати розчину цина II-хлориду, бо для того, щоб розчинити залізо III-оксид, цина II-хлориду треба витратити далеко менше від тої кількості, що відповідає теоретично розрахованій.

Забарвлений нажовто розчин, що його дістаємо, розчинивши залізо III-оксид, переливають у конічну колбу (якщо відсіпку розраховано на одну титрацію) або в вимірчу колбу відповідної місткості (якщо відсіпку розраховано на кілька титрацій).

А далі визначення титру нічим не різниться від визначення заліза за способом Ціммермана-Райнгардта. Перевага залізо III-оксиду, як вихідної речовини, в даному разі полягає в тому, що помилку², неминуче зв'язану із способом Ціммермана-Райнгардта під час визначення заліза, компенсує аналогічна помилка під час визначення титру.

Досить чистий залізо III-оксид дістаємо, якщо брати залізо, здобуте електролітичним способом. Найперше залізо розчиняють у нітратній кислоті (HNO_3 , питома вага 1,4, розводнена 4—10 об'ємами води). Гарячий розчин нітрату обробляють розчином чистого амоній-карбонату. Осад залізо III-гідроксиду кілька разів промивають способом декантації гарячою водою, висушують спочатку при звичайній температурі (під кінець в ексикаторі), розтирають на порошок і прожарюють невеликими порціями в плятиновому бритвалі³.

Наслідки, що я їх здобув за описаним способом, цілком задовільні.

За металевим залізом. Як вихідну речовину, можна брати тільки електролітичне залізо, бо інші гатунки заліза мають у собі домішки, що шкідливо впливають на наслідки титрування.

Щоб здобути хемічно чисте залізо електролізою, звичайно вживають спосіб, що його запропонував Кляссен⁴. Проти цього способу було багато

¹ Крім поширеного способу переводити в розчин Fe_2O_3 за допомогою стоплювання з KHSO_4 , є низка інших способів: Кляссенів спосіб (оброблення концентрованим лугом, а потім HCl). *Zeit. f. anal. Ch.* XVII, 182 (1848); Борнтрєгерів спосіб (розчинення в HCl з залізним дротом). *Zeit. f. anal. Ch.* XXXV, 170 (1896); його таки (розчинення в HCl з MnO_2). *Zeit. f. anal. Ch.* XXXVIII, 774 (1899). Див. N. A. Tananaeff, *Zeit. f. anorg. Ch.* 136 (1924), 184.

² Про помилку, що постає, коли титрувати за способом Ціммермана-Райнгардта, див. зведення даних, що їх подає Weber у *Zeit. f. anal. Ch.*, XLVIII, 703—704 (1909).

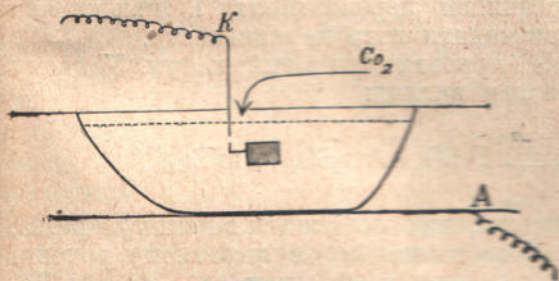
³ Як вихідну речовину, залізо III-оксид уперше запропонував Wdowiszewsky. Brandt розробив складний спосіб здобувати чистий залізо III-оксид. Див. вищезгадану Weber'ову статтю (406 стор.).

⁴ Mohr-Classen, *Lehrbuch d. ch. anal. Titrimethode*, 7 Aufl., 215 стор.

заперечень з різних боків, бо залізо, здобуте електролізою, забруднюється воднем та вуглецем. Справді, спроби, зроблені за Клясеновими вказівками за цілком однакових обставин, дають залізо з різною кількістю вуглецю, іноді такою великою, що на неї не можна не зважати¹.

Далі описаний спосіб дає можливість діставати електролітичне залізо, що зовсім не має в собі вуглецю, через що цифри, що їх дістаємо, визначаючи титр KMnO_4 за цим залізом, дуже стійкі й часто збігаються (різниця між окремими визначеннями не більша за 0,1%).

Здобувають електролітичне залізо так². Відсипку в 15 г $\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4$ розчиняють, нагріваючи, в 225 куб. см води. Потім розчиняють 7 г очищеної Морової соли в 25 куб. см води, підкисленої 1—2 краплями концентрованої H_2SO_4 , нагрівають до того, поки почне кипіти, і доливають потроху до гарячого розчину $\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4$. За катод при електролізі беруть платинову чашу місткістю 250 куб. см, за анод — платиновий дріт, скручений спіраллю.



Мал. 22.

У чашу наливають гарячого розчину подвійного оксалату амонію та заліза й перепускають струм на 1,5—2 ампері. Коли розчин стане ясножовтий, прикорочують електролізу; залізо, що вив'язалося, обмивають водою, спиртом та етером. Після цього в платинову чашу з залізом, що вив'язалося на ній, наливають 10%-й розчин Морової соли. Цю сіль розчиняють у перевареній і насиченій CO_2 воді, додавши до неї 1 краплю концентрованої H_2SO_4 . Чаша править за анод, а за катод беруть платинову платівку в 3×4 см, що до неї прикріплено дрота. Катод перед тим, як уживати його, очищають концентрованою HCl , споліскують водою, прожарюють у безбарвному полум'ї палика й, охолодивши, важать.

Зігнувши дріт катода під простим кутом коло платівки, занурюють цю платівку в розчин, як показано на малюнку. Чашу покривають щільним папером або, краще, годинниковим склом з діркою посередині і через неї перепускають повільний струм вуглець-IV-оксиду. Установивши прилад, як показано на малюнку, провадять електролізу із струмом на 0,02—0,04 ампера. Через 3—4 години електролізу припиняють, катод споліскують послідовно водою, спиртом, етером і потім важать. Здобуте таким способом залізо має блискучий білий колір і дуже стійке на повітрі.

Два препарати заліза, здобуті описаним способом, лежали 11 місяців на повітрі й зовсім не оксидувалися, а тільки злегка втратили свій блиск.

Щоб титрувати, в колбочку місткістю 100—150 куб. см, наповнену CO_2 , кладуть катод з залізом і заливають розведеною H_2SO_4 (1:4), попередю перевареною та насиченою CO_2 . Щоб залізо швидше розчинилося, колбу нагрі-

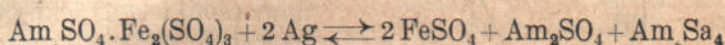
¹ Я зробив 14 спроб, щоб визначити за Клясеном титри 0,1 N і 0,05 N розчинів KMnO_4 , і щоразу електроліза кінчається тоді, коли в електроліті була ще зайвина заліза. У деяких випадках, розчиняючи залізо в H_2SO_4 , я зовсім не помічав вуглецю, а іноді було видно чорні крапки вуглецю в різних кількостях. Різниця в цифрах, здобутих від титрування, доходила до 0,33% для 0,1 N і до 0,45% для 0,05 N розчину KMnO_4 .

² Skrabal, Zeit. f. anal. Ch. XLII, 396—397 (1903). Skrabal'ів спосіб через деякі його незручності я трохи змінив.

вають доти, поки на катоді зовсім не шезнуть пухирці водню. Коли залізо розчиниться, колбу ставлять у холодну воду й, коли охолодиться, титрують до рожевого забарвлення. Під час розчинювання та титрування в колбу перепускають струмінь CO_2 . Сіль тривалентного заліза, що утворюється під час титрування, забарвлює розчин на жовте й не трохи утруднює визначити кінець титрування. Щоб усунути цю незручність, до розчину додають 1—2 куб. см фосфатної кислоти питомої ваги 1,7, через що течиво за ввє-ч час титрування залишається безбарвне й рожеве забарвлення тоді видно цілком виразно.

З металевого срібла¹. Реакція $\text{Ag} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$ є реакція рівноважна, що має для 0° , 25° та 45° певні константи рівноваги². На підставі поданих нижче обчислень можна підшукати такі умови, що за них геть усе металічне срібло переходить у розчин. Титруючи двовалентне залізо, що утворюється під час реакції, розчином перманганату і, знаючи, яка була відсипка срібла, ми можемо визначити титр перманганату.

За розчинник для срібла може правити залізовий галун. У цьому випадку наведена вище реакція матиме вигляд:



Кількість галуну, що його знаходять, щоб розчинити відсипку срібла, залежить від константи рівноваги. Вона в кислому сульфатному розчині (1:4) при звичайній температурі дорівнює 0,025 (при 44° — 0,133). Потрібну для рівноваги срібла найменшу кількість галуну можна визначити, як будуть відомі концентрації компонентів реакції. Якщо позначити через C_1 , C_2 та C_3 концентрації Ag — Fe^{2+} та Fe^{3+} —йонів у стані рівноваги і взяти далі на увагу, що $C_1 = C_2$, а $C_3 = C - C_1$, де C означає концентрацію початкового розчину, то матимемо:

$$\frac{C_1 \times C_2}{C_3} = \frac{C^2}{C - C_1} = K$$

Коли галун розчинено у розводненій (1:4) сульфатній кислоті, константа при звичайній температурі (17°) дорівнює 0,025. Отже $C_1^2 (C - C_1) = 0,025$. Це рівняння допомагає нам обчислити кількість галуну, потрібну, щоб визначити певну кількість срібла. Приміром, якщо візьмемо 1 г 0,00927 грам-атома срібла і через те, що концентрація Fe -йонів доходить тої самої величини, то на підставі поданого вище рівняння матимемо: $(0,00927)^2 = 0,025 (C - 0,00927)$; звідси $C = 0,01273$ грам-атомам заліза = $0,01273 \times 482 = 6,13$ г амоній-залізового галуну на один грам срібла.

Щоб на титрування витрачалося 25—30 куб. см розчину перманганату, треба відважити 0,3—0,35 г срібла.

У всіх наведених міркуваннях концентрації віднесено до літра. Якщо за найвідповідніший об'єм, щоб розчинити взяту відсипку срібла, вважали 100 куб. см, то концентрація срібла через це збільшиться в 10 разів. Звідси потрібна кількість галуну дійде 28—26 г на літр, або 2,8—3,6 г на 100 куб. см. Через те, що концентрація Fe^{3+} -йонів є не пропорційна до концентрації Ag -йонів та залежить, крім того, від константи рівноваги реакції, цебто від міри кислотности та від температури, то всі по-

¹ N. A. Tananaeff.—Zeit. f. anorg. und allg. Ch. 136 (1924), 193.

² N. A. Tananaeff.—Über gleichgewichtreaktion: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$. Zeit. f. phys. Ch. 114 (1924), 49.

дібні обчислення треба робити на кожний випадок окремо¹. Якщо завжди дотримуватися тієї самої найвигіднішої міри розводнення сульфатної кислоти (1:4) та обчислення роботи для звичайної температури (17°, коли $K = 0,025$), то кількість галууну залежатиме (не прямо-пропорційно) тільки від кількості срібла.

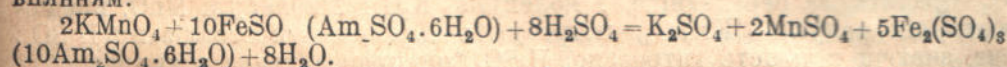
Треба пам'ятати, що Ag_2SO_4 розчиняється в сульфатній кислоті (1:4) кількістю 5 г у літрі.

Чим більше проти обчисленої кількості беруть галууну, тим швидше розчиняється сріло. Якщо його буде в 3—4 рази понад норму, то дрібний порошок розчиняється за 5—10 хв. на холоді. Срібна платівка в такій самій зайвині розчиняється, як її кип'ятити, за 25—30 хв.

Техніку визначення титру провадять так: в ерленмаєрівську колбу місткістю 250—300 куб. см наливають 100 куб. см розведеної сульфатної кислоти (4 частини води на 1 частину концентрованої кислоти питомої ваги 1,84), наперед прокип'яченої та насиченої CO_2 і туди ж таки насипають 5—10 г подрібненого галууну. Тепер перепускають у склянку CO_2 і сиплють відсіпку 0,2500—0,3500 г срібла. Порошок сиплють на холоді; коли він мало не весь розчиниться, нагрівають, поки розчиниться решта зерняток. Можна рекомендувати спорошковане срібло якнайкраще подрібнювати. Срібну платівку можна класти просто в гарячий розчин. Вся операція забирає 15—25 хвилин.

Спорошковане срібло найкраще здобувати електролізом². Здобуте срібло сушать при звичайній температурі.

Визначення титру $FeSO_4$. Щоб дістати титрований розчин, найкраще взяти Морову сіль: $Am_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$. Вона реагує з $KMnO_4$ за рівнянням:



$$\text{Отже, } E_{Am_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O} = \frac{M}{1}$$

Щоб здобути децинормальний розчин, відважують 0,1 грам-молекули, що матиме в собі 5,59 г заліза. Відсіпку розчиняють у літрі перевареної води, насиченої CO_2 і підкисленої H_2CO_3 (щоб розчинити, беруть 900 куб. см води й 100 куб. см концентрованої H_2SO_4). Підкислити воду кінче треба, щоб не випадали основні солі. На кожну титрацію беруть 25 куб. см розчину й титрують перманганатом до рожевого забарвлення. Рожеву барву видно далеко виразніше, як додати 1—2 куб. см H_3PO_4 (питомої ваги 1,7). $FeSO_4$ легко оксидується, тим то титрування провадять з CO_2 (див. стор. 171 — визначення заліза за Маргерітом).

Сіль двовалентного заліза вживають у тих випадках титрування з зайвини, коли не можна брати оксалатної кислоти.

Розв'язуючи типові завдання перманганометрії й провадячи потрібні визначення, ми титруємо власне якунебудь оксидну речовину калій-перманганатом до рожевого забарвлення. Проте, можна вказати на такі

¹ Про залежність константи від підкислення та від температури див. у цитованій статті.

² Див. студ. Н. Тананаєв, „Получение путем электролиза реакционно-способного серебра“, „Ж. Р. Ф.-Х. О“, 40 (1908), 197.

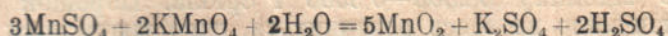
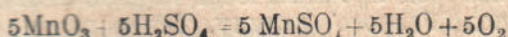
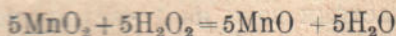
* Звичайно Морову сіль вважають за вихідну речовину. Розчини її нестійкі, а визначення титру за нею кінче треба робити в струмені вуглець IV-оксиду; тим то її найкраще брати, як титрований розчин, розв'язуючи завдання за правилом зайвин.

визначення, де KMnO_4 входить у реакцію, як один з проміжних компонентів, а кінцеве титрування провадять за допомогою титрованих розчинів, що характеризують інші методи. Це дає змогу зв'язати різні методи з перманганатометрією таким способом, що титрований розчин будь-якої методи забезпечує як визначення титру KMnO_4 , так і визначення з зайвини тих речовин, що безпосередньо реагують з KMnO_4 .

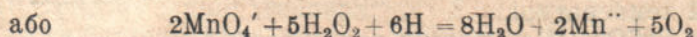
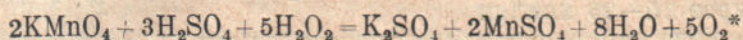
Нижче подано такі переходи від перманганатометрії до раніше вивчених метод йодометрії та методи насичення.

§ 45. Перехід від перманганатометрії до методи насичення

В основі переходу лежать такі реакції:



Сумарне рівняння матиме такий вигляд:



Манган IV-оксид, що завжди є в розчині KMnO_4 , реагує з H_2O_2 , а H_2O_2 править за середовище. 1 молекула K_2O і 2 молекули MnO , що постають від редукції KMnO_4 , потребують для своєї нейтралізації H_2SO_4 . Отже, знаючи кількість титрованої H_2SO_4 , що прореагувала з якимсь об'ємом KMnO_4 , ми можемо визначити на підставі цього титр KMnO_4 .

Безпосереднє титрування сульфатної кислоти, коли є в розчині H_2O_2 , не дає надійних наслідків: тим то титрують з зайвини: дану кількість KMnO_4 обробляють зайвиною H_2SO_4 з H_2O_2 , відтитровуючи зайвину кислоти натрій-гідроксидом.

Техніка визначення. До 50 куб. см приблизно децинормального розчину H_2SO_4 доливають 25 куб. см KMnO_4 , потім краплями додають розведеної¹ пероксидатної кислоти доти, доки розчин не забарвиться в ледве помітний рожевий колір. Через деякий час розчин зовсім знебарвлюється. Після цього до розчину додають жовтогогарячого метилового й титрують натрій-гідроксидом зайвину H_2SO_4 .

Треба стерегтися, щоб не додавати зайвини H_2O_2 , бо вона руйнує жовтогогарячого метилового, через що пропадає барва, властива індикаторові.

Обчислення. Скористаймо для нашої мети з тих розчинів H_2SO_4 і NaOH , що з ними вже мали діло в методі насичення.

$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,09866$; $K_{\text{NaOH}} = 0,09772$. Припустімо, що на титрування зайвини H_2SO_4 витрачено 35,19 куб. см NaOH .

Треба мати на увазі, що в даному випадку брали сульфатну кислоту, що її титр витрачено за бораксом, отже, грам-еквівалент H_2SO_4 дорівнює

* Реакція Morse and Chambers'a—Amer Chem. Soc., 18. 236.

¹ Спочатку можна додавати досить концентрованої пероксидатної кислоти і тільки під кінець кінче треба брати дуже розведений розчин її, щоб врешті не було її зайвини.

² Титруючи з H_2O_2 , краще брати метилрот, бо він далеко стійкіший від жовтогогарячого метилового.

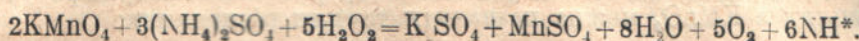
ватиме $\frac{M}{2}$. А в цій реакції грам-еквівалент для H_2SO_4 дорівнюватиме $\frac{3}{10} M$.

$$\text{Отже, } Q = \frac{M}{2} : \frac{3M}{10} = \frac{10}{6}$$

Сучинник переходу від H_2SO_4 до $NaOH$ дорівнює одиниці, тим то

$$K_{KMnO_4} = \frac{(50,00 \cdot 0,09866 - 35,19 \cdot 0,09772)}{25} \cdot \frac{10}{6} = 0,099812$$

Реакцію між $KMnO_4$ і H_2O_2 мені вдалося здійснити з $(NH_4)_2SO_4$ (замість H_2SO_4), за рівнянням¹:



Своєрідність цієї реакції полягає в тому, що $KMnO_4$ редукується до соли двовалентного мангану, дарма що середовище лужне (пахне амоніаком, лямбусовий папір синіє)¹.

Амоніак, що вив'язується, можна титрувати сульфатною кислотою; тим то з цієї реакції можна скористати, щоб перейти від перманганатометрії до методи насичення.

Техніка визначення. До 5 г амоній-сульфату, що не має в собі відновних домішок і розчиненого в якнайменшій кількості води, додають 50,00 куб. см 0,1 N розчину перманганату, потім 10 куб. см двовідсоткової пероксидатної кислоти. Тільки во перманганат знебарвиться, амоніак, що вив'язався, швидко відтитрують визначеною за бораксом сульфатною кислотою з жовтогарячим метиловим або, краще, метилротом. Якщо індикатор знебарвлюється, треба додати його ще. Перша титрація є попередня. У дальших титраціях до розчину перманганату та амоній-сульфату виливають з бюрети майже стільки сульфатної кислоти, що її додавали за першої титрації, потім додають пероксидатної кислоти, індикатора й дотитрують далі сульфатною кислотою.

Вищерозібрану реакцію здійснюють за допомогою правила зайвин: основні продукти редукції $KMnO_4$ пересичують сульфатною кислотою й зайвину її відтитрують натрій-гідроксидом.

Описувану реакцію здійснюють за допомогою методи заміщення: $KMnO_4$ заміщують еквівалентною кількістю амоніяку і його титрують сульфатною кислотою. Отже, за цим способом треба оперувати тільки з одним робітним розчином.

Обчислення. Припустімо, що на титрування 50,00 куб. см розчину $KMnO_4$ витрачено 27,70 куб. см розчину H_2SO_4 ($K = 0,10615$). Сучинник

$$\text{переходу для } H_2SO_4, Q = \frac{M}{2} : \frac{3M}{10} = \frac{10}{6}$$

$$K_{KMnO_4} = \frac{27,70 \cdot 0,10615 \cdot \frac{10}{6}}{50} = 0,09804$$

§ 46. Перехід від перманганатометрії до йодометрії

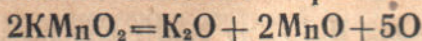
Маючи титрований розчин тіосульфату, можна визначити титр $KMnO_4$; навпаки, коли відомий титр $KMnO_4$, можна визначити титр тіосульфату.

* Див. N. A. Tananaeff, Zeit. f. anorg. u. allg. Ch., 143 (1925), 118. Розгляд цієї реакції див. Th. Hetschko, Zeit. f. anal. Ch., 71 (1927), 332—338.

¹ Це буде зрозуміло, якщо взяти на увагу, що $(NH_4)_2SO_4$ гідролізує: $(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2NH_4OH$. Основні продукти редукції $KMnO_4$ (K_2O і MnO) неутралізують вільну сульфатну кислоту і зрушують рівновагу в правий бік доти, доки не редукується весь $KMnO_4$.

Техніку визначення, однакову в обох випадках, докладно викладено там, де говориться за йодометричне визначення титру KMnO_4 .

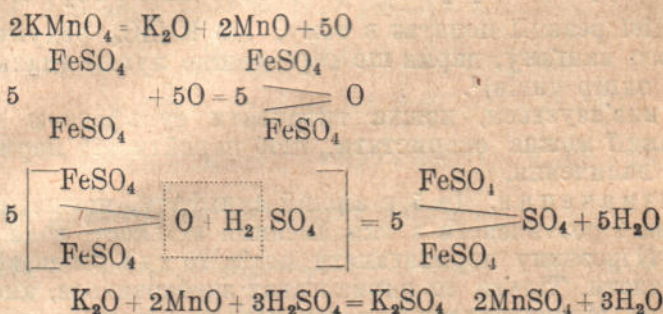
§ 47. Розв'язання завдань. Перший тип завдань:



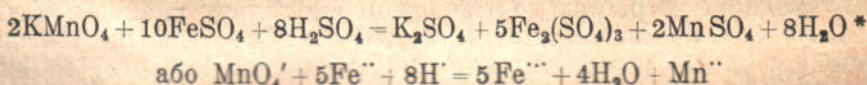
Безпосереднє титрування

1. Визначення заліза за Маргерітом

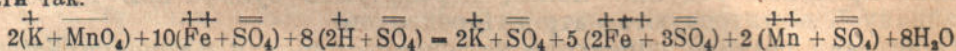
Треба, щоб залізо було в розчині в формі залізо II-сульфату; його взаємодія з KMnO_4 можна позначити такими рівняннями:



Складаючи праві та ліві частини рівнянь і скорочуючи однакові члени, дістанемо:

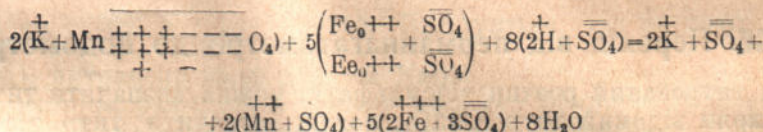


* З погляду йонної теорії реакцію окисації двовалентного заліза треба написати так:



Коли підрахуємо насаги в правій та лівій частині рівняння, то побачимо, що в лівій частині є по 38, а в правій — по 36 додатних і від'ємних насаг. Якщо взяти на увагу, що по 16 додатних і від'ємних насаг у лівій частині рівняння неутралізуються, коли утворюється 8 молекул води, то буде зрозуміло, що в правій частині рівняння має бути по (38 - 16) = 22 додатні й від'ємні насаги. Отже, тут ми спостерігаємо нерівність у числі насаг у лівій та в правій частинах рівняння, чого не повинно бути. Крім того, легко помітити, що в лівій частині рівняння манган є в формі складного йона й носій від'ємної насаги, а в правій частині рівняння манган з'являється з двома додатними насагами.

Зазначені особливості рівняння завжди спричиняються до непорозуміння для тих, хто працює. Щоб усунути ці непорозуміння, ми пропонуємо написати подане вище рівняння так:



Семивалентний манган і двовалентне залізо є нестійкі системи з зайвими та браком (що символічно позначено для двовалентного заліза кружечками) додатних насаг. Коли ці системи дотикаються, в розчині відбувається вирівнювання в насагах і в наслідок цього виходить найстійкіша для мангану форма з двома додатними насагами. Підрахунок дає по 52 додатні й від'ємні насаги в лівій частині рівняння.

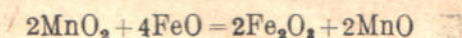
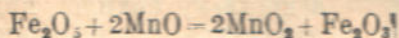
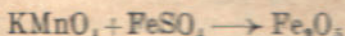
Отже, в правій частині рівняння має бути 52 - 16 = 36 насаг, що ми й справді маємо. 7 від'ємних насаг 4 атомів кисню перебувають у рівновазі з додатними на-

Як видно з рівнянь, кисень KMnO_4 оксидує двовалентну залізovu сіль у тривалентну, що в нейтральному середовищі випадає в осад. Роль H_2SO_4 подвійна: з одного боку, вона не дає випадати основній солі, переводячи її в нормальну розчинну, з другого боку, вона нейтралізує K_2O і 2MnO .

Ось через що, визначаючи сіль двовалентного заліза, треба мати велику зайвину H_2SO_4 , що ніколи не шкодить титруванню.

Коли в розчині є HCl , то це шкідливо відбивається на наслідках, бо первинний залізо V-оксид, що утворюється в реакції, оксидує HCl у воду та хлор, цебто реакція $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4$ індукує реакцію $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$. Хлор, хоч і оксидує двовалентне залізо, але кількісно ця реакція не відбувається, бо частина хлору вивітрюється з розчину. Через це KMnO_4 треба витратити більше, ніж треба його за рівнянням. Щоб усунути шкідливий вплив HCl , у розчин вводять речовину, що скеровує індукцію іншим шляхом. За таку речовину може бути сіль двовалентного мангану, що під впливом первинного оксиду переходить у MnO . Якщо в розчині є MnSO_4 , то реакція $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4$ індукує спочатку реакцію $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4$, а потім реакцію $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$.

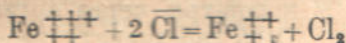
Це пояснюється тим, що оксидаційна енергія первинного оксиду найперше падає на MnO , що оксидується до MnO_2 . А MnO_2 , маючи невелику оксидаційну енергію, реагує тільки з двовалентним залізом, що легко оксидується, не впливаючи на HCl :



2MnO знову реагує з первинним оксидом.

Отже, MnO , пом'якшуючи збільшений оксидаційний вплив первинного оксиду, править за передавача кисню від первинного оксиду до соли двовалентного заліза.

Крім MnSO_4 , у розчин вводять H_2SO_4 і H_3PO_4 . Роль H_2SO_4 полягає, мабуть, у тому, що вона зменшує дисоціацію HCl та первинного оксиду, а це в чималій мірі усуває підстави до взаємовпливу між вільними йонами.



Солі тривалентного заліза, а надто FeCl_3 , забарвлюють розчин на жовте, а це утруднює визначати кінець титрування, тим то в розчин вводять H_3PO_4 ; від цього розчин стає цілком безбарвний, і рожеве забарвлення під час титрування стає дуже легко помітне.

Сумішку MnSO_4 , H_3PO_4 і H_2SO_4 готують за Райнгардтом так: до розчину 67 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 500 куб. см перевареної води додають 138 куб. см

снагами мангану, а восьма координована відносно додатної наснаги калію, спричиняючись до від'ємної наснаги складного йона. Коли рівновага зрушується, всі 16 від'ємних наснаг кисню нейтралізують 16 додатних наснаг водню; тоді 8 часточок SO_4 , що відокремилися, розподіляються так. 2 від'ємні наснаги одної частки SO_4 координуються з 2 додатними наснагами калію, 4 від'ємні — з 4 додатними наснагами мангану. Нарешті, 10 від'ємних наснаг 5 часточок SO_4 координуються з 10 додатними наснагами двовалентного заліза, що знову з'явилися, і тоді утворюється нормальна розчинна сіль.

Що справді додатна електрика семивалентного мангану перетікає до двовалентного заліза, показав досвід. Є елементи, збудовані на реакції оксидації двовалентного заліза калійперманганатом і що мають цілком певне електророзворушення.

* Є речовини, що підсилюють реакцію $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$. Такі, напр., барійні солі.

H_3PO_4 (питомої ваги 1,7), 130 куб. см концентрованої H_2SO_4 (питомої ваги 1,82), розводнюють перевареною водою до літра.

Титруючи сіль двовалентного заліза, коли є в розчині HCl , беруть 10 куб. см Райнгардтової суміші на 25 куб. см розчину.

Техніка визначення. На аналізу відважують стільки заліза, щоб, розчинивши його в H_2SO_4 і розводивши до певного об'єму, ми мали децинормальний розчин. Визначення заліза основано на окисації $FeSO_4$,

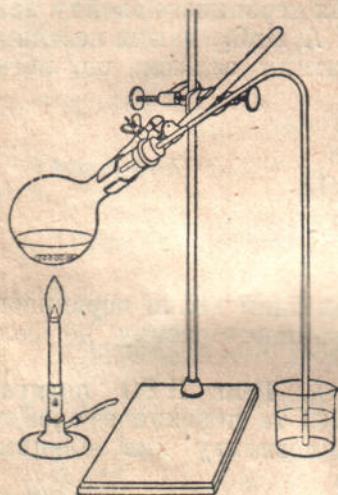
що з нього утворюється; для нього $F_{FeSO_4} = \frac{M}{1}$. Грам-молекула $FeSO_4$ ви-

ходить з одного грам-атома заліза, тим то $E_{Fe} = \frac{55,9}{1}$

Отже, щоб дістати децинормальний розчин $FeSO_4$, наприклад 250 куб. см, треба відважити $\frac{55,9}{10 \times 4}$ г заліза. Закріпивши одним кінцем до нерухомої

речі, залізний дріт очищують шмергельованим папером, потім підильним папером доти, доки на папері не буде помітно темних смуг. Після цього дріт намотують на скляну паличку спіралею і, дбаючи, щоб не доторкну-

нутися пальцями, важать. Коли розчиняється залізо, треба дбати, щоб $FeSO_4$ не окисдувалося киснем з повітря. Для цього розчиняють у струмені CO_2 або беруть прилад, показаний на мал. 23.



Мал. 23.

У поділковану колбу місткістю 250 куб. см, закріплену похило, кидають зважений дріт і наливають до половини (1:4). Колбу закривають щільно припасованою затичкою; у ситищі є дірка, що через неї проходить скляна трубка; відігнутий кінець її занурюють в 1-2%-й розчин бікарбонату. Щоб пара механічно не захоплювала з собою течива, добре було б другий кінець трубки, коло затички, відтягнути й зігнути під деяким кутом. Під час розчинення треба слідкувати, щоб водневі пухирці проходили через розчин бікарбонату. Коли цього не видно, то водень проходить безпосередньо в повітря через погано припасовану затичку. Щоб забезпечити себе з цього боку, затичку можна залити Менделєївською замазкою: тоді повітря зовсім не буде проходити в колбу під час охолодження розчину.

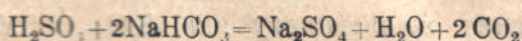
Визначаючи металеве залізо, треба мати на увазі, що в залізному дроті завжди є домішки вуглецю, сірки, фосфору та силіцію; вони, коли розчиняється залізо, переходять у вуглеводні, H_2S , PH_3 та SiH_4 . Усі ці сполуки впливають на $KMnO_4$, як акцептори; через це, титруючи, $KMnO_4$ треба витрачати більше, ніж треба.

Число акцепторів у розчині залежить від способу розчиняння; якщо розчиняти на холоді, то в розчині їх буде чимало; коли нагрівати, то більша частина їх вивітрюється¹. Залежно від способів розчиняння різниця в здобуваних наслідках може доходити до 1%. Тим то визначати титр

¹ З дослідів Павлова (.Ж. Р. Х. О., XXVIII, 621), коли розчиняти залізо на холоді, виходить 100,5%. Коли злегка нагрівати й кип'ятити 15 хвилин після того, як розчиниться, виходить 100,05%; коли дуже нагрівати й кип'ятити 1½ години, виходить 99,87% (коли справді заліза є 99,6%).

KMnO₄ за залізним дротом, якого б ґатунку він не був, абсолютно не можна. В усякому разі найкращі наслідки виходять, коли злегка нагрівати, під кінець збільшуючи нагрівання. Розчинивши, конче треба кип'ятити ще 1/2—1 годину.

Розчиняючи, іноді можна бачити в розчині багато чорних вуглецевих крапок. Їх не можна прийняти за залізо, бо вони переміщуються в розчині, не вив'язуючи пухирців газу. Закінчивши операцію, прилад треба залишити на якийсь час спокійно стояти, щоб розчин охолонув. Коли розчин охолоджується, всередині колби зменшується тиск, через що частина розчину бікарбонату перетікає із скляночки в колбу¹. В момент, коли бікарбонат стикається з H₂SO₄, він розкладається, вив'язуючи CO₂:



що вив'язується, збільшує тиск усередині колби й тимчасово припиняє переливання розчину із скляночки. Коли далі охолоджується колба, нові кількості розчину бікарбонату переливаються в колбу, знов вив'язується CO₂ і т. д. Отже, розчин охолоджується весь час в атмосфері CO₂, що запобігає оксидації FeSO₄. Коли колба зовсім охолоне, настає рівновага між унутрішнім тиском у колбі й зовнішнім атмосферним тиском.

Після цього з колби здимають затичку і розводнюють розчин FeSO₄, доливаючи до риси води, попередю перевареної й насиченої CO₂. Щоб цілком уникнути оксидації двовалентного заліза, розводнюють розчин у струмені CO₂.

На титрування беруть 25 куб. см розчину FeSO₄, додають 1—2 куб. см H₃PO₄ і титрують до рожевого забарвлення.

У розчині завжди є якась кількість акцепторів, що поволі редукують перманганат, від чого рожеве забарвлення ступнево зникає. Тим то титрують швидко до рожевого забарвлення, що зникає за 10 секунд.

Конче треба пам'ятати, що весь процес титрування двовалентного заліза провадять у струмені CO₂. Щоб розчин не оксидувався, коли його всмоктують піпетою, її також наповнюють CO₂. Для цього надягають кавчук від Кіпшового апарата на широкий кінець піпети і, тримаючи вузьким кінцем догори, перепускають CO₂, поки повітря зовсім не вийде з піпети². Після цього, знявши кавчук, закривають широкий отвір пальцем і всмоктують розчин. Тим часом перепускають CO₂ у скляночку, де провадять титрування, поки він зовсім не витисне повітря (запалений сірник має гаснути). Титрування кінчають також у струмені CO₂.

Якщо в розчині є вуглець, йому дають устоятися й піпетують тільки прозорий розчин. Можна до кінця піпети приробити щідило й тоді крізь нього всмоктують зовсім прозорий розчин.

Обчислення. Припустимо, що на 27 куб. см витрачено пересічно 25,93 куб. см KMnO₄. Відсіпка заліза дорівнює 1,4000 г. Пригадаймо, що для розчину KMnO₄ середня вартість K = 0,10004

$$\text{Отже, } K_{\text{Fe}} = \frac{24,93 \cdot 0,10004}{25} = 0,09976.$$

$$\text{Звідсіля } C = 100 \cdot 0,09976 \cdot \frac{55,84}{1,4 \cdot 4} = 99,48\%.$$

¹ Перед тим, як охолоджувати розчин, нагрітий і розкладений розчин бікарбонату добре замінити на свіжий.

² Про це можна довідатися, піднісши вузький кінець піпети близько до носа: слизова оболонка носа відчуває своєрідне роздратовання від вуглець IV-оксиду, якщо він зовсім витиснув повітря з піпети.

2. Визначення оксалатної кислоти та її солей

Для оксалатної кислоти та її солей $E = \frac{M}{2}$. Величину відсіпки, залежно від чистоти препарату, визначають, керуючись міркуваннями, висловленими на стор. — 112. Техніка визначення в даному разі така сама, як і під час визначення титру $KMnO_4$.

3. Визначення пероксидатної кислоти

$E_{H_2O_2} = \frac{M}{2}$. Рівняння взаємовпливу між H_2O_2 і $KMnO_4$ виведено на стор. 197. У даному разі H_2SO_4 править за середовище, тим то її беруть з зайвиною. Якщо треба визначити продажну пероксидатну кислоту, що має в собі близько 3%, то її розводять не менш як удесятеро. До 10—25 куб. см розведеного розчину додають 25 куб. см H_2SO_4 (1:4) і титрують перманганатом до рожевого забарвлення.

Іноді титрування напочатку йде дуже поволі, барва від перших крапель перманганату довго не щезає. Проте, в міру того, як у розчині утворюються солі двовалентного мангану, реакція відбувається далеко швидше, поки не з'явиться рожеве забарвлення, що вже не зникає.

Приклад. 10 куб. см пролажної пероксидатної кислоти налили в колбу місткістю 100 куб. см і розводили, додавши води до риса.

На 10,00 куб. см розводної пероксидатної кислоти витратили пересічно 17,50 куб. см розчину $KMnO_4$ ($K = 0,10004$).

$$\text{Звідсіля } K_{H_2O_2} = \frac{17,50 \cdot 0,10004}{10} = 0,1751$$

$$\text{Отже, } T_{H_2O_2} = 0,17 \cdot 0,1751 = 0,001977$$

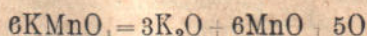
У 100 куб. см розводної пероксидатної кислоти є $0,002977 \cdot 100 = 0,2977$ г. Помноживши одержаний висновок на 10, матимемо, скільки відсотків є H_2O_2 у продажному продукті: $S = 0,29277 \cdot 10 = 2,98\%$.

Знайдену кількість H_2O_2 можна тепер показати об'ємними відсотками, розуміючи під ними число куб. см газового кисню, що вив'язується з 1 куб. см пероксидатної кислоти. Як знати, 68 г H_2O_2 вив'язують одну грам молекулу кисню, що займає при 0° і 760 мм тиску 22400 куб. см. Отже, 1 г H_2O_2 вив'язує $22400 : 68 = 329,4$ куб. см кисню. Звідсіля, 2,98 г H_2O_2 , що є в 100 куб. см, вив'язують $2,98 \cdot 329,4 = 981,6$ куб. см кисню, а 1 куб. см — 9,82 куб. см кисню. Отже, об'ємними одиницями продажна пероксидатна кислота містить у собі 9,82%.

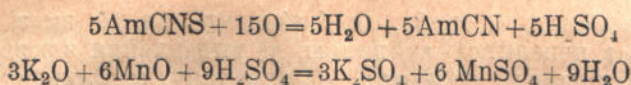
Із сказаного видно, що для того, щоб визначити, скільки є H_2O_2 , позначаючи її об'ємними відсотками, треба вагові відсотки помножити на 3,294.

4. Визначення розчинних роданидів

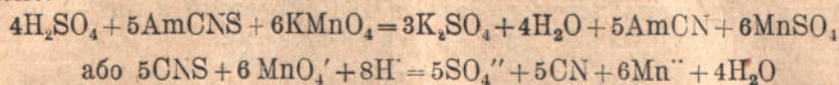
Як приклад, розберемо визначення $AmCNS^*$. Процес оксидації його перманганатом можна позначити такими рівняннями:



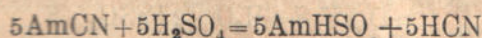
¹ В описаному тут вигляді визначення $AmCNS$ за допомогою перманганату зробив автор із студентом С. Єзерським. Наслідки, здобуті цим способом, різняться від теоретичних на 0,25% для 0,1 N і на 40% для 0,05 N розчинів $AmCNS$. Потреба мати початкову температуру розчину в 65° становить незручність цього способу; далі дослідження показують нам, як усунути цю незручність.



Складаючи праві та ліві частини рівнянь і скорочуючи однакові члени, дістанемо:



За сумарним рівнянням, реакція відбувається в тому разі, якщо H_2SO_4 взято в кількості, еквівалентній AmCNS . В разі, коли кислоти взято з зайвиною, AmCN розкладається, вив'язуючи HCN :



Через те, що при реакції вив'язується HCN , титрувати треба дуже обережно. З рівняння видно, що 6KMnO_4 відповідає 5AmCNS

$$\text{Звідсіля } E_{\text{KMnO}_4} = \frac{6M}{5} = \frac{6 \times 158,15}{5} = 189,78^*$$

Отже, щоб виготувати децинормальний розчин, треба відважити близько 19 г на літр. 1 куб. см такого розчину відповідає 1 куб. см 0,1 N AmCNS . Техніка визначення. У колбочку місткістю близько 200 куб. см наливають з бюрети розчин KMnO_4 в об'ємі трохи меншому (на 0,3—0,5 куб. см), ніж треба для того, щоб окислювати 25 куб. см AmCNS . Приблизне співвідношення між об'ємами AmCNS та KMnO_4 можна визначити попередніми спробами. До розчину KMnO_4 додають 25 куб. см нагрітої до кипіння H_2SO_4 (1:4); тоді температура суміші має доходити 65° . Якщо виявиться, що температура суміші буде вища за 65° , то треба, щоб розчин остиг до 65° , бо інакше AmCNS буде розкладатися. При нижчій температурі окисація AmCNS відбувається складніше, ніж це вказано в рівнянні, через що виходять неточні наслідки¹. Тоді розчин обережно нагрівають до 65° . Після цього до нагрітого розчину додають 25 куб. см AmCNS . Якщо утворюється осад, то колбу струшують; тоді осад поволі щезає, а розчин стає безбарвний. Після цього дотитрують лишок AmCNS до першого рожевого забарвлення.

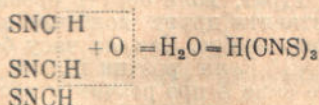
Указаний порядок титрування є найкращий; інші способи титрування не дають таких добрих наслідків.

Правило заміщення

Визначення оксидаторів, відновлених попереду у нижчий ступінь оксидції. Відновлюють оксидаторів відповідним відновлювачем, що має задовольняти певні вимоги: 1) відновлювач не повинен мати домішок, що

* Можна, розуміється, виходити з грам-еквівалента AmCNS : $E = \frac{5M}{30} = \frac{1}{6}M$. 1 куб. см такого розчину відповідав би 1 куб. см звичайного децинормального розчину KMnO_4 . Але спостереження показують, що титрування також розведених розчинів не дає надійних наслідків.

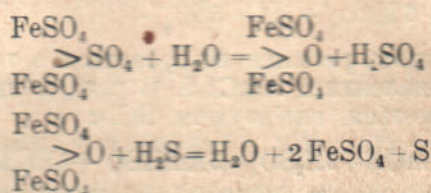
¹ Як здається, при нижчих температурах частина HCNS окисується в псевдороданідну кислоту, цебто відбувається оксидація водневих йонів роданідної кислоти:



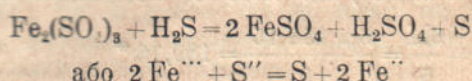
Тим то KMnO_4 треба витратити менше.

редують перманганат; 2) треба, щоб відновлення по змозі відбувалося якнайшвидше та з невеликою зайвиною; 3) видавлення з розчину зайвину відновлювача не повинне забирати багато часу, а цілковите видавлення треба перевірити характеристичними реакціями.

Визначення соли тривалентного заліза. Запропоновано кілька способів відновляти сіль тривалентного заліза¹. Найкращий з них — це відновлення воденьсульфідом (сірководнем):



Сумарне рівняння матиме такий вигляд:



У кислому середовищі та коли нагрівати, відновлення відбувається далеко швидше; тим то, щоб відновити, беруть зайвину кислоти й нагрівають розчин до кипіння.

Техніка визначення. У колбу місткістю 150—200 куб. см наливають 25 куб. см децинормального розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ і 10 куб. см H_2SO_4 (1:4). Потім колбу закривають затичкою з двома трубками, щоб приводити й відводити газ, і перепускають H_2S спочатку поволі, під кінець швидше, поки цілком знебарвиться розчин.

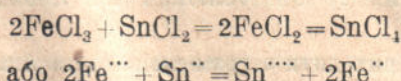
Перепускаючи газ, розчин треба підтримувати при температурі, близькій до кипіння.

Відновлення вважають за скінчене, коли спроба, взята капіляром, не дає забарвлення з АмСНС².

Коли відновлення закінчено, перестають нагрівати, беруть свіжу кавчукову трубку² і перепускають струмінь CO_2 , поки цілком не видалиться H_2S (папірець, змочений розчином оливоацетату, коли його помістити коло кінця відповідної трубки, не повинен чорніти). Розчин, охолоджений і вільний від H_2S , титрують перманганатом до рожевого забарвлення.

Відновлення цина II-хлоридом (спосіб Ціммермана-Райнгардта). Відновлення цина II-хлоридом застосовують здебільшого у заводській практиці, бо цей спосіб дуже легкий та швидкий, хоч і не дуже точний.

Суть методи полягає в тому, що сіль тривалентного заліза відновлюють цина II-хлоридом до соли двовалентного заліза:

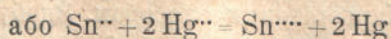


¹ Gintl запропонував чудесний спосіб відновлювати солі двовалентного заліза металевим паладієм, наснаженим воднем (Zeit. f. angew. Ch., 1902 р., стор. 398, 424). Але цей спосіб потребує ретельної перевірки та дальшого розроблення. Так само висловився й Skrabal, назвавши Gintl'ів спосіб недослідженим.

* Щоб зовсім не було втрат, коли беруть проби, можна за першою колбочкою з дослідженням розчином поставити другу колбочку з такою самою кількістю підкисленого розчину тривалентного заліза. Час від часу беруть проби з другої колбочки й провадять реакцію з АмСНС. Коли розчин цілком відновився в другій колбі, то з певністю можна сказати те саме й про розчин у колбочці, що стоїть спереду.

² Кавчук уперто затримує адсорбований сірководень, тим то видавлення його за допомогою CO_2 відбирає досить багато часу.

Невеличку зайвину SnCl_2 додають навмисне, щоб мати певність у тому, що відновлення відбулося цілком. Цина II-хлорид реагує з перманганатом так само, як і двовалентне залізо. Тим то, після відновлення, до розчину додають сублімату; він переводить SnCl_2 в SnCl_4 .



Нарешті, в розчині не повинно бути жодних інших речовин, крім двовалентного заліза, що могли б реагувати з перманганатом. Справді, зайвина SnCl_2 та HgCl_2 , що є в розчині, індиферентні до оксидатора. Але цього не можна сказати за каломель, що трохи впливає на перманганат. Виявляється, що реакція $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4$ індукує реакцію $\text{KMnO}_4 + \text{HgCl}$: первинний оксид, що утворюється при реакції, впливає на каломель, оксидуючи його в сублімат. Через це, титруючи, треба витратити перманганату більше, ніж треба¹.

Перманганат сам по собі, хоч і поволі, оксидує каломель у сублімат. У цьому кожному може переконатися, коли кінчиться титрування, додавши велику зайвину розчину KMnO_4 : за кілька хвилин увесь порошок каломелю зникає, а розчин KMnO_4 яснішає або навіть знебарвлюється.

Беручи це до уваги, треба уникати брати велику зайвину SnCl_2 , бо інакше, обробляючи розчин субліматом, можемо мати великий осад каломелю.

Випадання великого осаду каломелю, а надто коли з'являється чорний осад металевого живого срібла, стає за ознаку того, що визначення не вдалося. Тим то наприкінці, коли жовте забарвлення ледве помітне, вигідно знебарвлювати розведеним розчином SnCl_2 .

Щоб провадити визначення за способом Ціммерман—Райнгардта, потрібні такі розчини:

1) Розчин цина II-хлориду. 250 г цина II-хлориду розчиняють, нагріваючи, в 100 куб. см концентрованої хлоридної кислоти (питома вага 1,19) і розводнюють, додаючи перевареної води до літра.

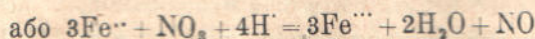
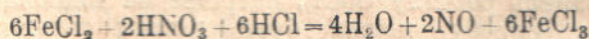
2) Хлоридна кислота. Беруть одну частину концентрованої кислоти й одну частину води.

3) Розчин сублімату. До окропу додають невелику зайвину сублімату. Коли розчин охолоне й вив'яжеться з нього зайвина сублімату, цей насичений розчин переціджують і зберігають у посудині з притертою затичкою.

4) Райнгардтова суміш. Див. стор. 200.

Техніка визначення. Щоб обізнатися з цим способом, розберемо визначення заліза в залізному дроті. Відсіпку близько 1,4 г, розраховану, щоб виготувати децинормальний розчин, кладуть у конічну скляночку й розчиняють нагріваючи в 50 куб. см HCl (1:1). Після того, як майже весь дріт розчинився, додають HNO_3 (питома вага 1,2) вдвоє більше, ніж треба, щоб оксидувати.

Розрахунок оснований на рівнянні:



На 6 грам-атомів заліза треба 2 молекули HNO_3 , звідкіля легко обчислити кількість HNO_3 , потрібну, щоб оксидувати взяту відсіпку. Щоб визначити в об'ємних одиницях, ділять знайдену кількість у грамах на

¹ Skrabal. Zeit. f. analyt. Ch. XLII, 393 (1903).

питому вагу. Невеликі об'єми незручно відмірювати, тим то можна брати HNO_3 краплями: для цього треба обчислений об'єм HNO_3 розділити на об'єм краплі.

Зайвина HNO_3 заважає далі визначати; через те її видаляють, випарюючи розчин 2—3 рази майже насухо, з зайвиною HCl . Нітратна кислота руйнує вуглецеві та водневі сполуки, а це усуває незручність, неминучу під час визначення за Маргерітовим способом. Здобутий розчин FeCl_3 переливають у колбу, добре виполоскавши скляночку, і розводнюють до ризи.

На титрування беруть 25 куб. см розчину, 10 куб. см HCl (розчин 2) і нагрівають, поки закипить. При високій температурі розчин стає інтенсивно жовтий, через те відновлення, коли воно відбувається в супроводі знебарвлення, видно виразно. Щоб відновити, до гарячого розчину додають краплями розчину цина II-хлориду, поки розчин цілком знебарвиться. Додавати зайвину реактиву при цьому неминучо треба.

Узятий з зайвиною SnCl_2 переводять у SnCl_4 , додаючи потроху розчину сублімату доти, доки не випадатиме осад. Зайвина в кілька куб. см сублімату не заважає визначати. На 25,00 куб. см розчину FeCl_3 можна брати 5 куб. см розчину сублімату.

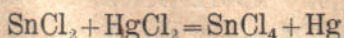
Далі додають 250 куб. см холодної перевареної води. Розчин, перед тим як титрувати, треба зовсім охолодити, бо HCl при підвищеній температурі, не зважаючи на велике розводнення, відновлює KMnO_4 . До охолодженого розчину додають 10 куб. см Райнгардтової суміші й титрують розчином KMnO_4 до рожевого забарвлення.

Спочатку знебарвлюється перманганат досить швидко. У певний момент увесь розчин забарвлюється на рожеве. Після цього відбувається дальше знебарвлення розчину, але далеко повільніше. Момент цілковитої оксидації соли двовалентного заліза відповідає точці, де перегинається крива швидкості знебарвлення перманганату. Цей момент і стає за ознаку кінця титрування, бо до дальшого знебарвлення перманганату спричиняється оксидація каломелю, що є в осаді.

Обчислення відсотку провадять так само, як це вказувалося для визначення заліза за Маргерітовим способом.

Осад каломелю має бути білий, шовковистого блиску й до того небагато. Коли випадатиме сірий або темний осад, визначення треба вважати за невдале.

Сірий колір осаду пояснюється тим, що разом із каломелем вив'язується металеве живе срібло, бо в розчині є велика проти сублімату зайвина SnCl_2 :



Здобути білий шовковистий осад становить основу визначення; тим то тому, хто починає працювати, радимо зробити кілька попередніх спроб, щоб набути вправности в роботі здобування потрібного осаду. Визначивши число крапель розчину SnCl_2 , потрібне на відновлення, й проробляючи вирішну спробу, можна бути цілком певним у належних наслідках.

Щоб відновляти солі тривалентного заліза, крім H_2S та SnCl_2 , можна брати також сірка IV-оксид і цинк. Але вони не задовольняють вимог, що їх можна поставити до відновників.

Приміром, відновлюючи сірка IV-оксидом, треба мати велику його зайвину, тим часом видаляти цю зайвину дуже важко¹. Крім того, кількісне

¹ Gintl Zeit. f. angew. Ch., 1902, 398, 424 стор.

відновлення залежить дуже від концентрації кислоти, потрібної на підкислення.

Те ж саме можна сказати й за Zn. За Шайдінгом¹ на цілковите відновлення на 0,15 г заліза треба 20 г Zn і 30—50 куб. см H_2SO_4 . Відновлення кінчається через 5—6 годин.

До незручностей цієї методи належить також і те, що в Zn є такі домішки, як залізо, вуглець. Рівнобіжне визначення домішок у певній відсипці Zn не дає надійних наслідків, бо саме від способу розчинення чимало залежить наявність у розчині акцепторів (водневих сполук), що впливають на $KMnO_4$.

Застосування течних амальгам як оксидаторів

1. Загальні положення

Вище було зазначено, як редукторів, металі, газу або розчини дуже редуційних солей (прим., $SnCl_2$ у Ціммерман—Райнгардтовій методі).

Перші два типи відновників працюють так помалу, що до них беруться не охоче. Редукція цина II-хлоридом хоч і не дає більшої точності², проте на практиці (а надто на виробництві) найчастіше користуються саме з редуційці за допомогою цина II-хлориду. Правда, методи цієї застосовують щось чи не в єдиному випадку, коли визначають залізо за Ціммерман—Райнгардтом. Тим то заслуговує на серйозну увагу розроблення нової методи редукування за допомогою течних амальгам, що йде переважно від японських дослідників, а надто від К. Сомейя. Течні амальгами заслуговують на увагу з таких міркувань:

1. Час, потрібний на редукування, розмірно дуже невеликий — коливається в межах 5—10 хвилин.
2. Метода редуційці дає дуже добрі наслідки.
3. Той самий відновник (амальгама) можна вживати кілька разів.
4. Методу можна застосовувати, редукуючи різні оксидатори.
5. Різні амальгами мають неоднакову редуційну силу, цебто можуть той самий оксидник редукувати до різних мір розкиснення.
6. Амальгамна метода допомагає провадити диференціальне титрування, цебто визначати два оксидатори, коли вони бувають укупі, при чому один з них можна визначити з різниці.
7. Амальгамна метода допомагає визначати селективне (вибірне) титрування, цебто з двох оксидаторів, присутніх укупі в розчині, редукувавши їх, ми титруємо тільки один, а другий, завдяки вибраній методиці, лишається індиферентний до процесу титрування³.

2. Виготовлення течних амальгам

а) Цинкову амальгаму готують так. У порцелянову чи скляну чашу, поставлену на водяний огрівник, кладуть щось із 100 г живого

¹ Zeit. f. angew. Ch., 1895, 75 стор.

² Методу цю розглянуто у Skrabal'я, Zeit. f. anal. Ch., XLII, 1903, 393.

³ Уперше застосував течні амальгами в об'ємній аналізі року 1921 Nakazono. Потім методу течних амальгам розроблювано в працях Kikuchi, Kano, Nakomori та Wada. Але якнайширше застосував течні амальгами, а надто з царини спеціальних сталей, Kin'chi Someya. Матеріал про рідкі амальгами я запозичив в праць К. Someya, вміщених у Zeit. f. anorg. u. allg. Ch., 138 (1924), 291. Але більшість його праць надруковано в японських журналах; про останні праці мені пощастило довідатися з відбитків (англійською мовою), що їх мені ласкаво надіслав К. Сомейя. Численний цифровий матеріал, що є в працях К. Сомейя, вказує на велику точність наслідків, одержаних завдяки методі течних амальгам.

срібла, потім щось із 3 г чистого цинку, наливають кілька куб. см розведеної сульфатної кислоти і мішають скляною паличкою. За кілька хвилин грудки цинку зникають. Тепер охолоджують. У пляшці з притертою затичкою, сколочуючи, промивають дистильованою водою. Переливають у подільчу лійку. Течну амальгаму випускають у посудину, щоб переховувати їх. Якщо утворився твердий конгломерат, його залишають у лійці. На аналізу вживають тільки течної амальгами. Тверду масу додають згодом до збідненої течної амальгами.

б) Кадмієву амальгаму готують точнісінько так само, як і цинкову.

в) Вісмутову амальгаму готують так само, як і цинкову, тільки замість сульфатної кислоти беруть хлоридну.

г) Оливову амальгаму готують так само, як цинкову, але нагрівають у порцеляновій чаші не на водяному огрівнику, а на невеликому полум'ї газового пальника.

Грудки олива треба попередньо сполоснути хлоридною кислотою, щоб очистити окисдовану поверхню.

Техніка редукування.

Редукування за допомогою течних амальгам Сомеїя провадить в апараті, що має форму подільчої лійки (див. мал. 24)¹.

До спідньої частини подільчої лійки за допомогою гумової трубки прикріплюють посудину у вигляді пробівки. Цю посудину звичайно наповнюють прокипілою водою. У посудину B також наливають води, огулюючи ґрант с та затискач E, воду спускають униз у посудину C і через гумову трубку вона сполучається з водою в посудині C. Крім того, в посудині B має залишатися щось із 1 куб. см води.



Мал. 24.

¹ Не кажучи вже про те, що описуваний приклад досить таки складний, титрувати в ньому дуже незручно (це почасти завважує й сам К. Сомеїя). На мою думку процес редукування та титрування можна спростити так.

У реактивну пляшку місткістю 100—150 куб. см наливають 100—200 г амальгами і, якщо вона вогка, змивають її досліджуваним розчином, що мусить мати потрібну кількість кислоти (див. окремі приклади титрування). Тоді додають досліджуваний розчин у кількості трохи більшій, ніж це потрібно, щоб титрувати (прим. наливають 60 куб. см, як хочуть відтитрувати двічі по 25 куб. см).

У пляшку і перед тим, і по тому, як наливати розчин, пускають CO₂. Коли повітря остаточно витиснено, щільно закривають затичку і енергійно сколочують. Закінчивши редукацію, в конічну колбу, де мають титрувати, пускають CO₂. Потім наповнюють піпету CO₂, як це зазначено, коли описувано титрування Fe⁺⁺-йона (див. стор. 202). Здіймають з реактивної пляшки затичку і беруть звідти піпетою потрібний об'єм (перепускаючи поруч із цим у пляшку CO₂). Узятий розчин наливають у конічну склянку, щоб титрувати, і титрують (у струмені CO₂) перманганатним або іншим робітним розчином.

Якщо під час редукування треба злегка нагрівати (звичайно до 50°, іноді до 70°), то попередню редукування провадять на холоді, енергійно сколочуючи, а потім вміщають у воду, нагріту вище від потрібної температури, і кінчають редукування злегка сколочуючи. Можна, звичайно, попередню нагріти у воді, потім, вийнявши, енергійно сколотити, час від часу занурюючи у воду, щоб нагрілося.

Коли велика точність не потрібна, можна CO₂ й не проводити в посудину, щоб редукувати. На амальгаму насилають порошок NaHCO₃ завбільшки з горошинку і заливають досліджуваним розчином. Колбу чи реактивну пляшку тримають похило, щоб не було від розбризкування втрати. Наливши в колбу досліджуваний розчин, кидають ще трохи порошку NaHCO₃ і щільно закривають затичку. Коли помічати-меться тільки легкий зайвинний тиск, затичку закривають щільно і колбу сколочують.

Конічну скляночку на титрування (попередню накривши годинниковим склом) можна також наповнити CO₂ впливаючи сульфатною кислотою на NaHCO₃.

І тільки піпету треба наповнювати CO₂ з Кіппового апарата.

Через ґрант *a* наливають течної амальгами ґрамів із 100—200, потім 10, 20 або 25 куб. см досліджуваного розчину.

У всіх випадках (за винятком хіба редукції V^v, V^{iv}) редукція відбувається в атмосфері вуглець IV-оксиду, що його напускають у посудину через ґрант *b*. Наливши в посудину *B* досліджуваній розчин і перепустивши протягом достатнього часу вуглець IV-оксид, зайвина якого виходить через ґрант *a*, ґранти *b* та *a* закривають.

По цьому вміст посудини *B* енергійно сколочують. Амальгама подрібнюється, змішується з найменшими частками досліджуваного розчину, і завдяки цьому редукування кінчається іноді за кілька хвилин. Закінчивши редукувати, відкривають ґранти *a* та *b* і напускають вуглець IV-оксид.

Потім обережно відкривають ґрант *c*, при чому амальгама спускається вниз, витискаючи воду. Вода підноситься вгору, в посудину *B*, на місце амальгами, змиваючи по дорозі з амальгами досліджуваній розчин, що її змочує. Коли вся амальгама стече долі, ґрант *c* закривають. Над ґрантом *c*, на місці амальгами, тепер стоїть вода з частиною досліджуваного розчину, змитого водою з амальгами; над водою стоїть досліджуваній розчин.

Отже, амальгама відходить зовсім без втрат.

Кінчивши редукувати, беруться до титрування. Відкривають ґранти *a* та *b*, напускають вуглець IV-оксиду і вводять титрувальний робітний розчин через ґрант *a*. За вказівками Сомейя титрування не завжди відбувається рівно, титрувальний бо розчин іноді застрягає в шийці *a*; тому доводиться вдаватися до особливих засобів, щоб примусити його стікати на спід (приміром, доторкаючись долонею до *A*, злегка нагрівають повітря в *A*, через що течиво проштовхується далі).

За Сомейя редукування відбувається як у сульфатному, так і в хлоридному середовищі. В останньому випадку, щоб титрувати перманганатом, треба вживати Райнґардтової суміші або концентрованого розчину MnSO₄.

Дані Сомейя доводять, що під час редукції Ві-амальгамою валентність усіх зазначених вище йонів знижується на одиницю, і це треба брати на увагу під час обчислень. Якщо одночасно є фосфат-йон, то треба додавати концентрованої хлоридної кислоти, щоб попередити випадання бісмут-фосфату.

Далеко дужче впливають цинкові, кадмієві та олівові амальгами. Йони заліза, хрому та титану знижують свою валентність також на одиницю; але VO₃⁻, WO₄⁻ та MoO₄⁻ йони зменшують свою валентність на три, цебто по редукції утворюються ванадійні сполуки та сполуки тривалентного вольфраму й молібдену.

Жовто-бура барва Fe⁺⁺⁺-йона, знебарвлюється; Сч⁺⁺-йон, переходячи у Сч⁺-йон набирає блакитно-зеленої барви; безкольоровий розчин титанової соли забарвлюється на рожеве; зеленувато-жовтий колір уранової соли стає зелений; безкольоровий розчин ванадійної соли синіє, а молібденат чи вольфрамат робляться густо-сині.

Титрувати редуковані розчини найкраще за допомогою 0,05 N або 0,1 N розчину KMnO₄; можна титрувати за допомогою розчину калій-пірохромату, визначаючи кінець титрування за допомогою індикатора дифеніламіну.

За рідкими винятками редукція течними амальгами відбувається на холоді. Тільки вольфраматну кислоту доводиться редукувати Ві-амальгамою в хлоридному розчині, нагріваючи до 50°. При цьому розчин дає різні барви—синю, червону, жовтогарячу, червонобуру.

Нижче подано окремі приклади визначати оксидатори.

Редукувати шестивалентний вольфрам можна або за допомогою Ві-амальгами, або за допомогою Рв-амальгами. Zn-і Cd-амальгами реагують надто енергійно, цебто бурхливо вилучається водень, визначати бо вольфрам доводиться в дуже кислому середовищі.

1. Редукуючи бісмутовою амальгамою, одержують п'ятивалентну вольфрамову сполуку. Редукувати треба в дуже кислому хлоридно-кислотному середовищі. Кількість кислоти регулюють так, щоб розчин не калямутнів від основної соли бісмуту, що випадатиме.

Редукують, злегка нагріваючи, поки гарна синя барва перестане густішати.

Титрують у присутності 5 куб. см концентрованого розчину мангансульфату. За кінець титрування вважають цілковите знебарвлення розчину.

2. Редукування Рв-амальгамою приводить до тривалентної вольфрамової сполуки. Треба нагрівати до 50°, при чому редукування кінчається за кілька хвилин.

Тривалентна вольфрамова сполука дуже нестійка, тим то конче треба пильно стежити за тим, щоб не ввходило повітря. Отже, титруючи, треба інтенсивно перепускати вуглець IV-оксид.

Стійкість сполуки зростає тоді, коли відтитровано четверту валентність. Якщо редукувати ту саму кількість вольфраму Рв-амальгамою, то перманганату витрачається разів у три більше проти того, як редукувати Ві-амальгамою.

Звідси $E_{\text{Na}_2\text{WO}_4} = \frac{M}{1}$ у випадку Ві-амальгами

$E_{\text{Na}_2\text{WO}_4} = \frac{M}{3}$ у випадку Рв-амальгами

Замість перманганату можна брати, як робітний розчин, розчин мідяного вітріолу, вважаючи за кінець титрування той момент, коли з'явиться жовта барва, схожа на розводнений розчин заліза III-хлориду.

Титрувати мідяним вітріолом треба тільки по редукуванні Рв-амальгамою, п'ятивалентна бо вольфрамова сполука, що утворюється по редукуванні Ві-амальгамою, назад у шестивалентну сполуку мідяний вітріоль не оксидує.

Визначення молібдену

1. Редукування Ві-амальгамою в атмосфері повітря приводить точно до п'ятивалентної сполуки. В атмосфері вуглець IV-оксиду редукція йде далі, при чому наслідки бувають непевні.

Редукують у присутності 5—10 куб. см концентрованої хлоридної кислоти на 20—50 куб. см досліджуваного розчину¹, титрують, додаючи 20 куб. см Ціммерман—Райнгардтової суміші, перманганатом, поки розчин зовсім знебарвиться.

2. Редукування Рв-амальгамою приводить до тривалентної форми. Якщо вживати концентрованої хлоридної кислоти, то під час редукції з'являється червонобура барва; в присутності розводненої хлоридної кислоти (5 куб. см концентрованої хлоридної кислоти на 30 куб. см розчину) утворюється густозелена барва; редукція йде повільно і потребує нагрівання протягом мало не 10 хвилин.

¹ Я помітив, що в присутності хлоридної кислоти з'являється синя барва, а в присутності сульфатної кислоти — жовтобура.

Визначення ванадію

1. Редукування Ві-амальгамою в атмосфері повітря приводить до чотиривалентної форми, що має в розчині синій колір. Редукуючи, треба вживати 5—10 куб. см концентрованої сульфатної кислоти (1:1) або 5 куб. см концентрованої хлоридної кислоти. Якщо вжито хлоридної кислоти, то до досліджуваного розчину треба додавати 20 куб. см Цімерман—Райнґардтової суміші. Титрують у нагрітому до 80° розчині, поки знебарвиться.

2. Редукування Zn-амальгамою приводить до двовалентної сполуки, що має в розчині густо-фіялковий колір. Редукувати (в сульфатно-кислотному середовищі) та титрувати (поки утвориться чотиривалентна сполука) треба у струмені вуглець IV-оксиду.

Визначення заліза

Редукуючи, можна застосувати як Ві-, так і Zn- або Pb-амальгами.

Тривалентне залізо дуже легко, за кілька хвилин як у сульфатному, так і в хлоридному середовищі, переходить у двовалентне. Редукувати та титрувати в атмосфері вуглець IV-оксиду. Якщо редуковано в хлоридно-кислотному середовищі, то й титрувати треба, вживаючи Цімерман—Райнґардтової суміші.

Визначення титану

Редукція чотиривалентного титану відбувається як у наслідок впливу Zn-амальгами (в сульфатно-кислотному розчині на холоді), так і від впливу Ві- та Pb-амальгами.

Редукція Ві-амальгамою відбувається повільно, при чому треба сколювати протягом 15 хвилин та нагрівати до 60—70°.

Потрібне дуже кисле середовище — 10 куб. см концентрованої хлоридної кислоти на 20 куб. см розчину. Титрування перманганатом.

Редукування Pb-амальгамою відбувається дуже швидко й на холоді. Щоб не випадав $PbCl_2$, треба брати багато концентрованої хлоридної кислоти — 30 куб. см кислоти на 10—20 куб. см розчину. Титрують калій-перманганатом, додаючи попереду до розчину 5 куб. см концентрованого розчину манган II-сульфату.

Можна титрувати також розчином залізового галуноу, поки з'явиться легко жовтява барва.

Визначення урану

За Сомейя, Ві-амальгама в хлоридно-кислотному середовищі редукує уран до чотиривалентного. Щоб редукувати, конче треба додати стільки концентрованої хлоридної кислоти, щоб загальна кислотність коливалася в межах 6—10 N хлоридної кислоти.

Zn-амальгама редукує до тривалентного урану; концентрованої хлоридної кислоти додають стільки, щоб кислотність її коливалася в межах 2—5 N.

Визначення цини

Якщо цини дано в чотиривалентній формі, звичайно у вигляді цина-IV-хлориду, то вона редукується до $SnCl_2$ від Ві-амальгами (Zn- та Ві-амальгами редукують до металю). Редукувати треба в присутності хлоридної кислоти, що кислотність її може коливатися в межах 5—12 N (але крапці наслідки дістають з приблизно 10 N хлоридною кислотою).

Редукції допомагає (в атмосфері вуглець IV-оксиду) нагрівання до 45° протягом не менш як 10 хвилин.

Присутність таких солей, як K_2SO_4 , KCl , $BaCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ тощо не перешкоджає редукції, але $NaCl$ (іноді виділяється в твердому стані від HCl) знижує наслідки.

Цікавий той факт, що фосфати не впливають на титрування, тим то можна визначати цинк в стопах, що містять у собі фосфор.

Титрують (у присутності $MnSO_4$) розчином перманганату в струмені вуглець IV-оксиду.

Визначення міді

Редукування в атмосфері вуглець IV-оксиду Ві-амальгамою (Zn - та Cd -амальгами редукують до металу) приводить до одновалентної міді. Редукцію провадять у присутності хлоридної кислоти, що кислотність її має коливатися в межах 7—10 N.

Титрувати (в присутності $MnSO_4$) можна за допомогою розчину перманганату. Зважаючи на те, що кінець титрування важко помітити (через барву двовалентної міді), доцільніше титрувати розчином калій-пірохромату в присутності дифеніламіну.

Визначення хрому

Сполуку тривалентного хрому (прим., $CrCl_3$), впливаючи Zn -амальгамою, переводять у двовалентну сполуку небесно-блакитного кольору, що незвичайно легко оксидується на повітрі і через те потребує збільшеної уваги з боку того, хто працює. Витиснути повітря вуглець IV-оксидом з того простору, де відбувається редукція та титрування, треба якнайпильніше.

Редукують на холоді в хлоридно-кислотному середовищі, при чому кислотність має коливатися в межах 0,3—2,5 N.

Спостережено, що при більшій кислотності Cr^{3+} -йон впливає на кислоту, вилучаючи водень.

Присутність таких хлоридів, як $CaCl_2$, NH_4Cl , KCl , $NaCl$, $CaCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $HgCl_2$ та $FeCl_3$, не шкодить; присутність сульфатної кислоти та взагалі сульфатів спричиняє неповне редукування.

Титрувати можна (тільки не дуже швидко, інакше бо виділяється хлор) розчином перманганату, при чому, за Сомейя, можна одержати однакові наслідки титрування і тоді, коли є, і тоді, коли немає манган-сульфату.

Можна титрувати й розчином залізо III-хлориду (або залізового галуно), вживши, як індикатора, 10 куб. см нормального розчину $KCNS$.

Диференціальне титрування

Визначення V та Fe

Як приклад розберімо визначення ванадію та заліза, коли вони вкупі. Перед змішуванням 20 куб. см розчину ванадатної кислоти, по редукуванні Zn -амальгамою треба було пересічно 39,92 куб. см розчину $KMnO_4$, а на 20 куб. см соли заліза (у вигляді амонійного галуно) по такому самому редукуванні витрачено 20,11 куб. см розчину $KMnO_4$.

В одній порції 20 куб. см суміші редуковано Ві-амальгамою, при чому Fe^{3+} -йон переходить у Fe^{2+} -йон; сполука ж п'ятивалентного ванадію переходить у сполуку чотиривалентного ванадію. По редукуванні витрачено 23,40 куб. см розчину $KMnO_4$.

У другій порції 20 куб. см суміші редуковано Zn-амальгамою, при чому Fe^{+++} -йон, як і в першому випадку, переходить у Fe^{++} -йон. Щождо ванадатної кислоти, то вона редукується від Zn-амальгами до двовалентної сполуки, і в наслідок цього в другому випадку розчину $KMnO_4$ доводиться витрачати на титрування більше, ніж у першому.

Справді, в другому випадку витрачено 60,05 куб. см розчину $KMnO_4$.

Різниця між витраченими об'ємами розчину $KMnO_4$ у другому і першому випадках, цебто $60,05 \text{ куб. см} - 33,40 \text{ куб. см} = 26,65 \text{ куб. см}$, очевидно, відповідатиме двом валентностям¹. Ясно, що $26,65 \text{ куб. см} : 2 = 13,33 \text{ куб. см}$ відповідатимуть одній валентності. Якщо від об'єму розчину $KMnO_4$, що його витрачено на титрування суміші, відняти об'єм, що відповідає одній валентності, то матимемо об'єм розчину $KMnO_4$, витраченого тільки на залізо, цебто $33,40 - 13,33 = 20,07 \text{ куб. см}$ (замість 20,11 куб. см). А трьом валентностям ванадію відповідатимуть $13,33 \times 3 = 39,99 \text{ куб. см}$ (замість 39,92 куб. см).

Визначення Мо та Fe

Точнісінько так само визначають Мо та Fe, коли вони бувають вкупі. Одну порцію редукують Ві-амальгамою, при чому молібден із шестивалентної сполуки переходить у п'ятивалентну, а як редукувати Zn-амальгамою, то молібден переходить у тривалентну сполуку. Йон тривалентного заліза в обох випадках редукується однаково, цебто до Fe^{++} -йона.

По редукуванні Ві-амальгамою витрачено 34,96 куб. см розчину $KMnO_4$, а по редукуванні Zn-амальгамою витрачено 64,98 куб. см розчину $KMnO_4$. Об'єм перманганату, витраченого на титрування тільки заліза, знаходять обчислюючи таким способом:

а) $64,98 - 34,96 = 30,02 \text{ куб. см}$;

б) $30,02 \text{ куб. см} : 2 = 15,01 \text{ куб. см}$ (відповідно до одної валентности молібдену);

в) $34,96 \text{ куб. см} - 15,01 = 19,95 \text{ куб. см}$

Очевидно, кількість редукованого розчину молібденової соли відповідатиме $15,01 \times 3 = 45,03 \text{ куб. см}$.

Визначення Cr та Fe

Визначаючи хром та залізо, коли вони вкупі, редукують Zn-амальгамою, при чому $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$ -йон, $Cr^{+++} \rightarrow Cr^{++}$ -йон.

Cr^{+++} -йон здатний редукувати сіль тривалентного заліза в сіль двовалентного заліза, а тому, титруючи Cr^{+++} -йон, можна вживати залізового галууну, як робітного розчину².

По редукуванні Zn-амальгамою до розчину додають 2 куб. см розчину KCNS (як індикатора) і титрують розчином галууну, поки з'явиться червона барва. Так визначають кількість хрому. До другої порції додають галууну трохи більше, ніж знайдено в першій спробі. Замість Cr^{+++} -йон в розчині з'являється Fe^{++} -йон. Тепер титрують розчином $K_2Cr_2O_7$, визначаючи кінець титрування за допомогою дифеніламіну (див. хромометрія стор. 331). Таким способом визначаємо кількість хрому та заліза; віднімаючи від нього кількість хрому, що його знайдено в першій спробі, матимемо кількість заліза.

¹ Через те, що в першому випадку редукування ванадатної кислоти провадилося до чотиривалентної, а в другому випадку до двовалентної ванадійної сполуки

² У цьому випадку галуун, як вихідна речовина, мусить мати точно визначений відсотковий вміст.

Не треба забувати, що в усіх наведених вище випадках титрувати треба в струмені вуглець IV-оксиду.

Визначення Fe та Fe

За Кікучі¹ розчин, що містить титан та залізо, редукують Zn -амальгамою. В одній порції визначають тривалентну сполуку титану, титруючи розчином залізо III-хлориду (або залізового галуни) у присутності калій-тіоціанату (або амонію), як індикатора (див. вище).

До другої порції додають титрованого розчину залізо III-хлориду (або залізового галуни) трохи більше, ніж витрачено на титрування першої порції (при чому утворюється двовалентне залізо: $\text{Ti}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$).

Тепер титрують розчином перманганату в присутності фосфатної кислоти. У другій порції визначають залізо й титан; у першій — тільки титан. З різниці визначають залізо².

Селективне титрування

Визначення V та Cr

Як приклад, розгляньмо визначення ванадію та хрому в присутності заліза.

До 25 куб. см розчину, що містить у собі ванадій та залізо, додають 50 куб. см концентрованої хлоридної кислоти та Pb —амальгами. По редукуванні в розчині утворюється двовалентне залізо та двовалентний ванадій. Не видаляючи амальгами, додають до розчину 10 куб. см 0,1%-го розчину сафраніну. Знову сколочують, щоб остаточно редукувати розчин, що трохи оксидувався від доданого сафраніну. Про те, чи редукція кінчилася остаточно, довідуються з цілковитого знебарвлення сафраніну, бо утворюються левкосполуки.

Тепер титрують 0,1 N розчином мідяного вітриюлю³. Від впливу мідяного вітриюлю двовалентний ванадій оксидується до тривалентного, а Cu^{2+} -йон переходить у даних умовах у Cu^{+} -йон. Двовалентне залізо в цих умовах не оксидується.

Тільки по кінчитьсся оксидація до тривалентної форми та з'являться сліди чотиривалентної основи, сафранін забарвлюється в інтенсивний червоний колір. На цьому титрування кінчається.

Таким способом вдається визначити ванадій у присутності Fe^{2+} -йона. Замість сафраніну можна вживати метиленбляв, метилроту, метилвіолету.

Так само вдається визначити Cr^{3+} -йон у присутності Fe^{2+} -йона. Для того 25 куб. см розчину ферохромової або хромоніклевої сталі (додавши розводненої концентрованої кислоти) редукують Zn -амальгамою. Додають кілька крапель 0,07%-го розчину метиленбляв і знов редукують, поки індикатор знебарвиться. Тепер титрують розчином біхромату, поки з'явиться синя барва.

Визначення фосфатної кислоти

До даного об'єму розчину, що має фосфат-йон⁴ (прим., коли розчинити залізо чи сталь), додають зайвини молібденового течива і нагрівають, поки

¹ Kikuchi, Journ. jap. Chem. Soc., 43 (1922) 544. Цитую за K. Someya, „The Scien. Rep. of the Tôhoku. Imp. Univ. S. I“, vol. XV, № 3 (1926), 402.

² Цей спосіб, як видно, може стати рентабельним, як визначити титан та залізо в силікатах, прим., у каоліні.

³ Мідяний вітриюль у цьому випадку відіграє ролю вихідної речовини, а тому мусить мати певний відсотковий вміст.

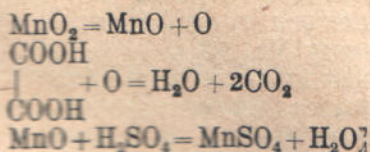
⁴ Об'єм залежить від гаданого вмісту в розчині фосфатної кислоти.

закипить. Випадає осад, що складається з 24MnO_2 , P_2O_5 , $3(\text{Mn}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осад переціджують і промивають розчином амоній-гідросульфату¹. Промитий осад розчиняють, як звичайно, в амоніяку. Амоніяковий відцідок випарюють до невеликого об'єму і поки видалиться зайвина амоніяку. Підкислюють розводненою сульфатною кислотою (10 куб. см H_2SO_4 1:1), редукують Zn -амальгамою і, видаливши амальгаму, титрують розчином KMnO_4 .

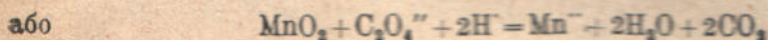
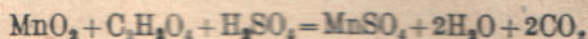
Правило зайвин'

Визначення MnO

Манган IV-оксид, взаємовпливаючи з $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, вив'язує один атом кисню, що оксидує $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ в воду та CO_2 .



Отже, цілком процес відбувається за рівнянням:



Звідсіля
$$E_{\text{MnO}_2} = \frac{M}{2}$$

Виходить, молекуля MnO_2 відповідає одній молекулі оксалатної кислоти. Це співвідношення треба брати до уваги, провадячи обчислення. На визначення відважують стільки MnO_2 , щоб на розклад його витратити 25—30 куб. см $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

$$\frac{126 \text{ г } \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ відповідає } 87 \text{ г } \text{MnO}_2}{\frac{126 \times 25}{2 \times 10 \times 1000}} \longrightarrow X$$

Звідсіля величина відсіпки
$$\text{MnO}_2 = \frac{87 \times 25}{2 \times 10 \times 1000}$$

Відважену кількість MnO_2 пересичують, додавши кислоти, зайвиною $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Відтитрувавши зайвину, визначають кількість $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, що прореагувала з MnO_2 .

Техніка визначення. Перед тим, як відважувати, треба розтерти MnO_2 на найдрібніший порошок, бо від цього залежить швидкість взаємовпливу з $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Відсіпку зсипають у конічну скляночку; туди ж наливають 10 куб. см H_2SO_4 (1:4) і 50 куб. см децинормального розчину $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ *. MnO_2 швидко розчиняється, якщо його нагрівати та добре перемішувати. Коли розчин цілком прозорий і коли нема чорних крапок, то це доводить, що MnO_2 цілком розчинився.

Якщо чорні крапки довго не розчиняються, то це доводить, що порошок не добре розтертий².

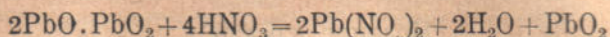
¹ Готують так: до півлітра води додають 25 куб. см концентрованої сульфатної кислоти, потім 15 куб. см амоніякового розчину. Далі розчин доводять до риси.

* Можна виготовити 0,2 N розчин $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ і брати на кожне визначення 25 куб. см.

² Якщо в MnO_2 була домішка SiO_2 , то на дні скляночки лишається білий порошок, але він не заважає титрувати.

Розчинивши MnO_2 , розчин розводнюють, додавши такий самий об'єм води, і титрують перманганатом.

Цілком аналогічним способом визначають PbO і манію ($2PbO \cdot PbO_2$). H_2SO_4 та HCl дають нерозчинні солі, тим то для аналізу беруть HNO_3 (10—15 куб. см питомої ваги 1,2). Якщо взято манію, то спочатку розчиняють у нітратній кислоті PbO ; тоді зникає червоний колір порошку і постає темна барва, властива PbO_2 :



Після цього додають оксалатної кислоти й нагрівають.

Якщо випадає білий осад PbC_2O_4 , то додають ще HNO_3 .

Треба мати на увазі, титруючи $C_2H_2O_4$ з HNO_3 і оливковими солями, що барва від $KMnO_4$ зникає дуже поволі.

Титрування відбуватиметься далеко швидше, якщо до розчину додати 10—15 куб. см 10% розчину $Mn(NO_3)_2$.

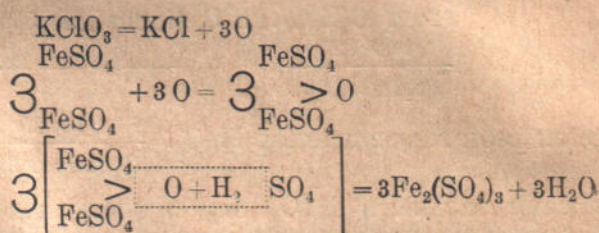
Визначення відбувається швидше й наслідки будуть трохи точніші, якщо на розклад MnO_2 , замість оксалатної кислоти, брати стійкий, при температурі кипіння, і енергійніший відновник, залізвий вітріоль (або Морову сіль). Техніка визначення така сама, як і для визначення MnO_2 оксалатною кислотою. Тільки тоді, як розкладеться MnO_2 , розчин, що має в собі $FeSO_4$, треба охолодити й до нього додати фосфатної кислоти.

Розуміється, що всі маніпуляції з розчином соли двовалентного заліза треба провадити в струмені вуглець IV-оксиду.

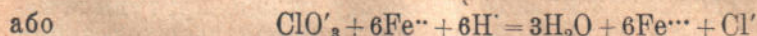
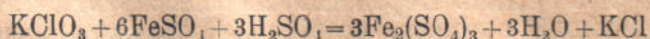
Спосіб обчислювати вказано в параграфі про об'ємноаналітичні обрахунки.

Визначення хлоратів (солей хлоратної кислоти)

Для визначення, як робітний розчин, беруть сіль двовалентного заліза, бо оксалатна кислота не реагує кількісно з хлоратною кислотою. Як приклад, розберемо визначення калій-хлорату:



Сумарне рівняння матиме такий вигляд:



Звідсіля $F_{KClO_3} = \frac{M}{6}$. Виходить, одна шоста молекули $KClO_3$ відповідає одній молекулі $FeSO_4$ або одному грам-атомові заліза.

Техніка визначення. Відсіпку $KClO_3$, розраховану на децинормальний розчин, розчиняють у перевареній воді.

У конічну скляночку, що з неї струменем CO_2 видалено повітря, наливають 25 куб. см розчину $KClO_3$, 50 куб. см розчину Морової соли ($K=0,09966$) і кип'ять протягом 10 хвилин, бо реакція відбувається кількісно тільки при підвищеній температурі.

Коли розчин охолоне, додають 10 куб. см Райнгардтової суміші й титрують перманганатом. Тоді, коли розчин кипить, і тоді, коли стигне, у скляночку перепускають струмінь CO_2 .

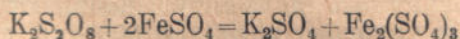
Обчислення. Відважено 2,0150 г на літр. На титрування лишку соли двовалентного мангану витрачено 25,20 куб. см перманганату.

$$K_{\text{KClO}_3} = \frac{50,00 \cdot 0,09966 - 25,20 \cdot 0,10004}{25} = 0,09848$$

$$C = \frac{100 \cdot 0,09848 \cdot 20,427}{2,015} = 99,83\%$$

Так само, як хлорати, можна визначати й персульфати.

Реакція з сіллю двовалентного заліза відбувається на холоді, тим то нагрівати не треба.



$$\text{Звідсіля } E_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} = \frac{M}{2}$$

Перемішуючи розчин, треба приливати розчин соли двовалентного заліза до персульфату. Приливаючи в зворотному порядку, матимемо втрату, бо персульфат розкладатиметься.

Титрувати та обчислювати відсоток треба так само, як це вказано для хлоратів.

Визначення CaCO_3

1. Окремими відсіпками. Відсіпку, взяту з таким розрахунком, щоб вона відповідала 25 куб. см 0,1 N розчину оксалатної кислоти, вливають у скляночку й розчиняють в HCl . Під час розчинення скляночку треба накрити годинниковим склом. Коли розчинення кінчиться, годинникове скло й внутрішні стінки скляночки споліскують тонким струменем дистильованої води. Потім до кислого розчину CaCl_2 доливають 50,00 куб. см 0,1 N розчину оксалатної кислоти, нагрівають до $70^\circ - 80^\circ$, поволі нейтралізують амоніаком і чекають, поки пояснішає течиво над осадом. Після цього переціджують у конічну колбу і добре промивають холодною водою (крапля відцідку не повинна давати осаду з AgNO_3). Прозорий відцідок, що має в собі $\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4$, підкислюють сульфатною кислотою й роблять далі так само, як вказано на визначення титру KMnO_4 за оксалатною кислотою. Конче треба взяти не менш як дві відсіпки й обчислити на підставі пересічної вартости наслідків титрування.

2. Піпетуванням. Беруть таку відсіпку, щоб вона відповідала 250 куб. см 0,1 N розчину оксалатної кислоти, і розчиняють у HCl , як вказано вище.

Потім беруть відсіпку оксалатної кислоти з таким розрахунком, щоб мати 0,2 N розчин в об'ємі 250 куб. см. Відсіпку розчиняють у скляночці, нагрівають до $70^\circ - 80^\circ$ і доливають до нагрітого розчину CaCl_2 . Скляночку добре виполіскують гарячою водою, потім розчин нейтралізують амоніаком. Коли осад цілком осяде, переціджують у колбу місткістю 250 куб. см і добре промивають холодною водою. Промивши, доливають водою до риси. Після цього лишок оксалатної кислоти, у вигляді $\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4$, титрують за способом, указаним для визначення титру KMnO_4 за оксалатною кислотою.

Іноді визначають CaCO_3 за допомогою методи заміщення, заміщаючи його еквівалентною кількістю CaC_2O_4 . Для цього відціджений та промитий осад розчиняють

у гарячій розводненій (1:10) сульфатній кислоті. Оксалатну кислоту, що відокремилася, титрують розчином перманганату.

Звичайна незручність — розчинення в кислотах осаду, що є на цідилі,—погіршується в даному разі тим, що кальцій-сульфат, що утворюється, як важко розчинний, сам випадає в осад, затушковуючи тим самим ознаку остаточного розкладу CaC_2O_4 сульфатною кислотою.

Тим то, коли хочуть визначити за методом заміщення, вигідніше CaC_2O_4 розчинити в HNO_3 (1:4); розчин виходить прозорий. Нітратну кислоту треба попередити випробувати, чи нема в ній нітритної кислоти, що сама редукує перманганат. Коли є нітритна кислота, її оксидують у HNO_3 розчином KMnO_4 до злегка рожевого забарвлення.

(Визначення CaCO_3 та MgCO_3 (з різниці) у вапняках і дольомітах¹)

Попереду готують літр 0,2 N розчину нітратної кислоти, що не має в собі нітритної. Потім відважують щось із 2,5 г стертого на порошок в агатовій ступці вапняку або дольоміту і насипають у вимірчу колбу (крізь лійку з широкою трубкою) місткістю 500 куб. см.

Лишок відсипки на склі та на лійці споліскують тою самою 0,2 N нітратною кислотою в ту саму колбу і туди ж таки наливають згодом щось із 400 куб. см тої ж таки нітратної кислоти.

Обережно нагрівають колбу, поки перестане вилучатися вуглець IV-оксид. Розчиняють далі залежно від гущину досліджуваного матеріалу та від кількості в ньому SiO_2 протягом 5—20 хвилин.

Коли перестануть виходити пухирці CO_2 , колбу охолоджують під грантом холодною водою і потім доводять тою самою 0,2 N нітратною кислотою до риси.

Беруть з колби піпетою 20 куб. см здобутого розчину і титрують його 0,1 норм. бораксом.

Попереду відтитровують 0,1 норм. бораксом 20 куб. см нітратної кислоти, що в ній розчиняли відсипку. Так визначають сумарну кількість кальцію та магнезії.

Приклади на обчислювання. I. Відсипку дольоміту, що дорівнює 2,4988 г, розчинено в колбі місткістю 500 куб. см.

На 20 куб. см нітратної кислоти припадає пересічно 42,52 куб. см бораксу².

На 20 куб. см залишку нітратної кислоти йде 21,91 куб. см бораксу.

Сучинник нормальности бораксу $K=0,09978$.

$$\text{Звідси } K_{\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3} = \frac{0,09978 \cdot (42,52 \cdot 21,91)}{20} = 0,1027$$

Відсотковий вміст $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$

$$C = 100 \cdot 0,1027 = \frac{50,032}{2,4988 \cdot 2} = 102,83\%$$

Одержаний відсотковий вміст є сума кальцій- та магnezій-карбонатів, при чому MgCO_3 показано через CaCO_3 , тим то сума часто перебільшує 100%.

Щоб визначити тільки CaCO_3 , у скляночку місткістю 100 куб. см наливають тою самою піпетою 20 куб. см того самого розчину та доливають 20 куб. см 0,2 норм. оксалатної кислоти.

Суміш нагрівають, поки закипить, і осаджують краплями гарячим розводненим амоніаком. При цьому весь кальцій осідає у вигляді CaC_2O_4 . Коли устоїться протягом 15—20 хвилин, розчин відціджують від осаду на маленьке цідило³ і промивають цідило холодною дистильованою водою. Цідило та промивну воду нагрі-

¹ Г. А. Панченко, „У. Х. Ж.“, 1930.

² Якщо виявиться, що розчин HNO_3 трохи концентрованіший за 0,2 N розчину, то на 20 куб. см її має бути витрачено понад 50 куб. см: бораксу, цебто більше, ніж одна бюрета. Тоді доцільніше взяти на титрування 10 куб. см нітратної кислоти.

³ Цідило треба дуже точно припасувати до отвору лійки і воно має бути якнайменшого розміру, щоб не витрачати багато води на промивання.

вають до 80°, додають до них 10 куб. см сульфатної кислоти (1:4) і титрують 0,1 норм. розчином перманганату.

Попереду відтитровують 20 куб. см оксалатної кислоти 0,1 норм. розчином перманганату.

П. На 20 куб. см оксалатної кислоти йде 40,33 куб. см $KMnO_4$.

На відсілок та промивання витрачається пересічно води 29,40 куб. см.

$$K_{KMnO_4} = 0,09974$$

$$K_{CaCO_3} = \frac{0,09974 \cdot (40,33 - 29,40)}{20} = 0,05451$$

$$C_{CaCO_3} = 100 \cdot 0,0541 \cdot \frac{50,032}{2,49882} = 54,57\%$$

цебто $CaCO_3$ в дольоміті 54,57%.

Звідси $MgCO_3 = 102,83 - 54,57\% = 48,26\%$, але $MgCO_3$ тут визначено через $CaCO_3$, тим то, щоб одержати правдивий відсотковий вміст $MgCO_3$, це число треба помно-

жити на сучинник $\frac{84,32}{100}$, цебто помножити на молекулярну вагу $MgCO_3$ і поділити на величину молекулярної ваги $CaCO_3$.

$$\text{Звідси } C_{MgCO_3} = \frac{48,26 \cdot 84,32}{100} = 40,69\%$$

$$C_{CaCO_3} = 54,57\%$$

+

$$C_{MgCO_3} = 40,69\%$$

$$\hline 95,26\%$$

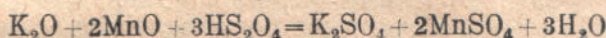
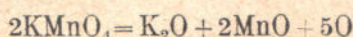
Різниця до 100% є SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 та інші домішки.

$$100\% - 95,26\% = 4,74\%$$

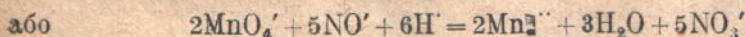
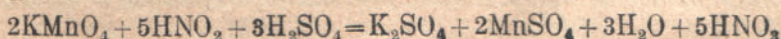
Щоб визначити кальцій та магnezій (з різниці), треба шось із годину з чвертю.

Визначення нітритної кислоти та її солей

Перманганат оксидує нітритну кислоту в нітратну.



Сумарне рівняння матиме такий вигляд:



$$E_{HNO_2} = \frac{M}{2}$$

При звичайній температурі оксидація HNO_2 відбувається поволі, тим то перед тим, як титрувати, розчин нагрівають до 40°—50°.

Працюючи з HNO_2 , доводиться зважати на її леткість, що чимало зростає при підвищеній температурі. Щоб усунути цю незручність, титрують, доливаючи нітритну кислоту до відміряного об'єму розчину $KMnO_4$, попереду підкисленого сульфатною кислотою й нагрітого.

Але таке титрування має свої хибі: реакція наприкінці йде дуже поволі; крім того, перехід від рожевого до безбарвного підмити досить важко. Найкраще робити так. До невеликої зайвини підкисленого та нагрітого розчину KMnO_4 додають відміряний об'єм HNO_3 або її соли й перемішують. Потім доливають $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ до знебарвлення й титрують перманганатом до рожевого забарвлення.

Приклад. Відважено 1,0750 г KNO_3 і розчинено в 250 куб. см. У скляночку виливають з бюрети близько 30 куб. см розчину KMnO_4 . Потім додають до розчину гарячої розведеної H_2SO_4 (10 об'ємів концентрованої H_2SO_4 на 90 об'ємів води), 25 куб. см розчину KNO_3 і перемішують протягом кількох секунд.

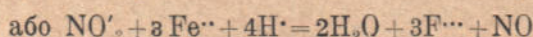
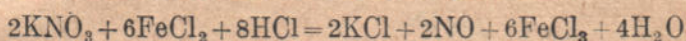
Після цього знебарвлюють розчин 10 куб. см оксалатної кислоти й титрують до рожевого забарвлення. Припустимо, що всього витрачено 33,25 куб. см розчину KMnO_4 .

$$K_{\text{KNO}_3} = \frac{33,25 \cdot 0,10004 - 10,00 \cdot 0,1}{25} = 0,09304$$

$$C = \frac{100 \cdot 0,09304 \cdot 42,55}{1,0750 \cdot 4} = 92,07\%$$

Визначення витратів за Пелюзом та Фрезеніусом

Спосіб визначення оснований на такому рівнянні:



Відміряний об'єм розчину KNO_3 обробляють зайвиною титрованого розчину FeCl_2 ; зайвину FeCl_2 визначають розчином KMnO_4 .

З рівняння видно, що $E_{\text{KNO}_3} = \frac{M}{3}$.

Техніка визначення. Попереду готують приблизно децинормальний розчин FeCl_2 , виходячи з залізного дроту за способом, указаним на визначення залізного дроту за Маргерітом. Далі беруть відсіпку KNO_3 з таким розрахунком, щоб мати певний об'єм децинормального розчину. Відсіпку розчиняють у перевареній та насиченій вуглець IV-оксидом воді.

Потім беруть колбу місткістю 720 куб. см, затикають її корком з двома скляними трубками, злучають газопровідну трубку з Кіпповим апаратом і перепускають вуглець IV-оксид, поки зовсім не вийде з колби повітря. Після цього наливають у колбу 25,00 куб. см розчину KNO_3 , 50,00 куб. см розчину FeCl_2 і 20—25 куб. см концентрованої хлоридної кислоти. Перепускають вуглець IV-оксид, нагрівають, поки закипить, і далі кип'ятять, поки зникне червонобура барва. Якщо з'явиться забарна (5—10 хв.) жовта барва, властива залізо II-хлоридові, перестають нагрівати й охолоджують розчин у струмені вуглець IV-оксиду.

Коли розчин охолоне, здимають корок, додають до розчину 250 куб. см холодної, попереду перевареної, води та 10 куб. см Райнгардтової суміші й титрують розчином KMnO_4 , поки не з'явиться рожеве забарвлення.

Приклад. Відважено 0,3370 г KNO_3 , а це становить точну відсіпку, щоб виготовити децинормальний розчин. До 25,00 куб. см розчину KNO_3 додано 50 куб. см розчину FeCl_2 ($K=0,090000$) і 25 куб. см концентрованої хлоридної кислоти. На титрування лишку FeCl_2 витрачено 25,10 куб. см розчину KMnO_4 ($K=0,10004$).

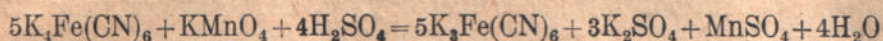
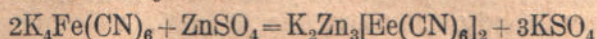
$$K_{\text{KNO}_3} = \frac{50,00 \cdot 0,09 - 20,10 \cdot 0,10004}{25,00} = 0,09560$$

$$C_n = 100 \cdot 0,9560 \cdot 10 = 95,60\%$$

Замість залізного дроту, щоб виготовити розчин, можна взяти сіль — $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Розчинити її треба в воді, попередю перевареній, насиченій вуглець IV-оксидом і підкисленій хлоридною кислотою. Виготовувати так чи так розчин FeCl_2 титрують розчином KMnO_4 з Райнгардтовою сумішшю.

Визначення цинку¹

Визначати цинк можна, пересичуючи розчин ZnSO_4 або ZnCl_2 жовтою сіллю в кислому середовищі і титруючи лишок жовтої соли розчином KMnO_4 в присутності осаду:



Розчин $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ готують звичайно з $E = \frac{M}{4}$, звідки $E_{\text{ZnSO}_4} = \frac{3M}{8}$.

Розчин KMnO_4 готують, розводнюючи звичайно вживаний 0,1N розчин у 4 рази (0,025N). Визначають з $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^*$. Щоб виготовити розчин жовтої соли, розчиняють близько 10 г $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в літрі води. Визначають титр, титруючи 25 куб. см жовтої соли розчином KMnO_4 в присутності 2—3 крапель метильовіолету (0,1%-ий водний розчин) та 10 куб. см 2N H_2SO_4 , поки зелена барва не перейде в злегка брунату.

Визначення цинку в цинквасі

Відсіпку ZnO , розраховану на 250 куб. см, розчиняють у 2N H_2SO_4 . Здобутий розчин розводнюють і доводять до риси тією самою кислотою. До 25 куб. см здобутого розчину додають 2KNSO₄, розчиняють нагріваючи, поки почне кипіти, і до гарячого розчину доливають 50 куб. см $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Тоді вміст колби охолоджують до кімнатної температури, занурюючи в холодну воду, і титрують, додавши 2 краплі індиго, поки не зчезне синьо-зелена барва розчину. Знову титрують краплю індиго і титрують далі, поки не зчезне забарвлення. По одній краплі індиго додають доти, поки на те, щоб знищити забарвлення від однієї краплі індиго, витрачено буде не більш як 4 краплі KMnO_4 . Від показу бюрети віднімають об'єм KMnO_4 , витрачений на індиго (число крапель індиго однакове звичайно з таким самим числом крапель KMnO_4), і записують об'єм, витрачений на орієнтовне титрування. Титрат лишають як свідка і порівнюють з ним другу, точну титрацію, що готують її аналогічно з першою, а саме титрування роблять так. Спочатку вливають з бюрети стільки KMnO_4 , щоб об'єм його був на 0,5 куб. см менший за об'єм, витрачений на орієнтовне титрування, потім додають 1—2 краплі індиго і титрують доти, поки забарвлення розчину збіжиться з забарвленням свідка. З витраченого об'єму віднімають 1—2 краплі (залежно від числа крапель індиго). Розчин індиго готують так, щоб на знебарвлення 10 крапель у кислому середовищі витрачалось 9—10 крапель KMnO_4 .

$$K_{\text{ZnO}} = \frac{[(50 \cdot K_{(\text{K}_4\text{FeCN})_6}) - (V \cdot K_{\text{KMnO}_4})] \cdot 4}{25}$$

$$C = \frac{100 \cdot K \cdot E_{\text{ZnO}}}{p \cdot 4}$$

¹ Ів. Тананаєв, Журнал Технической Химии, 1930, № 3.

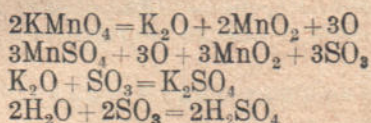
* Тому що, титруючи розводнений розчин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, важко помітити кінець титрування з барви KMnO_4 , то краще визначати зайвину KMnO_4 за допомогою індиго, додаючи його краплями, поки розчин не посиніє.

Зважують в ампулі близько 3 г попереду змуленого технічного цинк-хлориду, зливають у вимірчу колбу місткістю 25 куб. см, додають 1 куб. см концентрованої H_2SO_4 та 8—10 куб. см концентрованого розчину NH_4OH . Потім розводнюють до 50—60 куб. см водою, додають 1—2 краплі H_2O_2 (або бромної води) нагрівають при температурі, близькій до кипіння, близько 5 хв., охолоджують, занурюючи в холодну воду, і доводять до мішалки. Перемішавши, відціджують крізь сухе цідило, відкидаючи перші 2—3 порції відцідку, деяку частину об'єму з колби, беруть 25 куб. см в еrlenмаєрівську колбу, додають до 3 куб. см концентрованої H_2SO_4 , 2 г $KHCO_4$ і, починаючи від цього моменту, роблять так, як показано для визначення ZnO .

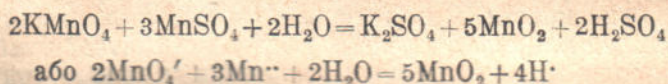
§ 48. Другий тип завдань: $2KMnO_4 = K_2O + 2MnO_2 + 3O$

1. Визначення мангану за Фольгард-Вольфом

Щоб обізнатись із Фольгардовим способом, розглянемо визначення $MnSO_4 \cdot 4H_2O$.

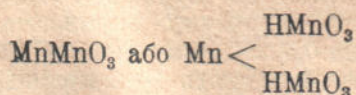


Склавши праві й ліві частини рівнянь і скоротивши однакові члени, дістанемо:

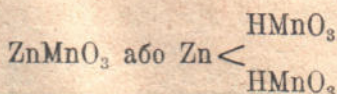


З рівняння видно, що $E = \frac{M}{2}$
 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$

Щоб визначити кількість мангану, треба, щоб увесь Mn випадав в чотиривалентній тільки формі. У дійсності за звичайних умов манган випадає осадом змінного складу. В осаді манган буває чотиривалентний і тривалентний, у вигляді манганової соли гіпоманганатої кислоти:



За Фольгардом, коли в розчині є кальційні, барійні, а надто цинкові солі, манган випадає тільки чотиривалентним:



Манган, що його треба визначити, може бути в розчині в вигляді сульфату, нітрату або хлорату¹. Залізо перешкоджає титрувати, бо коли воно є, манган не випадає кількісно чотиривалентним. Там то, перед тим як титрувати, залізо переводять в осад цинк-оксидом (якщо залізо в розчині двовалентне, то його перед тим, як осаджувати, оксидують). Щоб

¹ У контролі виробництва манган звичайно визначають у вигляді хлорату.

виготовати децинормальний розчин KMnO_4 , виходять з величини його грам-еквівалента:

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{3}$$

Якщо хотять скористати з перманганату, виготованого на титрування за першим основним рівнянням, то в обчислення треба вводити сучинника переходу, що дорівнює 0,6.

Щоб визначити манган за Фольгард-Вольфом, треба виготовати розчин цинк-оксиду в формі вогкого мулу. Цинк-оксид здобувають, розкладаючи ZnO_2 недостатньою кількістю їдкого лугу. Якщо випадково додано дуже багато їдкого лугу, то його пересичують розчином ZnSO_4 . Осад промивають кілька разів гарячою водою, щоразу зливаючи її з осаду, і до вживання зберігають під водою.

Перед тим, як брати в роботу, посудину з цинковим мулом збовтують і беруть піпетою стільки, скільки треба, щоб неутралізувати кислоти, що вив'язується під час реакції.

На титрування в конічну скляночку місткістю 500—750 куб. см наливають 10 куб. см розчину MnSO_4 і розводнюють, додаючи води приблизно до 300—400 куб. см. А розводнюють для того, щоб легше було спостерігати забарвлення над осадом. Далі розчин нагрівають, поки закипить, і титрують доти, доки течно, що є над осадом, не забарвиться на рожеве.

Перше титрування краще провадити кубічними сантиметрами, час від часу нагріваючи розчин, поки він почне закипати.

Осад осідає тим краще, чим більше підходить кінець титрування. Під час повторних титрацій до розчину, нагрітого до кипіння, швидко виливають з бюрети всю потрібну кількість перманганату, енергійно мішаючи осад. Далі титрують краплями до рожевого забарвлення. Титрування можна вважати за скінчене, якщо рожева барва не зникає, коли розчин нагрівають до кипіння.

Обчислення. Відважено $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2,7800 г і розчинено в 250 куб. см води.

На 10 куб. см розчину витрачено 16,58 куб. см KMnO_4 .

Титрувати MnSO_4 треба за другим основним рівнянням розчином перманганату, що титр його визначено за оксалатною кислотою. Тим то

$$Q = \frac{M}{5} : \frac{M}{3} = 0,6$$

$$\text{Звідсіля } K_{\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = \frac{16,58 \cdot 0,10004 \cdot 0,6}{10} = 0,09954$$

$$C = \frac{100 \cdot 0,0995 \cdot 111,5}{2,7800 \cdot 4} = 99,80\%$$

Коли в розчині є залізо, визначення стає складніше. Якщо залізо дво-валентне, його оксидують HNO_3 і неутралізують зайвину кислоти їдким лугом. Розчин переливають у вимірчу колбу, осаджують залізо цинковим мулом як залізо III-гідроксид і розводнюють, додаючи води до риси. Щоб титрувати, розчин переціджують крізь сухе підило; відкинувши перші кілька куб. см, беруть з відцідку відміряну кількість і титрують, як указано вище.

2. Визначення мангану за Райніцером та Конратом ¹

За Райніцером та Конратом манган визначають за допомогою $KMnO_4$ в присутності натрій-ацетату; неутралізують мінеральну кислоту, що вив'язується не від цинкового мулу, а від натрій-ацетату. Оцтова кислота, що при цьому вив'язується, чимало знижує свою дисоціацію підо впливом зайвини натрій-ацетату. Але нікчемна кількість водневих йонів, що залишаються, допомагає кількісному процесові (цебто кількісному переходові двовалентного мангану в чотиривалентний).

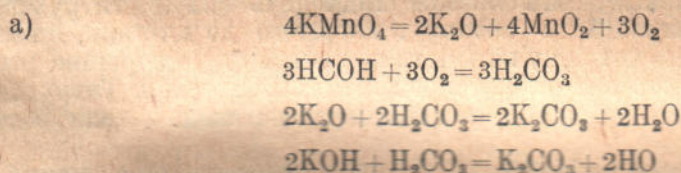
Техніка визначення така: В ерленмаєрівську колбу місткістю 500 куб. см наливають 10 куб. см досліджуваного розчину (прим., 0,1 розчину манган-хлориду чи манган-сульфату), потім 2 г натрій-ацетату на кожні гадані 10 куб. см перманганату, розводнюють до 300—400 куб. см (краще гарячою водою), нагрівають, поки закипить, титрують перманганатом.

Осад, взагалі кажучи, добре осідає. Ще краще (як кристалічний) осад випадає в присутності калій-флюориду (в кислому, мінерально-кислотному розчині флюориди шкодять).

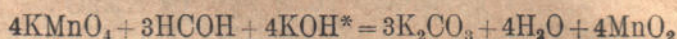
Особливо можна рекомендувати додавати до розчину калій-флюориду, коли титрують манган у присутності заліза. У цьому випадку залізо осідає наче пісок.

3. Визначення: а) муравиного альдегіду і б) муравиної кислоти

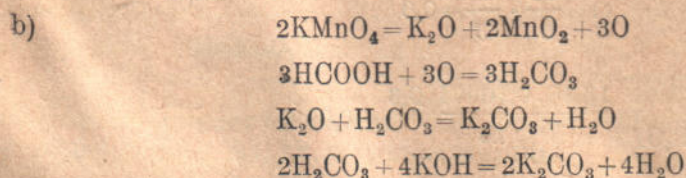
Щоб визначити муравиний альдегід і муравину кислоту, треба, щоб у розчині була зайвина лугу.



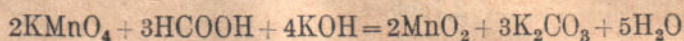
Сумарне рівняння:



$$\text{Звідсіля } E_{HCOH} = \frac{M}{4}$$



Сумарне рівняння:



$$\text{Звідсіля } E_{HCOOH} = \frac{M}{2}$$

Техніка визначення. Відміряну кількість муравиного альдегіду або кислоти обробляють содою до лужної реакції; зайвина соди не пере-

¹ В. Reinitzer u. P. Conrath, Zeit. f. anal. Ch., 68 (1926), 129.

* На практиці звичайно беруть Na_2CO_3 .

шкоджає титрувати. Потім титрують перманганатом доти, доки течиво над осадом не забарвиться на рожеве. Хоч реакція оксидації відбувається добре вже на холоді, проте розчин титрують нагрітим: коли нагрівати, осад краще осідає й тоді постає змога точніше підмітити момент забарвлення течива, що над осадом.

Обчислення провадять так само, як це вказано для визначення дво-валентного мангану.

ДОДАТКИ

1. Визначення оксидності води за Кубелем¹

Під оксидністю води треба розуміти число грамів кисню, потрібного на те, щоб оксидувати органічні речовини, розчинені в 100 літрах води.

Оксидацію тут треба розуміти в певно заданих умовах, а саме: коли кип'ятити протягом 10 хвилин підкислену сульфатною кислотою воду із зайвиною перманганату.

Техніка визначення. Насамперед виготовляють 0,01N розчин оксалатної кислоти, а за нею визначають 0,01N розчин $KMnO_4$. Бажано, щоб сучинники нормальности обох розчинів по можливості були однакові.

Потім у конічну колбу місткістю 300 куб. см наливають 100 куб. см досліджуваної води, 5 куб. см розведеної сульфатної кислоти (1:3), 10 куб. см 0,01N розчину $KMnO_4$. Забарвлене течиво нагрівають, поки не закипить, і тоді кип'ятять 10 хвилин. Після цього додають 10 куб. см розчину оксалатної кислоти й титрують течиво, що знебарвилосся, розчином $KMnO_4$, поки не з'явиться рожева барва.

Можна було б забарвлене течиво титрувати розчином оксалатної кислоти до знебарвлення, але цього уникають, бо перехід від рожевої барви до безбарви важко підмічати. Тим то воліють знебарвити течиво зайвиною оксалатної кислоти, а лишок цієї кислоти титрують розчином $KMnO_4$ до рожевого забарвлення. Якщо сучинник нормальности для $KMnO_4$ далеко більший від сучинника нормальности для оксалатної кислоти, то, коли додати 10 куб. см оксалатної кислоти, знебарвлення не буде. Зайвину розчину $KMnO_4$, потрібну на те, щоб забарвити воду під кінець титрування, треба облічити, зробивши сліпу спробу.

*Приклад*². Попереду встановлено, що на 10 куб. см розчину оксалатної кислоти ($K=0,01N$) витрачено 9,9 куб. см розчину $KMnO_4$.

$$\text{Звідсіля } K_{KMnO_4} = \frac{10,0,01}{9,9} = 0,010101$$

До 100 куб. см досліджуваної води додано 15 куб. см розчину $KMnO_4$, а покип'ятивши 10 хвилин, долито 10 куб. см розчину оксалатної кислоти й на титрування лишку її витрачено 4,4 куб. см $KMnO_4$. Отже, всього витрачено розчину перманганату 19,4 куб. см.

На підставі здобутих даних знаходимо сучинника нормальности розчинених у воді органічних речовин:

$$K = \frac{19,4 \cdot 0,010101 - 10 \cdot 0,01}{100} = 0,00096$$

¹ Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wasser, 1895 p., 225 стор.

² Дані для обчислення взято з вищезитованої книги Tiemann-Gärtner'a, але самі обчислення зроблено за прийнятою в цій книзі метою.

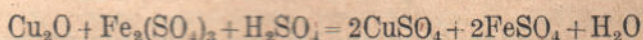
У згоді з формулою $T = KN$ знаходимо титр за киснем: $T = 0,00096 \cdot 0,008 = 0,00000768$. Отже, на оксидацію органічних речовин, розчинених у 100 000 куб. см чи 100 літрах води, треба витратити 0,768 г кисню.

Можна попередити визначити титри робітних розчинів за киснем, а потім провадити обчислення. Очевидно, що $T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{O}} = 0,008 \cdot 0,01 = 0,00008$; $T_{\text{KMnO}_4/\text{O}} = 0,008 \cdot 0,010101 = 0,0000808$. Отже, на оксидацію 100 куб. см води треба буде 19,40 · 0,000080808 = 10 · 0,00008 = 0,000768 г, а на оксидацію 100 літрів — 0,768 г кисню.

Щоб була точніша й певніша робота, найдоцільніше, визначаючи окисність води, брати по 25 куб. см розчинів перманганату та оксалатної кислоти.

2. Визначення глюкози за Бертраном¹

Методу засновано на рівнянні:



Порядок операції такий: беруть 20 куб. см Ф. I*, 20 куб. см Ф. II**, 40 куб. см води і нагрівають, поки закипить, потім сюди ж таки доливають 20 куб. см досліджуваного розчину глюкози (розчин глюкози має бути не міцніший за 10/100-ий) і кип'ятять точно 3 хв.; дають устоятися осадові одновалентної міді, що виділяється, і декантують течиво над осадом; далі осад, не переносячи на щидло, розчиняють у насиченому та підкисленому (на 1 літр насиченого розчину галуни доливають 50 куб. см H_2SO_4 питомої ваги 1,84) розчині амоній-залізового галуни (звичайно досить буває 15—20 куб. см галуни) і потім титрують двовалентне залізо, що утворилося, розчином перманганату. Якщо перманганат виготовлено розчиненням 4,98 г KMnO_4 в літрі води, то 1 куб. см. такого розчину є еквівалентний 10 мг металічної міді.

Далі за Бертрановими та Алліновими таблицями можна перечислити металічну мідь на глюкозу.

Нижче подано частину Аллінової таблиці, щоб визначити глюкозу за даними манганометричної та йодометричної методи.

Міді в мг	Глюкози в мг	Міді в мг	Глюкози в мг
10	6,1	85	43,4
15	8,6	90	45,9
20	11,0	95	48,4
25	13,5	100	50,9
30	16,0	105	53,5
35	18,5	110	56,0
40	20,9	115	58,6
45	23,4	120	61,1
50	25,9	125	63,7
55	28,4	130	66,2
60	30,8	135	68,8
65	33,3	140	71,3
70	35,8	145	73,9
75	38,3	150	76,5
80	40,8	155	79,1

Приклад. Взято 0,3839 г глюкози і розчинено в 100 куб. см. З цього розчину для аналізу взято 20 куб. см. На титрування двовалентного заліза витрачено 15,00 куб. см KMnO_4 (4,98 г в 1 літрі води), а це відповідає 150 мг металічної міді. За таблицею проти 150 мг знаходимо 76,5 мг глюкози. Помноживши 76,5 на 5, матимемо 382,5 г глюкози.

Взято глюкози 0,3839
Знайдено „ 0,3825
Різниця 0,0014
На відс. 0,36%

¹ Bertran, Bul. (4)35 (1906). Див. С. Т. Орловський „Количественное определение глюкозы“.

* 40 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 літрі води.

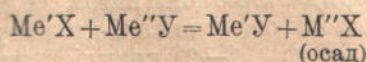
** 200 г сеньетової соли та 150 „ NaOH } в 1 літрі води.

Метода осаджування

§ 49. Загальні відомості

Метода осаджування обіймає в собі різноманітні об'ємноаналітичні визначення, оснований на властивості елементів давати нерозчинні сполуки.

Усі реакції, що лежать в основі методи осаджування, можна об'єднати одним загальним рівнянням:



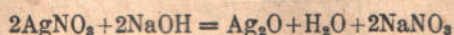
Осади, що при цьому випадають, мають бути практично зовсім нерозчинні, а це чимало зменшує число реакцій, що їх вивчає метода осаджування. Галогенні сполуки срібла характеризуються великою нерозчинністю, тим то зміст методи осаджування найголовніше становить визначення Ag і аніонів, що дають з ним нерозчинні сполуки: хлору, бромю тощо. Щоб визначити їх, треба мати титрований розчин AgNO_3 ; щоб визначити срібло, беруть титрований розчин AmCNS (Фольгардів спосіб) або NaCl (Морів спосіб). Якщо уважно стежити за розчином, то в процесі титрування можна підмітити момент, коли перестає утворюватися осад, або момент, коли він починає з'являтися. Цей момент залежить від цілковитого зужиткування одного з компонентів, тим то може бути за ознаку кінця титрування. Визначаючи в таких умовах, очевидно, не треба брати індикатора. Проте, практично дуже важко точно підмітити момент, коли перестає утворюватися або з'являється осад у каламутному течиві, і на це треба витратити певний час; тим то постала потреба брати індикатори й у методі осаджування. Характерне забарвлення, що збігається з моментом зужиткування одного з компонентів, дає змогу швидко й точно визначити кінець титрування. Тим то всі способи, що ними можна здійснити методу осаджування, можна розбити на дві групи: способи індикаторні й безіндикаторні.

Індикаторні способи. За їхніх представників можуть бути способи Мора й Фольгарда.

а) Морів спосіб характеризує точно нейтральне середовище¹. За індикатора беруть калій-хромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, як гідроксиль, у даному разі не можна брати). За Моровим способом завжди титрують від NaCl до AgNO_3 ; до відміряного об'єму розчину NaCl , де є калій-хромат, додають розчину AgNO_3 , коли не з'явиться червоне забарвлення, що не зникає, коли струшувати розчин. Морів спосіб непридатний, коли в розчині є речовини, що забарвлюють його в якийсь колір, або дають осад, взаємовпливаючи з хромат-іоном (Pb , Ba тощо). Крім того, зміна барви індикатора при Моровому способі не дуже чутлива. Через усе це Морів спосіб не дуже поширений.

б) Фольгардів спосіб. Його характеризує кисле (нітратне) середовище. За індикатора беруть залізний галун.

¹ У лужному середовищі не можна титрувати за Моровим способом, бо AgNO_3 реагує з лугом за рівнянням:



Кислого середовища також не можна допускати, бо осад Ag_2CrO_4 в кислотах розчиняється, а він дає характеристичну ознаку того, що титрування кінчилося.

За Фольгардовим способом титрують завжди від AgNO_3 до AmCNS . До відміряного об'єму розчину AgNO_3 , додавши залізового галууну, доливають розчину AmCNS , поки не з'явиться стійка рожева барва. Фольгардів спосіб придатний тільки тоді, коли в розчині є живосріблові солі, що дають з родан-йоном нерозчинний живосрібловий роданід і коли є оксидатори, що оксидують родан-йон.

Докладний опис окремих способів буде дано нижче.

§ 50. Індикатори

Якщо титрувати хлориди сріблонітратом за Мором, то за індикатора править насичений на холоді розчин калій-хромату.

На кожну титрацію беруть 1—2 краплі розчину на 25 куб. см хлориду. За індикатора беруть тут калій-хромат, бо він має властивість, взаємовпливаючи з срібловою сіллю, давати осад червоного кольору. В міру того, як додавати до розчину хлориду розчину AgNO_3 , на тому місці, де з'являються його краплі, утворюється червоний осад Ag_2CrO_4 ; він зникає, коли струшувати розчин. Це можна пояснити тим, що наявний у розчині хлорид реагує з Ag_2CrO_4 і через те постає нерозчинніший осад AgCl білого кольору:



Після того, як увесь хлор-йон перейде в осад, зайвина AgNO_3 дає осад Ag_2CrO_4 червоного кольору й цей колір не зникає навіть коли струшувати розчин. У цей момент можна вважати, що титрування кінчилося. Отже, коли з'являється червоне забарвлення наприкінці титрування, то це залежить від різниці в розчинності осадів Ag_2CrO_4 і AgCl , і тоді індикатор не може бути дуже чутливий. Поза тим барва Ag_2CrO_4 не така інтенсивна, щоб невеликі його кількості могли надавати течиву ясного, виразного червонуватого кольору. За таких умов зайвина сріблової соли, потрібна, щоб здобути досить Ag_2CrO_4 , становить досить помітну величину, що надто збільшується, якщо мало хлориду, а об'єм розчину великий. Тим то, титруючи за Моровим способом, треба робити сліпу спробу й покази її брати на увагу, прочитуючи покази бюрети.

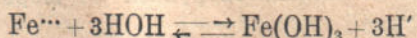
Титруючи за Фольгардовим способом, за індикатора беруть насичений на холоді розчин залізового галууну. Розчиняється залізвий галун далеко швидше, якщо кристали його попередю потовкти на дрібний порошок.

За діяльного чинника в галууні править йон тривалентного заліза, що з родан-йоном дає залізо III-тіоціанат і має інтенсивний червоний колір. Завдяки цьому залізвий галун належить до найчутливіших індикаторів. В міру того, як додавати розчину тіоціанату до розчину сріблової соли, утворюється осад AgCNS білого кольору. Після того, як усі йони срібла перейдуть в осад, найменша зайвина тіоціанату надає розчинові червоного забарвлення. Це забарвлення стає за ознаку кінця титрування.

Насичений водний розчин галууну забарвлений у жовто-бурий колір, що залежить від гідролізу соли тривалентного заліза:



або



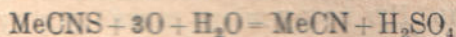
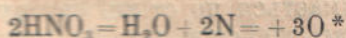
Залізо III-гідроксид, що утворюється при гідролізі, надає розчинові того бурого кольору, що характеризує насичений розчин галууну. З рів-

няння гідролізи, проте, видно, що, додаючи досить вільної кислоти, можна набагато затримати гідролізу й спричинити утворення нормальної соли, злегка забарвленої в жовтий колір.

Зменшувати гідролізу й тим самим усувати буру барву, додаючи вільної кислоти, конче треба, бо бурий колір галуноу міг би маскувати червону барву, що постає наприкінці титрування.

Щоб зменшити гідролізу, до розчину галуноу додають концентрованої HNO_3 (питомої ваги 1,4) доти, доки не дістанемо максимуму знебарвлення¹. Крім того, HNO_3 знебарвлює галун, вона ще добре впливає на наслідки титрування, бо руйнує подвійну сполуку $\text{AgCNS} \cdot \text{MeCNS}$. На утворення цієї соли витрачають тіоціанат, а його індикатор не виявляє, тим то, титруючи, треба дуже багато витратити його.

Проте, брати дуже багато HNO_3 не слід, бо при великих концентраціях HNO_3 вже при звичайній температурі може оксидувати родан-йон, переводячи його S в H_2SO_4 :



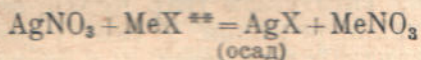
Нижчі азотові оксиди, що забарвлюють HNO_3 на бурий колір², оксидують тіоціанат при звичайній температурі. Тим то, титруючи тіоціанат, конче треба попередю, прокип'ятивши розчин, видалити азотові оксиди, а щоб знищити буру барву галуноу, треба брати безбарвну HNO_3 й додавати її тільки доти, поки не буде дійдено максимуму знебарвлення галуноу.

ОБ'ЄМНОАНАЛІТИЧНІ ВИЗНАЧЕННЯ

§ 51. Визначення титру робітних розчинів

1. Визначення титру AgNO_3

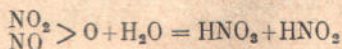
Сріблонітрат реагує за таким загальним рівнянням:



¹ Досвід показує, що для того, щоб підкислювати, можна брати й H_2SO_4 . Але при великих концентраціях AgNO_3 сульфатна кислота непридатна, бо утворюється важкорозчинний сріблосульфат, що випадає в осад. Децинормальні розчини можна титрувати з H_2SO_4 .

* Чи можна залізовий вітріоль (або Морову сіль), додавши досить міцної нітратної кислоти, брати за індикатора (прим., через те, що нема галуноу)? Розуміється, більша чи менша частина соли двовалентного заліза перейде в сіль тривалентного заліза, що дасть червону барву в реакції з AmCNS . Але не треба забувати, що HNO_3 редукується, згідно з рівнянням, вив'язує NO , що під впливом кисню з повітря перетворюється на азот IV-оксид. Тим то продукт оброблення залізового вітріолю концентрованою нітратною кислотою не можна брати за індикатора, не видаливши попереднім кип'ятінням азотових оксидів.

² Червонобура барва HNO_3 залежить від N_2O_4 , що є в ній. Якщо хоч трохи розводнити HNO_3 , то барва зникає, бо взаємовпливає з водою за рівнянням:



Нітратна кислота, як нестійка, енергійно оксидує навіть у звичайній температурі. Якщо нема забарвлення, то це ще не є гарантія, що в HNO_3 нема HNO_2 . Тим то HNO_3 конче треба випробувати на те, чи є HNO_2 (йодокрохмальна реакція, знебарвлення перманганату).

** X тут галоген.

$$\text{Звідсіля } E_{\text{AgNO}_3} = \frac{M}{1}$$

Визначати титр AgNO_3 найкраще ваговим способом.

Для цього відважують його на терезах середньої чутливості стільки, скільки треба, щоб виготувати приблизно децинормальний розчин. Визначають титр ваговим способом так. У скляночку місткістю 100 куб. см, добре очищену концентрованою сірчаною кислотою та оброблену паром, наливають 25 куб см розчину AgNO_3 . Потім розчин нагрівають доти, доки почне закипати, й доливають розведеної HCl , поки цілком осяде сріблова сіль. Після того, як AgCl осяде й течиво над ним стане цілком прозоре, осад переціджують крізь Gooch'ів бритваль, промивають, щоб цілком видалити HCl , сушать спочатку при 100° , потім при 130° до незмінної ваги.

Якщо нагрівати розчин сріблонітрату, поки почне він закипати, горішні стінки скляночки дуже перегріваються. Тим то пливчастий осад AgCl , що звичайно піднімається по стінці вгору, через швидко випаровування вологи, прилипає до стінки так щільно, що його важко потім перекласти в бритваль. Цю незручність можна усунути, якщо, нагрівши, перед тим як почне осідати, внутрішні стінки скляночки над розчином обмити тонким струменем холодної дистильованої води. Промивають осад гарячою водою, підкисленою нітратною кислотою.

У точній роботі конче треба зробити два рівнобіжні визначення.

Приклад. Взято на осадження 25 куб. см AgNO_3 ; вага осаду $\text{AgCl} = 0,3553$ г.

Обчислити можна за загальною формулою, як це вказувалося на випадок визначення титру HCl (стор. 108). Якщо уявити собі сріблхлорид, що він розчинний у воді й править за вихідну 100% речовину відносно AgNO_3 , то, розділивши вагу сріблхлориду, 0,3553, на його децинормальний титр, 0,014338, матимемо об'єм децинормального розчину AgCl :

$$\text{ного розчину } \text{AgCl}: \frac{0,3553}{0,014338} = 24,78$$

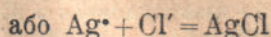
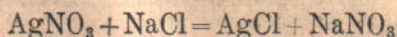
$$\text{Звідсіля } 24,78 \cdot 0,1 = 25 \cdot K_{\text{AgNO}_3}$$

$$\text{Отже } K_{\text{AgNO}_3} = \frac{24,78 \cdot 0,1}{25} = 0,09912$$

Можна, розуміється, виготувати титр AgNO_3 , беручи сріблонітрат або металеве срібло¹ за вихідні речовини. У такому разі досить взяти теоретично обчислену відсіпку й розчинити її в відповідному об'ємі води. Проте спостереження показують, що сріблонітрат або металеве срібло, що трапляються в лабораторній практиці, дуже рідко задовольняють вимоги, що їх ставимо до вихідних речовин, тим то, беручи їх, треба попередньо визначити їхній відсоток у препараті.

2. Визначення титру NaCl за Мором

Натрій-хлорид реагує з AgNO_3 за рівнянням:



¹ Металеве срібло попередньо очищають зверху, відважують на точних терезах 10,793 г на літр і розчиняють в HNO_3 . Розводнюють розчин тільки тоді, коли всі азотові оксиди випаруються. Випарувати насухо не слід, бо AgNO_3 може розкластися.

$$\text{Звідсіля } E_{\text{NaCl}} = \frac{M}{1}$$

Титр NaCl визначають на підставі титрованого розчину AgNO₃. До 25 куб. см розчину NaCl додають 1—2 краплі насиченого розчину K₂CrO₄ і титрують сріблонітратом доти, доки не з'явиться стійка червона барва, що не зникає, коли струшувати розчин.

Припустимо, що на 25 куб. см NaCl витрачено 25,20 куб. см AgNO₃. На підставі сліпої спроби встановлено, що на те, щоб мати червону барву, треба витратити 3 краплі, цебто 0,03 × 3 = 0,09 куб. см, якщо об'єм краплі дорівнює 0,03 куб. см.

Тоді на реакцію з NaCl треба витратити

$$25,20 - 0,09 = 25,11 \text{ куб. см AgNO}_3$$

$$\text{Звідсіля } K_{\text{NaCl}} = \frac{25,11 \cdot 0,09912}{25} = 0,90956$$

Можна виготовити титр NaCl, виходячи з теоретично обчисленої відсіпки. Для цього сіль, щоб очистити, кілька разів перекристалізують, сушать і прожарюють у платиновому бривалі до злегка червоного жару. Проте, маючи титрований розчин AgNO₃, далеко швидше можна визначити титр NaCl описаним вище способом, бо тоді не треба так ретельно очищати NaCl.

Дехто радить визначати титр AgNO₃ за Мором, беручи NaCl за вихідну речовину. Проте, ця метода не досить точна, тим то краще визначати титр AgNO₃ ваговим способом.

3. Визначення титру AgNO₃ за Мором у кислому середовищі

До 20 куб. см. приблизно децинормального розчину хлоридної кислоти, визначеної за бораксом, додають 1—2 краплі фенолфталеїну, потім додають шось із 2,5 куб. см нормального розчину NaOH спочатку швидко, а далі краплями, поки фенолфталеїн почервоніє. Тепер знебарвлюють фенолфталеїн кількома краплями приблизно децинормального розчину оцтової кислоти. Зайвина оцтової кислоти при цьому буває така невелика, що вона практично не впливає на розчинність Ag₂CrO₄.

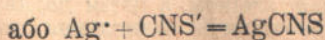
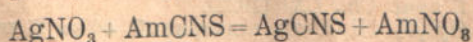
Великої зайвини NaOH, неутралізуючи її хлоридною кислотою, треба уникати, тому що згодом, коли додають оцтової кислоти, утворюється занадто багато натрій-ацетату. Кінець-кінцем може випасти срібло-ацетат.

Знеутралізувавши NaOH оцтовою кислотою, додають краплю насиченого розчину K₂CrO₄ і титрують розчином срібло нітрату, поки почервоніє.

Щоб протитрувати за описаною метою, треба мати запасні розчини: одонормальний розчин NaOH та децинормальний розчин оцтової кислоти. Розчини ці готують досить наближені,— користуючись із технічних терезів, щоб відважувати, та з циліндра, щоб виміряти об'єм.

4. Визначення титру AmCNS за Фольгардом

Амоній-тіоціанат реагує з AgNO₃ за рівнянням:



$$\text{Звідсіля } E_{\text{AmCNS}} = \frac{M}{1}$$

Титр AmCNS визначають на підставі титрованого розчину AgNO₃. До 25 куб. см розчину AgNO₃ додають 1—2 куб. см галуни й титрують амоній-тіоціанатом, поки не з'явиться рожеве забарвлення. Сріблонітрат доливають не дуже швидко, краплями й енергійно струшуючи розчин. Якщо швидко титрувати, то трохи більше треба витратити AmCNS, можливо через те, що AgCNS в момент осаджування захоплює частину AmCNS.

5. Визначення титру KCNS за бораксом¹

У чашу місткістю 100 куб. см наливають 25 куб. см розчину KCNS, додають 2 г оксалатної кислоти і далі роблять точнісінько так само, як зазначено на стор. 103, де визначувано титр HCl за NaCl.

По скінченні всієї операції утворюється K₂CO₃, що його титрують хлоридною кислотою, визначеною за бораксом.

6. Визначення титру KCNS за живе срібло II-оксидом

Визначати титр калій-тіоціанату за живе срібло II-оксидом запропонував Фольгард² і розробили Рупп та Краве³.

Відважують щось із 0,3 г живе срібло II-оксиду і розчиняють в 1—1,5 куб. см концентрованої нітратної кислоти (1,4), що не має в собі нітритної кислоти. Розчинивши, додають щось із 25 куб. см води, потім 1—2 куб. см залізового галуни і титрують децинормальним розчином KCNS (або AmCNS), поки з'явиться легка рожева барва.

Спочатку утворюється дуже мало дисоційований живе срібло II-тіоціанат, що не забарвлює галуни. А як усе живе срібло відтитровано, то найменша зайвина CNS-йона дає з Fe⁺⁺⁺-йonom Fe(CNS)₃, що забарвлює розчин на рожеве (або на червоне, залежно від кількості). За Кольтгофом та Берком⁴ бажано, щоб температура розчину не перебільшувала 15°, бо поруч із підвищенням температури чимало підвищується розчинність живе срібло II-оксиду.

7. Визначення титру AgNO₃ та AmCNS за Na₂C₂O₄*

Насамперед готують приблизно децинормальні розчини AgNO₃ і AmCNS і визначають відношення між ними, титруючи за Фольгардовим способом.

Після цього готують децинормальний розчин натрій-оксалату⁵, як вихідної речовини.

До 25,00 куб. см розчину Na₂C₂O₄ доливають 50,00 куб. см розчину AgNO₃. Осад Ag₂C₂O₄ відціджують, промивають, додають до відцідку залізового галуни й титрують амоній-тіоціанатом.

Обчислення провадять так само, як це вказано для визначення титру NaOH і HCl за Am₂SO₄**.

¹ Н. А. Тананасв і Н. А. Лазаркевич, „У. Х. Ж.“, 1930.

² J. Volhard, Lieb. Anal., 190 (1887), 57.

³ E. Rupp u. Krauss, Ber. 35 (1902), 2015; E. Rupp, Chem. Zeit., 32 (1908), 1077.

⁴ Kolthoff u. v. Berk, Zeit. f. anal. Ch., 71 (1927).

* Rosenthaler, Zeit. f. anal. Ch., LXI (1922).

⁵ Якщо виходити з H₂C₂O₄·2H₂O, то відміряний об'єм її попередку треба неутралізувати їдким лугом з фенольфталейном, а потім доливати розчин AgNO₃.

** Див. параграф про об'ємноалітичні обчислення (стор. 42—43).

Розенталер подає, що визначення титру AgNO_3 за $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ дає добрі наслідки.

У відповідних місцях цієї книги вказувалося на те, що $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ може бути також за вихідну речовину в методі насичення, йодометрії та манганометрії. Отже, ми приходимо до поняття про однність вихідних речовин.

А втім треба зауважити, що $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ може бути за прекрасну вихідну речовину тільки для визначення титру KMnO_4 . Визначити титри робітних розчинів решти метод швидше й точніше можна за іншими вихідними речовинами.

§ 52. Перехід від методи насичення до методи осаджування

Маючи під рукою титровану HCl , визначену за бораксом, можна визначити титр AgNO_3 і таким чином перейти до методи осаджування.

Суть визначення полягає в тому, що взяту кількість пересичують певною зайвиною AgNO_3 ; лишок його відтитровують амоній-тіоціанатом за Фольгардом.

Приклад. Взято 25 куб. см HCl , 50 куб. см AgNO_3 , на титрування лишку витрачено 24,55 куб. см AmCNS . З окремої спроби знати, що на 25 куб. см AgNO_3 треба витратити 24,85 куб. см AmCNS . Припустімо, що $K_{\text{AgNO}_3} = a$; тоді $K_{\text{AmCNS}} = \frac{25,00 \cdot a}{24,85} = 1,006a$.

На цій підставі можна написати: $25,00 \cdot 0,10037^* = (50 - 24,55 \cdot 1,006) \cdot a = (25,30) \cdot a$. Звідсіля $a = 0,09917$; отже, $K_{\text{AgNO}_3} = 0,09917$; $K_{\text{AmCNS}} = 1,006 \cdot a = 0,099765$.

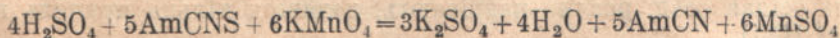
Якщо маємо титрований розчин AgNO_3 , можна, навпаки, визначити титр HCl . Суть визначення від цього, розуміється, не зміниться.

§ 53. Перехід від методи осаджування до йодометрії

Із способу йодометричного визначення розчинних роданідів можна скористати, щоб перейти від методи осаджування до йодометрії. Маючи титровані розчини тіосульфату та йоду, можна визначити титр AgNO_3 за Фольгардом. Технічно визначення титру нічим не відрізняється від йодометричного визначення розчинних роданідів (див. стор. 203).

§ 54. Перехід від методи осаджування до перманганометрії

Щоб перейти до перманганометрії, можна скористатися з реакції:



Визначивши титр AmCNS за способом, докладно описаним на визначення розчинних роданідів за допомогою KMnO_4 (стор. 202), визначають титр AgNO_3 за Фольгардом, виходячи з титрованого розчину AmCNS .

§ 55. Розв'язання завдань. Індикаторні способи

Безпосереднє титрування

1. Визначення розчинних сріблових солей

Обчислювати відсіпку та готувати розчин певного об'єму треба за загальним правилом,

* Див. стор. 42.

Техніка визначення нічим не різниться від визначення титру за Мором або Фольгардом.

2. Визначення срібла в стопі за Фольгардом

Як приклад, розберемо визначення срібла в монеті.

Добре вичищену монету заливають у скляночці невеликою кількістю води й обробляють концентрованою HNO_3 ; нагріваючи, треба кислоту цю додавати поволі, щоб реакція відбувалася енергійно, але не бурхливо. Поки монета розчиняється, треба скляночку покрити годинниковим скельцем, а коли вона розчиниться, скельце змивають дистильованою водою й нагрівають майже до кипіння й доти, поки не перестануть вив'язуватися азотові оксиди, цебто поки простір над розчином не перестане забарвлюватися в жовтобурий колір¹. Вологий лишок розчиняють у колбі такої місткості², щоб вийшов бодай приблизно децинормальний розчин AgNO_3 . Здобутий розчин AgNO_3 забарвлений на синє; ця барва властива мідевим солям³. Тим то титрувати треба додавши забарвленого свідка. Беруть розчин мідєвої соли такої концентрації, щоб колір її наближався до кольору забарвленого розчину AgNO_3 . Якщо треба, додають HNO_3 . До 25 куб. см такого розчину додають стільки ж води⁴, потрібну кількість індикатора й стільки крапель AmCNS , щоб мати характеристичну зміну барви розчину. Характер забарвлення залежить від багатьох причин, тим то кожний, хто працює, визначає характеристичну барву, що до неї треба доводити титрування, по-своєму, відповідно до властивостей свого зору. Важно тільки, щоб титрування розчину монети доводити до характеристичної барви сліпої спроби. Число крапель, потрібне, щоб здобути цю характеристичну барву, треба відняти від цілого об'єму витраченого AmCNS . Виходячи з витраченого об'єму AmCNS , обчислюють, скільки відсотків срібла є в стопі.

Правило зайвин

1. З одної зайвини. Визначення хлоридів за Фольгардом. За Фольгардовим способом треба оперувати з двома розчинами: AgNO_3 і AmCNS .

Якщо дано розчин хлориду, то його пересичують зайвиною AgNO_3 , а лишок AgNO_3 уже титрують амоній-тіоціанатом.

До 25 куб. см приблизно децинормального розчину хлориду доливають 50 куб. см розчину AgNO_3 . Осад AgCl відціджують крізь маленьке цидило, добре промивають і визначають у відцідку зайвину AgNO_3 . Щоб швидше осідав осад, розчин нагрівають, додавши кілька крапель концентрованої HNO_3 .

Зайвину AgNO_3 титрують тільки попередку видаливши осад AgCl . Якщо цього не зробити, то тоді дуже багато треба витратити AmCNS . Це залежить від того, що червоний залізо-III-тіоціанат, що утворюється наприкінці титрування, входить в обмінний розклад з AgCl , даючи нерозчинний сріблотіоціанат.



¹ Якщо випарити насухо, AgNO_3 може розкластися.

² Для приблизного обчислення можна припустити, що в монеті є срібла 50%.

³ Вважають, що сріблові стопи не можна визначати, якщо вони мають понад 70% міді.

⁴ Це роблять для того, щоб розвести розчин до об'єму, що виходить наприкінці титрування, бо гадають, що на 25 куб. см. розчину монети треба витратити також близько 25 куб. см.

Червона барва зникає, бо залізо III-хлорид, що утворюється, в кислому й розведеному розчині безбарвний. Через це саме кінець титрування настає з чималим запізненням.

Обчислення. Взято 25 куб. см розчину KCl і 50 куб. см AgNO₃.

На титрування лишку AgNO₃ витрачено 24,85 куб. см AmCNS.

Відсишку KCl взято точно, щоб виготувати 100 куб. см 0,1N розчину.

$$K_{\text{AgNO}_3} = 0,09917; K_{\text{AmCNS}} = 0,099765$$

$$K_{\text{KCl}} = \frac{50,00 \cdot 0,09917 - 24,85 \cdot 0,099765}{25} = 0,09918$$

$$C_n = 100 \cdot 0,09918 \cdot 10 = 99,18\%$$

Так само визначають ціаніди, броміди, йодиди й роданіди (тіоціанати).

Осади AgBr і AgCl менше розчинні за AgCNS. Тим то їх не видаляють перед тим, як титрують лишок AgNO₃. Але, титруючи ціаніди, треба відпіджувати осад сріблоціаніду, бо він також входить в обмінний розклад з роданідом. Визначаючи йодиди, індикатора додають тільки, коли йодид зовсім розкладеться від зайвини AgNO₃, бо сіль тривалентного заліза вив'язує йод з розчинного йодиду.

Так само визначають луги й карбонати алькалійних металів. Відміряний об'єм їх пересичують зайвиною титрованого розчину AgNO₃; осад відпіджують, а зайвину AgNO₃ у відпідку визначають за Фольгардом.

2. З подвійної зайвини. Розчинні солі¹ Ba, Sr, Ca, Zn, Mn, Cd дають важкорозчинні осади, коли впливати на них розчинами Na₂CO₃. Якщо титрований розчин соди взяти з зайвиною, а лишок обробити зайвиною розчину AgNO₃, постає змога визначати названі солі за методом осаджування з подвійної зайвини.

3. З потрійної зайвини. Цим способом можна визначати сульфати. Суть визначення полягає в тому, що відміряний об'єм розчину сульфату обробляють послідовно титрованими розчинами Ba(NO₃)₂^{*}, Na₂CO₃ і AgNO₃ і кожного з цих компонентів беруть із зайвиною проти попереднього.

Визначення сульфатів з потрійної зайвини не має практичного інтересу, бо існують інші, швидші й точніші способи.

Правило заміщення

1. Визначення K₂SO₄ за Вайтом²

Відміряний об'єм розчину K₂SO₄ у скляночці нагрівають, поки закипить, і поволі осаджують півторачною зайвиною гарячого тривідсоткового розчину BaCl. Осад BaSO₄ відпіджують і промивають. Відпідок з промивними водами збирають у порцелянову або платинову чашку. Зайвину BaCl₂ осаджують зайвиною Am₂CO₃. Після цього те, що в чашці, випарюють на водяному огрівнику насухо. Сухий лишок злегка прожарюють, щоб видалити AmCl, що утворився, та зайвину Am₂CO₃. Лишок BaCO₃ обробляють гарячою водою, переціджують у конічну колбу і промивають BaCO₃ водою. KCl, що перейшов до відпідку, титрують за Мором.

¹* Тут із зрозумілих причин не можна брати хлоратів.

² White, „Centralbl.“, 1888 р., стор. 811. White'ів спосіб тут трохи змінено. Подробиці за хемізм визначення соли в параграфі про методу заміщення.

2. Визначення K_2SO_4 за Фреріксом¹

Відміряний об'єм розчину K_2SO_4 випарюють у порцеляновій або плятиновій чашці з півторачною зайвиною $AgNO_3$ насухо. Сухий лишок розтирають з 95% алькоголем, перекладають лишок, що не розчинився, на цидило й промивають алькоголем, щоб видалити $AgNO_3$. Сріблосульфат, що не розчинився, розчиняють у 10 куб. см HNO_3 і 100 куб. см води й титрують амоній-тіоціанатом за Фольгардом.

Спосіб оснований на нерозчинності Ag_2SO_4 і розчинності $AgNO$ в алькоголі.

§ 56. Безіндикаторні способи

1. Визначення срібла в стопі за Гей-Люссаком

Щоб визначити срібло за Гей-Люссаком, можна скористати з розчину монети, виготованого для визначення Ag за Фольгардом.

До розчину сріблової соли додають $NaCl$ доти, доки не перестане утворюватися осад.

Першу титрацію треба провадити цілими куб. см, щоб швидше й легше знайти межі, що між ними лежить кінцевий пункт титрування. Під час повторних реакцій виливають на самому початку майже весь об'єм розчину $NaCl$, потрібний, щоб осадити срібло, а решту додають краплями. Незручність методи та, що важко без індикатора точно підмітити кінець титрування.

Якщо нагрівати розчин, поки не почне він закипати, і енергійно мішати або збовтувати його, то швидше збирається до купи осад і течиво прояснюється; тоді ясніше можна бачити, як утворюється новий осад.

Напочатку осад випадає білими густими пластівцями, потім він стає менше помітний, а під кінець маленька каламуть, що постає, коли додавати $NaCl$, зливається з каламутним тлом розчину. Щоб легше підмітити утворення каламуті, останні краплі спускають по стінках скляночки. Якщо не постає найменшої каламуті в тому місці, де дотикаються обидва розчини, то це стає за ознаку того, що титрування скінчилося.

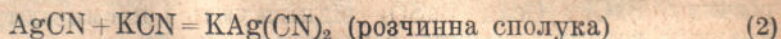
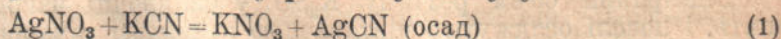
Беруть на увагу ту поділку бюрети, що була перед тим, як випустили останню краплю.

Щоб здобути правдиві наслідки за цим способом, треба завжди терпляче й уперто очікувати кінця явищ визначення.

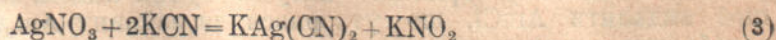
2. Визначення ціянідів за Лібіхом

До розчину ціяніду додають сріблової соли доти, доки в розчині не з'явиться осад, що не зникає, коли збовтувати його.

На самому таки початку осад $AgCN$, що постає, розчиняється в зайвині ціяніду, утворюючи комплексну розчинну сполуку.



Склавши праві й ліві частини рівнянь і скоротивши однакові члени, матимемо:

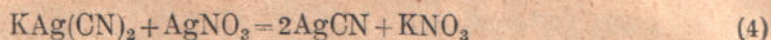


або $Ag^* + 2CN' = Ag(CN)'_2$

Після того, як увесь ціянід вийде на утворення комплексної сполуки, то, як додавати далі $AgNO_3$, почне випадати осад, що не зникає, коли

¹ Frerichs. Centralbl. 1903 p., I, 1045 стор. Див. параграф про методу заміщення.

збобтувати, бо зайвина AgNO_3 розкладає комплексну сполуку за рівнянням:



або $\text{Ag}(\text{CN})_2 + \text{Ag}^{\dots} = 2\text{AgCN}$

Тільки по процес починає відбуватися за рівнянням (4), цебто почне випадати осад, що не зникає, коли збобтувати розчин, то можна вважати, що титрування скінчилося. Отже, весь процес взаємовпливу між AgNO_3 і KCN відбувається за рівнянням (3).

Звідсіля $E_{\text{KCN}} = 2\text{M}$. Щоб титрувати, до 25 куб. см ціяніду додають краплями (4—5 крапель на секунду) AgNO_3 , енергійно збобтуючи доти, доки не з'явиться легенька каламуть, що не зникає, коли збобтувати. Каламуть утворюється коштом зайвини сріблової соли; її треба брати на увагу, визначаючи цілий об'єм витраченого AgNO_3 .

Якщо на визначення дано ціянідну кислоту, то її пересичують їдким лугом; зайвина його не перешкоджає титрувати.

Д О Д А Т К И

1. Визначення хлору в воді¹

Під цим підзаголовком треба розуміти визначення йона хлору, зв'язаного з тим чи тим катіоном (у природній воді здебільшого з йоном натрію). Визначення це є власне титрування за Моровим або Фольгардовим способом. Наслідки титрування визначають грамами хлору, що припадають на 100 г води.

Визначення за Моровим способом. Беруть 100 куб. см досліджуваної води, додають 1—2 краплі насиченого розчину K_2CrO_4 й титрують 0,1N розчином AgNO_3 до зміни барви індикатора.

Приклад. На 100 куб. см досліджуваної води витрачено 5,80 куб. см AgNO_3 ($K=0,1$).

$$K_{\text{Cl}} = \frac{5,8 \cdot 0,1}{100} = 0,0058; T_{\text{Cl}} = 0,03545 \cdot 0,0058 = 0,0002056$$

У 100 літрах: $0,0002056 \cdot 100\,000 = 20,56$ г

Визначення за Фольгардовим способом. Беруть 100 куб. см досліджуваної води, доливають до неї 10 куб. см розчину AgNO_3 , добре перемішують і чекають, коли більша частина осаду збереться в окремі пластівці. Після цього додають 2 куб. см насиченого й обробленого концентрованою нітратною кислотою розчину галуни й титрують лишок AgNO_3 розчином амоній-тіоціанату, поки індикатор не змінить своєї барви. Барва має бути стійка, коли розчин збобтувати, протягом кількох секунд. Дальше повільне звикання барви не брати на увагу, бо це є наслідок взаємовпливу забарвленого залізо III-тіоціанату із сріблхлоридом.



Приклад. До 100 куб. см досліджуваної води додано 10 куб. см розчину AgNO_3 ($K=0,1$); на зворотне титрування витрачено 6,70 куб. см розчину AmCNS ($K=0,1$).

¹ Tiemann, Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer. 1895, 143—146 стор.

$$K_{Cl} = \frac{10,00 \cdot 0,1 - 6,70 \cdot 0,1}{100} = 0,0033;$$

$$T_{Cl} = 0,03545 \cdot 0,0033 = 0,0001170$$

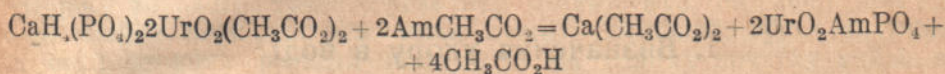
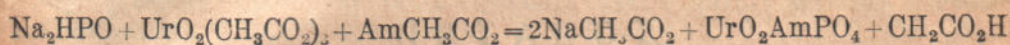
У 100 літрах: $0,0001170 \cdot 100\ 000 = 11,70$ г.

Коли титрувати за Моровим способом, то в наслідок взаємовпливу $AgNO_3$ з розчинними бікарбонатами осаджується не тільки сріблхлорид, а й карбонат. Тим то доцільно, перед тим як титрувати за Моровим способом, воду нагріти, поки закипить, щоб розкласти бікарбонати.

Навпаки, визначаючи за Фольгардом, дістаємо менше хлору в воді, бо треба багато витратити $AmCNS$. Тим то, визначаючи за Фольгардом, титрують до першої стійкої барви, нехтуючи дальше повільне зникання її.

2. Визначення фосфатної кислоти за Пінкусом

Визначення основане на рівняннях:



Пінкусів спосіб має чисто технічне значення, приміром, щоб визначати фосфатну кислоту в добриві. Цінність його полягає в тому, що ним можна визначати фосфат-іон, коли є в розчині йони кальцію.

Працюючи за Пінкусовим способом, треба мати на увазі ось що:

1. Визначення проходить добре тільки при температурі кипіння розчину.
2. Ураніл-амоній-фосфат нерозчинний в ацетатній кислоті, але розчинний у мінеральних кислотах. Тим то визначати треба з зайвиною амоній-ацетату.

3. За індикатора править жовта сіль, що дає з ураніл-йонем червонуватобуре забарвлення. Про кінець реакції дізнаються крапляною методою на порцеляновій платівці або смужці цидильного паперу, насоченого розчином жовтої соли.

4. Визначення дає добрі наслідки тільки коли дотримувати умов, знайдених емпірично.

5. Титр розчинів треба визначати через P_2O_5 , так, щоб 1 куб. см розчину відповідав 0,005 г P_2O_5 . Наслідки визначення треба позначати грамами P_2O_5 .

6. Визначати не можна, коли в розчині є алюмінійні та залізові солі, бо алюміній та залізо III-фосфати нерозчинні в ацетатній кислоті.

7. Щоб визначити фосфатні луги, титр ураніл-ацетату треба визначити за $NaAmHPO_4 \cdot 4H_2O$; щоб визначити фосфатну кислоту в кальцій-фосфаті, титр треба визначити за $Ca_3(PO_4)_2$. Якщо ця сіль не є вихідна речовина, то титр її визначають ваговим способом, переходячи через амоній-молібдат-фосфат.

Щоб визначати за Пінкусовим способом, треба виготовувати такі розчини:

1. Розчин $UO_2(CH_3CO_2)_2$. Розчиняють 35,5 г соли в воді, додавши 3,5 г концентрованої ацетатної кислоти, розводнюють до літра й чекають кілька днів. Якщо утвориться осад, його відщуджують.

2. Розчин $NaAmHPO_4 \cdot 4H_2O$. Відважують 14,72 г соли й розчиняють у літрі води. 1 куб. см такого розчину відповідає 0,005 г P_2O_5 .

3. Розчин $Ca_3(PO_4)_2$. Відважують 10,918 г кальцій-фосфату й розчиняють в якнайменшій кількості нітратної кислоти. Зайвину кислоти не-

втралізують амоніаком, поки не з'явиться каламуть; її розчиняють в ацетатній кислоті. Після цього розчин розводять до літра.

4. Розчин амоній-ацетату. Розчиняють 100 г соли, додають 100 куб. см 30% ацетатної кислоти й розводнюють до літра.

Визначення титру ураніл-ацетату. У колбу місткістю 100—150 куб. см наливають 25,00 куб. см розчину натри-амоній-фосфату або кальцій-фосфату, додають 10 куб. см розчину амоній-ацетату й доливають з бюрети розчину уранілу доти, доки крапля, взята з розчину, що його титрують, не дасть забарвлення з індикатором. Нагрівають до кипіння. Після цього розчин уже не дає забарвлення з індикатором. Знов додають розчину з бюрети, поки взята з розчину крапля не дасть з жовтою сіллю червоново-бурого забарвлення.

Припустімо, що на 25,00 куб. см розчину фосфату витрачено 24,00 куб. см розчину уранілу.

$$\text{Тоді } T_{\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2} = \frac{25 \cdot 0,005}{24} = 0,00521 \text{ г } \text{P}_2\text{O}_5$$

Визначення фосфатної кислоти в фосфатному лузі. Визначення проводять розчином уранілу з визначеним його титром за $\text{NaAmHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Відсіпку досліджуваного розчину розраховують так, щоб на розчин, що його титрують, витрачати приблизно однаковий об'єм розчину уранілу. Коли велика різниця в концентраціях, то виходять не зовсім точні наслідки.

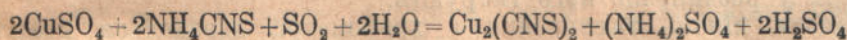
Техніка визначення та сама, що її вказано для визначення титру уранілу.

Визначення фосфатної кислоти в кальцій-фосфаті. Визначення проводять розчином уранілу з визначеним його титром за кальцій-фосфатом. Відсіпку досліджуваної речовини розчиняють у якнайменшій кількості HNO_3 , а зайвину її неутралізують амоніаком, поки не з'явиться каламуть. Її розчиняють у CH_3COOH , потім додають 10 куб. см розчину амоній-ацетату й титрують розчином уранілу, як вказано для визначення титру.

Якщо хочать, щоб витрачений об'єм розчину уранілу безпосередньо показував, скільки відсотків P_2O_5 є в досліджуваній речовині, то відсіпку на літр розраховують так, щоб 1 куб. см розчину містив 0,0005 г P_2O_5 , цебто в 10 разів менше, за 1 куб. см розчину уранілу (подробіці див. в увазі до параграфа про об'ємноаналітичні обчислення, стор. 49).

3. Визначення глюкози за Фольгардом¹

Фольгард пропонує визначати одновалентну мідь Фелінґового розчину (осадивши попереду мідь I-оксид розчином глюкози, прокип'ятивши розчин протягом 3 хвилин, так само як і при манганатометричному способі за Бертраном) за допомогою розчину амоній-тіоціанату в присутності сульфатної кислоти. При цьому з розчину осідає нерозчинний мідь I-тіоціанат.



Зайвину амоній-тіоціанату титрують срібло-нітратом.

Техніка роботи. 10 або 20 куб. см Фелінґового течива розводять п'ятиразовою кількістю води в колбі місткістю 100—200 куб. см; потім додають краплями концентрованої сульфатної кислоти доти, доки густобла-

¹ Volhard u. Arnold, Zeit. f. anal. Ch., (1881), 231. Подробіці викладено в праці С. Т. Орловського. Див. примітку на стор. 142.

чи є, чи нема забарвлення на тому місці, де він стикається з течивом, можна судити про хід титрування.

Забарвлення індикатора часто можна спостерігати, якщо додати велику зайвину робітного розчину. Тим то обраховувати цю зайвину, роблячи сліпу спробу, у хромометрії особливо треба.

Щоб заощадити час, першу титрацію конче треба робити швидко, цілими куб. см, щоб визначити межі, що між ними відбувається кінець титрування. Дальшими титраціями звужують межі до бажаної точности.

Щоб зробити робітні розчини, беруть K_2CrO_4 та $K_2Cr_2O_7$. Перша сіль, як неутральна, не змінює характеру середовища, але титр її розчинів конче треба визначати, бо її важко здобути чистою. З калій-пірохромату можна готувати робітні розчини відсинками, але від того, що вводять її в розчин, постає кисла реакція, а це впливає іноді на цілковите осаджування.



Вільна кислота збільшує розчинність $BaCrO_4$, тим то конче треба її знеутралізувати (амоніаком, кальцій-карбонатом, їдким лугом). Крім загайности самої операції, так не завжди можна робити, бо до розчину вводять сторонні речовини (йони амоніаку, кальцію), а це шкідливо впливає на наслідки титрування.

§ 58. Вихідні речовини хромометрії

Оскільки мова йде про титрування в кислому середовищі, калій-пірохромат можна брати, як вихідну речовину, і для того, щоб готувати з нього робітні розчини.

Нормальна сіль K_2CrO_4 , взагалі кажучи, не задовольняє вимог, що їх ставлять до вихідних речовин, тим то титри її розчинів конче треба визначати йодометричним способом. Доцільніше раз назавжди визначати йодометричним способом відсоток соли, що є в розчині, і брати її, як вихідну речовину.

Коли є K_2CrO_4 , то можна титрувати в неутральному і в кислому середовищі, тим то його розчини можна брати, розв'язуючи всі завдання хромометрії.

Гарантований кальбавмський препарат K_2CrO_4 досить чистий і його можна брати, як вихідну речовину.

§ 59. Індикатори

За індикаторів беруть речовини, що зміною своєї барви визначають, коли зникає з розчину досліджувана речовина або з'являється в розчині зайвина додаваного з бюрети робітного розчину. Розчин індикатора наносять краплями на порцелянову платівку (прим., на покривку порцелянового бритваля) або на скляну платівку.

Коли наносять краплі на скло, то під нього підкладають папірець такого кольору, щоб чутливість забарвлення індикатора збільшувалася. Досвід показує, що чутливість забарвлення індикатора в деяких випадках чимало збільшується, якщо розчином індикатора змочити смужки підильного паперу, й потім висушити. Крапля випробовуваного розчину зосереджується на невеликій частині сухого підильного паперу, і забарвлена пляма вирізняється дуже чітко. Із способом, як готувати індикатори, найкраще обізнатися на окремих представниках.

1. Під час титрування солей двовалентного заліза за найкращого індикатора стає червона сіль ($K_2Fe(CN)_6$); вона дуже чутливо виявляє в розчині навіть сліди соли двовалентного заліза. Щоб виготовити індикатора, беруть кристал червоної соли, обмивають його з поверхні водою¹ і готують 1—2 відсотковий розчин. Щоб виготовити індикаторний папір, беруть концентрований розчин червоної соли.

Наприкінці титрування концентрація соли двовалентного заліза дуже зменшується. Через те індикатор перестає показувати синю барву навіть тоді, коли в розчині ще є трохи соли двовалентного заліза. Сліпою спробою визначають цю кількість і додають до вираченого об'єму робітного розчину, зробивши відповідні перерахунки.

2. Більшість індикаторів запропоновано, щоб визначати кінець титрування, але на підставі зайвини калій-хромату, що з'являється в розчині. До таких належить сріблонітрат², що взаємовпливаючи з K_2CrO_4 , дає інтенсивну цегляно-червону барву (Ag_2CrO_4). Готують концентрований розчин. Можна готувати індикаторний папір, але він хутко чорніє, тому що відновлюється $AgNO_3$, тим то на запас його готувати не слід.

Можна визначати кінець реакції з утворення $PbCrO_4$ ^{*}. Для цього до зайвини амоніаку, що не має в собі карбонату, додають розчину оливко-ацетату. Виходить нестійкий опалесційний розчин, що з слідами калій-хромату дає червонувато-жовту барву. За Фляйшером, з виготовленим так індикатором можна виявляти калій-хромат, розводнений у 400000 разів. Гематоксилін⁴, змішаний з краплею розчину K_2CrO_4 на покришці порцелянового бритваля й нагрітий на водяному огрівнику, дає синьо-чорне забарвлення.

3. Описані вище індикатори вживають як „зовнішні“ індикатори, цебто ними визначають кількість реакції поза розчином крапляним способом.

Чудесний „внутрішній“ індикатор запропонував Кнор⁵ у вигляді дифеніламіну (1 г речовини на 100 г концентрованої сульфатної кислоти). Кілька крапель його додають до досліджуваного розчину. Якщо в розчині буде хоч найменша зайвина калій-пірохромату, дифеніламін інтенсивно синіє.

Вживання дифеніламіну чимало підживлює й робить рентабельною методу хромометрії.

ОБ'ЄМНОАНАЛІТИЧНІ ВИЗНАЧЕННЯ

§ 60. Визначення титру робітних розчинів

Вище говорилося, що розчин $K_2Cr_2O_7$ готують відсіпкою. Розчин K_2CrO_4 визначають йодометричним способом. Техніка визначення титру K_2CrO_4 нічим не відрізняється від тої, що її вказувалося для визначення титру тіо-сульфату калій пірохроматом.

Якщо треба визначити титр соли двовалентного заліза, то визначення титру нічим не відрізняється від визначення заліза в залізному дроті, про що говоритиметься нижче.

¹ На поверхні кристалів червоної соли дуже часто утворюються, через відновлення, сліди жовтої соли.

² Hempel, Zeit. f. anal. Ch., XIV, 17 (1875); Hartleb, Zeit. f. anal. Ch., XLI, 363 (1902).

^{*} Fleischer, Zeit. f. anal. Ch., XI, 309 (1872); Journ. f. pract. Ch. (NF), V, 132.

³ Soltzien, Zeit. f. anal. Ch., XXXII (1894).

Крім того, Oddo та Beretta запропонували, як індикатора, папірець, змочений дифенілкарбазидацетатом. Zeit. f. anal. Ch., LI, 179 (1911).

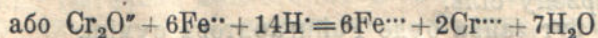
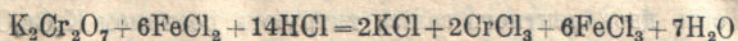
⁴ Knor, Journ. Amer. Chem. Soc., 46 (1924), 265.

§ 61. Розв'язання завдань

Безпосереднє титрування

1. Визначення заліза в залізному дроті

Визначення основане на такому рівнянні:



З рівняння видно, що грам-еквівалент заліза дорівнює його грам-атомові. Техніка визначення. Відсіпку залізного дроту, розчиняють у хлоридній кислоті (1:3) так само, як це вказано, для визначення заліза за Маргерітом. До відміряного об'єму виготованого розчину доливають з бюрети розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, поки цілком оксидується сіль двовалентного заліза. За індикатора править розчин K_3FeCy_6 .

Поки в розчині є досить соли двовалентного заліза, крапля індикатора забарвлюється в інтенсивно синій колір. Наприкінці титрування барва стає злегка зелена. Титрування вважають за скінчене, якщо крапля досліджуваного розчину не дає жодного забарвлення з індикатором.

Розуміється, що титрування треба провадити в атмосфері вуглець IV-оксиду.

Так само, як залізо, треба визначати будь-яку сіль двовалентного заліза ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Так само треба визначати й SnCl_2 .

2. Визначення $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

До відміряного об'єму розчину барій-хлориду доливають з бюрети розчину K_2CrO_4 доти, доки розчин не забарвиться в жовтий колір від зайвини доданого калій-хромату. Калій-хромат не має такої інтенсивної забарвної властивості, як KMnO_4 ; тим то, щоб дістати помітну жовту барву, доводиться витратити досить велику зайвину K_2CrO_4 ; тоді її треба обраховувати, роблячи сліпу спробу.

Краще визначати кінець титрування крапляною методою, беручи за індикатора розчин AgNO_3 або $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$.

У цьому випадку забарвлення індикатора відбувається, якщо витратити зайвину робітного розчину; його треба обрахувати, зробивши сліпу спробу. Знайдену сліпою спробою зайвину треба відняти від загального об'єму витраченого на титрування робітного розчину.

Так само визначають розчинні в воді оливові солі.

Правило зайвин

1. Визначення KNO_3

Техніка визначення KNO_3 нічим не різниться від тої, що її вказано для визначення KNO_3 за Пелюзом-Фрезенієм. Різниця полягає тільки в тому, що, титруючи зайвину FeCl_2 , замість розчину KMnO_4 в даному разі беруть розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. За індикатора править червона сіль.

2. Визначення сульфатів

Відміряний об'єм сульфату обробляють зайвиною титрованого розчину BaCl_2 , лишок його титрують розчином K_2CrO_4 .

Кінець титрування визначають крапляною методою, беручи за індикатора розчин AgNO_3 або $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$.

Хронометрична метода визначати сульфати придатна, й для забарвлених розчинів.

Правило заміщення

Практичне значення має визначення тільки солей тривалентного заліза після попереднього відновлення за допомогою H_2S , CO_2 , Zn або $SnCl_2$ за Ціммерманом.

Здобуту сіль двовалентного заліза титрують розчином $K_2Cr_2O_7$, беручи за індикатора червону сіль.

Очевидно, що тут зайва буде Райнгардтова суміш.

Титрувати можна й тоді, коли в розчині є солі, що забарвлюють його.

Застосування течних амальгам, як відновників у хронометрії

1. Визначення солей тривалентного заліза

Редукувати можна першою-ліпшою амальгамою (див. стор. 207). По редукуванні титрують розчином калій-пірохромату в присутності кількох крапель дифеніламіну.

2. Визначення титану

Редукцію можна провадити на холоді Ві-амальгамою, але в дуже кислому, хлоридно-кислотному середовищу. Додають концентрованої хлоридної кислоти стільки, щоб загальний вміст її коливався в межах 6—8 N. Зредукувавши, додають дифеніламіну і титрують розчином калій-пірохромату.

3. Визначення хроматних солей

Досліджуваний розчин хроматної соли пересичують титрованим розчином тривалентного титану (або розчином соли двовалентного заліза), зайвину титану визначають, титруючи розчином калій-пірохромату.

4. Визначення суміші хроматних солей та солей тривалентного заліза

Суміш, що містить у собі, приміром, $K_2Cr_2O_7$ та $FeCl_3$, титрують розчином титан III-хлориду в присутності дифеніламіну. Зникнення синьої барви дифеніламіну свідчить про те, що визначення хроматної соли скінчилося. Тоді додають розчину калій-тіоціанату (з'являється інтенсивно забарвлений залізо-тіоціанат) і титрують далі розчин тривалентного титану. Зникнення червоної барви доводить, що титрування соли тривалентного заліза скінчилося.

5. Визначення сполук чотиривалентної цини, двовалентної міді та тривалентного хрому

Розчини сполук чотиривалентної цини, двовалентної міді та тривалентного хрому в хлоридній кислоті редукують течною амальгамою так само, як зазначено на стор. 211—212.

6. Визначення заліза III-діянідів

Визначаючи залізо III-діяніди (прим., червону кров'яну сіль), можна вживати Ві-амальгами (або Рb-амальгами). Щоб підкислювати, беруть щось із 70 куб. см. концентрованої хлоридної кислоти на 130 куб. см. цілого об'єму. Якщо кислоти буде менше, то наслідки бувають кращі, хоч кінець титрування визначається легко. Як ужити багато кислоти, то розчин скаламучується, через те що виділяється залізо III-діянідна кислота, але наслідки бувають добрі і кінець титрування помітити легко. Редукований розчин титрують калій-пірохроматом у присутності дифеніламіну.

Наслідки одержують добрі й тоді, коли титрувати цина II-хлоридом (також у присутності дифеніламіну).

7. Визначення урану

Редукування Ві-амальгамою при кімнатній температурі приводить до чотиривалентної уранової сполуки. Редукцію можна провадити у сульфатно-кислотному (загальна кислотність 10-12 N) або в хлоридно-кислотному середовищі (загальна кислотність 2—6 N). Хлоридна кислота з концентрацією 10—12 N руйнує дифеніламін. Тим то, працюючи з такими концентраціями, треба розчин розводнювати.

Дифеніламін треба додавати перед редукуванням, вводячи бо його, вводять у розчин також повітря.

Корисно до розчину додавати кілька крапель сиропуватої ($d=1,7$) фосфатної кислоти через те, що в її присутності рідкіше можна помітити кінець титрування.

8. Визначення фосфатної кислоти

Попереду фосфат-йон осаджують у вигляді ураніл-амоній-фосфату. Осад, промивши, розчиняють у хлоридній кислоті і обробляють течною амальгамою. З кількості визначеного урану визначають кількість зв'язаної з ним фосфатної кислоти.

Одержуваний звичайним способом осад ураніл-амоній-фосфату має желатинуватий вигляд, погано перепіджується та промивається. К. Сомейя дав такий спосіб осаджувати, що при ньому осад утворюється у вигляді виразних кристалів, добре перепіджується й промивається.

До суміші 2—10 куб. см амоній-фосфату, 15—30 куб. см оптової кислоти (30%) та 30—70 куб. см попереду прокип'яченої води додають невеликими порціями суміш, що складається з 10—40 куб. см ураніл-ацетату, 5—25 куб. см розчину амоній-ацетату (1 моль на 1 літр води) та 5—50 куб. см. прокип'яченої води. Осадивши, добре перемішують. Через те, що в наслідок великої кислотності частина ураніл-фосфату може розчинитися, розводять однакою об'ємом гарячої води, добре перемішують і охолоджують. Холодний розчин підять, промивають 2%-им розчином амоній-ацетату. Здобутий таким способом осад складається з розмірно великих дуже виразних кристалів, що їх дуже легко можна промивати. Промитий осад розчиняють у хлоридній кислоті. Редукують здобутий осад Ві-чи Zn-амальгамою так само, як описано вище (див. визначення урану).

Восточный округ (1911-1912) (Копия документа)

Восточный округ (1911-1912) (Копия документа)

Восточный округ (1911-1912) (Копия документа)

Восточный округ (1911-1912) (Копия документа)

Восточный округ (1911-1912) (Копия документа)

Восточный округ (1911-1912) (Копия документа)

Восточный округ (1911-1912) (Копия документа)

Восточный округ (1911-1912) (Копия документа)

Восточный округ (1911-1912) (Копия документа)

Восточный округ (1911-1912) (Копия документа)

Таблиця I

Атомова вага первнів

(рік 1929)

Азот	N	14,008	Натрій	Na	22,997
Алюміній	Al	26,97	Нікель	Ni	58,69
Арсен	As	74,96	Ніобій	Nb	93,5
Барій	Ba	137,36	Оливо	Pb	207,21
Берилій	Be	9,02	Осмій	Os	190,9
Бісмут	Bi	209,0	Паладій	Pd	106,7
Бор	B	10,82	Плътина	Pt	195,23
Бром	Br	79,916	Празеодимій	Pr	140,92
Ванадій	V	50,95	Родій	Rh	102,9
Водень	H	1,0078	Рубідій	Rb	85,45
Вольфрам	W	184,0	Рутеній	Ru	101,7
Вуглець	C	12,00	Селеній	Se	79,2
Галій	Ga	69,72	Силіцій	Si	28,06
Гелій	He	4,0	Сірка	S	32,06
Германій	Ge	72,6	Срібло	Ag	107,88
Живе срібло	Hg	200,61	Стибій	Sb	121,76
Залізо	Fe	55,84	Стронцій	Sr	87,63
Золото	Au	197,2	Талій	Tl	204,39
Індій	In	114,8	Тантал	Ta	181,5
Іридій	Ir	193,1	Телюрій	Te	127,5
Ітрій	Y	88,93	Титаній	Ti	47,90
Йод	J	126,93	Торій	Th	232,12
Кадмій	Cd	112,41	Ураній	U	238,14
Калій	K	39,104	Флюор	F	19,00
Кальцій	Ca	40,07	Фосфор	P	31,02
Кисень	O	16,00	Хлор	Cl	35,457
Кобальт	Co	58,94	Хром	Cr	52,01
Лантан	La	138,90	Цезій	Cs	132,81
Літій	Li	6,94	Церій	Ce	140,13
Магнезій	Mg	24,32	Цина	Sn	118,70
Манган	Mn	54,93	Цинк	Zn	65,38
Мідь	Cu	63,57	Цирконій	Zr	91,22
Молибден	Mo	96,0			

Таблиця II

Питома вага сильних кислот при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ у безповітряному просторі
за С. Lunge

Пит. вага при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (безпов. прост.)	Вагові відсотки			Пит. вага при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (безпов. прост.)	Вагові відсотки		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1,000	0,16	0,10	0,09	1,175	34,42	28,63	24,12
1,005	1,15	1,00	0,83	1,180	35,39	29,38	24,76
1,010	2,14	1,90	1,57	1,185	36,31	30,13	25,40
1,015	3,12	2,80	2,30	1,190	37,23	30,88	26,04
1,020	4,13	3,70	3,03	1,195	38,16	31,62	26,68
1,025	5,15	4,60	3,76	1,200	39,11	32,36	27,32
1,030	6,15	5,50	4,49	1,205	—	33,09	27,95
1,035	7,15	6,38	5,23	1,210	—	33,82	28,58
1,040	8,16	7,26	5,96	1,215	—	34,55	29,21
1,045	9,16	8,13	6,67	1,220	—	35,28	29,84
1,050	10,17	8,99	7,37	1,225	—	36,03	30,48
1,055	11,18	9,84	8,07	1,230	—	36,78	31,11
1,060	12,19	10,68	8,77	1,235	—	37,53	31,70
1,065	13,19	11,51	9,47	1,240	—	38,29	32,28
1,070	14,17	12,33	10,19	1,245	—	39,05	32,86
1,075	15,16	13,15	10,90	1,250	—	39,82	33,43
1,080	16,15	13,95	11,60	1,255	—	40,58	34,00
1,085	17,13	14,75	12,30	1,260	—	41,34	34,57
1,090	18,11	15,53	12,99	1,265	—	42,10	35,14
1,095	19,06	16,32	13,67	1,270	—	42,87	35,71
1,100	20,01	17,21	14,35	1,275	—	43,64	36,29
1,105	20,97	17,89	15,03	1,280	—	44,41	36,87
1,110	21,92	18,67	15,71	1,285	—	45,18	37,45
1,115	22,86	19,45	16,36	1,290	—	45,95	38,03
1,120	23,82	20,23	17,01	1,295	—	46,72	38,61
1,125	24,78	21,00	17,66	1,300	—	47,49	39,19
1,130	25,75	21,77	18,31	1,305	—	48,26	39,77
1,135	26,70	22,54	18,96	1,310	—	49,07	40,35
1,140	27,66	23,31	19,61	1,315	—	49,89	40,93
1,145	28,61	24,08	20,26	1,320	—	50,71	41,50
1,150	29,57	24,84	20,91	1,325	—	51,53	42,08
1,155	30,55	25,60	21,55	1,330	—	52,37	42,66
1,160	31,52	26,36	22,19	1,335	—	53,22	43,20
1,165	32,49	27,12	22,83	1,340	—	54,07	43,74
1,170	33,46	27,88	23,47	1,345	—	54,93	44,28

Пит. вага при 15° 4° (безпов. прост.)	Вагові відсотки		Пит. вага при 15° 4° (безпов. прост.)	Вагові відсотки H_2SO_4	Пит. вага при 15° 4° (безпов. прост.)	Вагові відсотки H_2SO_4
	HNO_3	H_2SO_4				
1,350	55,79	44,82	1,540	63,43	1,730	79,80
1,355	56,66	45,35	1,545	63,85	1,735	80,24
1,360	57,57	45,88	1,550	64,26	1,740	80,68
1,365	58,48	46,41	1,555	64,67	1,745	81,12
1,370	59,39	46,94	1,560	65,08	1,750	81,56
1,375	60,30	47,47	1,565	65,49	1,755	82,00
1,380	61,27	48,00	1,570	65,90	1,760	82,44
1,385	62,24	48,53	1,575	66,30	1,765	82,88
1,390	63,23	49,06	1,580	66,71	1,770	83,32
1,395	64,25	49,59	1,585	67,13	1,775	83,90
1,400	65,30	50,11	1,590	67,59	1,780	84,50
1,405	66,40	50,63	1,595	68,05	1,785	85,10
1,410	67,50	51,15	1,600	68,51	1,790	85,70
1,415	68,63	51,66	1,605	68,97	1,795	86,30
1,420	69,80	52,15	1,610	69,43	1,800	86,90
1,425	70,98	52,63	1,615	69,89	1,805	87,60
1,430	72,17	53,11	1,620	70,32	1,810	88,30
1,435	73,39	53,59	1,625	70,74	1,815	89,05
1,440	74,68	54,07	1,630	71,16	1,820	90,05
1,445	75,98	54,55	1,635	71,57	1,825	91,00
1,450	77,28	55,08	1,640	71,99	1,830	92,10
1,455	78,60	55,50	1,645	72,40	1,835	93,43
1,460	79,98	55,97	1,650	72,82	1,840	95,60
1,465	81,82	56,43	1,655	73,23	1,8405	95,95
1,470	82,90	56,90	1,660	73,64	1,8410	97,00
1,475	84,45	57,37	1,665	74,07	1,8415	97,70
1,480	86,05	57,83	1,670	74,51	1,8410	98,20
1,485	87,70	58,28	1,675	74,97	1,8405	98,70
1,490	89,60	58,74	1,680	75,42	1,8400	99,20
1,495	91,60	59,22	1,685	75,86	1,8395	99,45
1,500	94,09	59,70	1,690	76,30	1,8390	99,70
1,505	96,39	60,18	1,695	76,73	1,8385	99,95
1,510	98,10	60,65	1,700	77,17	—	—
1,515	99,07	61,12	1,705	77,60	—	—
1,520	99,67	61,59	1,710	78,04	—	—
1,525	—	62,06	1,715	78,48	—	—
1,530	—	62,53	1,720	78,92	—	—
1,535	—	63,00	1,725	79,36	—	—

Таблиця III

Питома вага розчинів калій- та натрій-гідроксидів при 15° С

Питома вага	Відсоток КОН	Відсоток NaOH	Питома вага	Відсоток КОН	Відсоток NaOH
1,007	0,9	0,61	1,252	27,0	22,64
1,014	1,7	1,20	1,263	28,0	23,67
1,022	2,6	2,00	1,274	28,9	24,81
1,029	3,5	2,71	1,285	29,8	25,80
1,037	4,5	3,35	1,297	30,7	26,83
1,045	5,6	4,00	1,308	31,8	27,80
1,052	6,4	4,64	1,320	32,7	28,83
1,060	7,4	5,29	1,332	33,7	29,93
1,067	8,2	5,87	1,345	34,9	31,22
1,075	9,2	6,55	1,357	35,9	32,47
1,083	10,1	7,31	1,370	36,9	33,69
1,091	10,9	8,00	1,383	37,8	34,96
1,100	12,0	8,68	1,397	38,9	36,25
1,108	12,9	9,42	1,410	39,9	37,47
1,116	13,8	10,06	1,424	40,9	38,80
1,125	14,8	10,97	1,438	42,1	39,99
1,134	15,7	11,84	1,453	43,4	41,41
1,142	16,5	12,64	1,468	44,6	42,83
1,152	17,6	13,55	1,483	45,8	44,38
1,162	18,6	14,37	1,498	47,1	46,15
1,171	19,5	15,13	1,514	48,3	47,60
1,180	20,5	15,91	1,530	49,4	49,02
1,190	21,4	16,77	1,546	50,6	—
1,200	22,4	17,64	1,563	51,9	—
1,210	23,3	18,58	1,580	53,2	—
1,220	24,2	19,58	1,597	54,5	—
1,231	25,1	20,59	1,615	55,9	—
1,241	26,1	21,42	1,634	57,5	—

Таблиця IV

Питома вага розчинів амоніяку при 15° С за Lunge

Питома вага	Відсоток NH ₃	Питома вага	Відсоток NH ₃
1,000	0,00	0,940	15,63
0,998	0,45	0,938	16,22
0,996	0,91	0,936	16,82
0,994	1,37	0,934	17,42
0,992	1,84	0,932	18,03
0,990	2,31	0,930	18,64
0,988	2,80	0,928	19,25
0,986	3,30	0,926	19,87
0,984	3,80	0,924	20,49
0,982	4,30	0,922	21,12
0,980	4,80	0,920	21,75
0,978	5,30	0,918	22,39
0,976	5,80	0,916	23,03
0,974	6,30	0,914	23,68
0,972	6,80	0,912	24,33
0,970	7,31	0,910	24,99
0,968	7,82	0,908	25,65
0,966	8,33	0,906	26,31
0,964	8,84	0,904	26,98
0,962	9,35	0,902	27,65
0,960	9,91	0,900	28,33
0,958	10,47	0,898	29,01
0,956	11,03	0,896	29,69
0,954	11,60	0,894	30,37
0,952	12,17	0,892	31,05
0,950	12,74	0,890	31,75
0,948	13,31	0,888	32,50
0,946	13,88	0,886	33,25
0,944	14,46	0,884	34,10
0,942	15,04	0,882	34,95

Таблиця V

Для скалі ареометра Боме (за Н. Landolt)

А. Для течив, важчих за воду. при 15°

Градус	Питома вага	Градус	Питома вага	Градус	Питома вага
0	1,000	23	1,190	45	1,453
1	1,007	24	1,200	46	1,468
2	1,014	25	1,210	47	1,483
3	1,021	26	1,220	48	1,498
4	1,029	27	1,230	49	1,514
5	1,036	28	1,241	50	1,530
6	1,043	29	1,251	51	1,547
7	1,051	30	1,262	52	1,563
8	1,059	31	1,274	53	1,580
9	1,066	32	1,285	54	1,598
10	1,074	33	1,296	55	1,616
11	1,082	34	1,308	56	1,634
12	1,091	35	1,320	57	1,653
13	1,099	36	1,332	58	1,672
14	1,107	37	1,345	59	1,692
15	1,116	38	1,357	60	1,712
16	1,125	39	1,370	61	1,732
17	1,133	40	1,384	62	1,753
18	1,142	41	1,397	63	1,775
19	1,152	42	1,411	64	1,797
20	1,161	43	1,424	65	1,820
21	1,170	44	1,439	66	1,842
22	1,180				

В. Для течив, легших за воду, при 12,5°

Градус	Питома вага	Градус	Питома вага	Градус	Питома вага
10	1,0000	27	0,8957	44	0,8111
11	0,9932	28	0,8902	45	0,8066
12	0,9865	29	0,8848	46	0,8022
13	0,9799	30	0,8795	47	0,7978
14	0,9733	31	0,8742	48	0,7936
15	0,9669	32	0,8690	49	0,7892
16	0,9605	33	0,8639	50	0,7849
17	0,9542	34	0,8588	51	0,7807
18	0,9480	35	0,8538	52	0,7766
19	0,9420	36	0,8488	53	0,7725
20	0,9359	37	0,8439	54	0,7684
21	0,9300	38	0,8391	55	0,7643
22	0,9241	39	0,8343	56	0,7604
23	0,9183	40	0,8295	57	0,7565
24	0,9125	41	0,8248	58	0,7526
25	0,9068	42	0,8202	59	0,7487
26	0,9012	43	0,8156	60	0,7449

АБЕТКОВИЙ ПОКАЗНИК

Стор.

А

Акцептор	148
Алізарин	88
Алькаліметрія	110
Алюмінійні солі, визначення за мето- дою насичення	117
Амальгами течні: загаломі положення	207
виготовлення	207
в хромометрії	245
Арият	91
Арсенітна кислота: як вихідна речовина в йодоме- трії	163
йодометричне визначення II	180
титрування нею гіпохлоритів за Цепом	183

Б

Бабко, А. К.	142, 143
Бабко А. К. та Тананаєв М. О. див. Тананаєв М. О.	
Барійні солі: визначення за методом наси- чення	112
визначення йодометричне	176
" за методом осаджу- вання	235
Барій-гідроксид	109
Bathey	180
Бензидиновий спосіб: визначення сульфатних солей	122
" у вугіллі	135
Бензопурпурин	88
Верголетова сіль: визначення йодометричне	176
за допомогою $KMnO_4$	216
Вікарбонат, визначення, коли він укупі з карбонатом	112
Vjeggim N	79
Блювотний камінь, визначення	179
Боліг (Bohlig)	120
Боракс: як вихідна речовина	104
відношення до жовтогарячого ме- тилового та фенольфталеїну	105
відрізнення від Na_2CO_3	111
Борнтретер	192
Брандт	192
Бром, йодометричне визначення	168

Стор.

Брунс	185
Бурштинова кислота, як вихідна ре- човина	103
Бюрети: як поводиться з ними	11
калібрування	24
Шельбахова	19

В

Вапно хлорове <i>див.</i> хлорове вапно.	
Вардер	112, 131
Вайт (White)	58
Weber	192, 235
Визначення відсоткового вмісту за бюретою	49
Визначення помилок титрування	71
Вапно палене, визначення за цукровою методою	113
за сублиматною	114
Wado	211
Визначення титру $KMnO_4$: йодометричне	189
за металевим залізом	192
за Fe_2O_3	192
за $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ і $Na_2C_2O_4$	190
Визначення титру робітних розчинів методи осаджування: ваговий спосіб	230
за металевим сріблом	230
за KCl	230
за $Na_2C_2O_4$	232
Визначення титру робітних розчинів хромометрії	242
Визначення титру тіосульфату за йодом	154
за $R_2Cr_2O_7$	158
за As_2O_3	163
за $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ і $Na_2C_2O_4$	161
Визначення титрів робітних розчинів методи насичення: ваговий спосіб	108
окремими відсіпками	107
за бораксом	105
за $R_2Cr_2O_7$	103
за Na_2CO_3	99
за Am_2SO_4	103
за $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	100
за $Na_2C_2O_4$	101
за $C_2H_4(COOH)_2$	103, 162
за ісландським скалинцем	99
за способом Муді	98

Кравта	98
Шафготша	98
Вимірювання об'ємів	13—27
Вимірні циліндри	21
Вимірні колби	23
Винна кислота	126
Відновлення солей тривалентного заліза	203
Вихідні речовини:	
загальні відомості	35
в методі насичення	97
в йодометрії	154—164
в перманганатометрії	188—198
в методі осаджування	229—233
в хромометрії	242
Відсотковий вміст:	
вивід формули на визначення відсотку	42
обчислення	42
Відсоткові помилки	65
Вінклер	120
Vaубel	123
Вода:	
визначення сульфатних солей за Ендрюсом	174
визначення в окисдації	225
Водень-сульфід, визначення йодометричне	184
Вольф	222
Вормс	100

Г

Галеїн	88
Галогени:	
визначення за Мором	230
" " Фольгардом	231
Ганч	90
Gärtner <i>div.</i> Tiemann	—
Gawalovski	57
визначення AgCl	229
Гематоксилін	88
Гемпель	242
Гідроксиламін:	
визначення за методом насичення	116
визначення нітритів за допомогою гідроксиламіну	122
Гідроліза:	
бораксу	105
соди	111
Gintl	206
Гіпохлоритна кислота <i>div.</i> Гіпоїодид і хлорове вапно	
Гліцерин, коли його титрувати бораксом	130
Holliger	175
Глюкоза, визначення	
за Гаджієвим	141
за Шурлем	186
за Бертраном	226
за Фольгардом	239
Градуси <i>div.</i> твердість води	
Грам-еквівалент, розуміння	28
Гей-Люссак	31
Глязер	88
Грандо	103

Залізо III-оксид, як вихідна речовина	192
Калій-пірохромат:	
як вихідна речовина в методі насичення	103
в йодометрії	158
Натрій-оксалат:	
як вихідна речовина в методі насичення	101
в йодометрії	161
в перманганатометрії	192
в методі осаджування	232

Д

Диференціальне титрування:	
ванадій та залізо-III	212
молібден та залізо-III	213
хром та залізо-III	214
титан та залізо-III	215
Дітмар	100
Дослідження сили індикаторів кислот і основ	142
Дюр	99

Е

Еквівалент <i>div.</i> грам-еквівалент	
Емпіричні розчини	33
Ендрюс	173
Етилоранж	88

Ж

Жан (Jean)	119
Жовта кров'яна сіль, визначення за методом насичення	119
Жовтогарячий метиловий:	
будова молекул	78
зміна барви індикатора з погляду йонної теорії	72
зміна барви з погляду хромофорної теорії	78
спосіб виготовлення	89
відношення до HNO ₂	97
відношення до H ₂ O ₂	197
як уживати, титруючи NH ₃	124
як уживати, титруючи боракс	105
як уживати, титруючи карбонати	111

З

Заліза двовалентні солі:	
визначення йодометричне	181
" " за допомогою KMnO ₄	199
" " хромометрії	244
виготовлення титрованих розчинів	196
Заліза тривалентного солі:	
визначення йодометричне	170
" " за допомогою SnCl ₂	184
визначення за методом хромометрії	244
Залізний галун:	
гідроліза	228
як індикатор у методі осаджування	228

чення	105
Кислота малоенергійні:	
відношення до індикаторів	73, 75
визначення за методом насичення	126
Кількість додаваного індикатора	92
Kinuchi	207
Классен	194
Клем	54
Кногг	122, 242
Кнублях	103
Колби вимірчі <i>див.</i> вимірчі колби	
Kolthoff — 153, 154, 155, 161, 163, 179, 232	
Конгорот:	
будова молекул	89
виготовлення	89
Кошеніля	87
Крапля, об'єм її	20
Крапляна метода:	
визначення соли двовалентного заліза за Пелюзом	220
визначення гіпохлоритів за Пенном	182
визначення в хромометрії	240
Кравт	98
Кремнекислота в склі (визначення)	137
Крохмаль:	
виготовлення розчину за Мутнянським	154
умови, що впливають на чутливість йодокрохмальної реакції	154
Кубель	225
Куркума	87
Куркумін	87
Кухенна сіль як вихідна речовина	101

Л

Лазаркевич, М. О.	63, 162
" та Тананаєв, М. О.	
<div style="padding-left: 2em;"><i>див.</i> Тананаєв, М. О.</div>	
Луги в склі (визначення)	135
Лужні метали в силікатах, визначення	142
Лякмоїд	87
Лякмус	87
Левеґталь	146
Ленсен	146
Лібіх, спосіб визначення ціянідів	236
Лінорсє	58

М

Мідь, визначення за методом течних амальгам	212
Магnezій - карбонат, визначення з різниці	218
Малоенергійні кислоти та їхні солі:	
гідроліза	111
вибір індикатора	75, 124
Малоенергійні основи та їхні солі:	
гідроліза	116
вибір індикатора	74, 75
Манган IV-оксид:	
визначення йодометричне	174
визначення з зайвину калій-перманганатом	215
Манган, визначення за Райнцдером	224

Манганові солі:	
визначення за Фольгард-Вольфом	222
манган-сульфат у Райнгардтовій суміші	199
Манія:	
йодометричне визначення	175
визначення калій-перманганатом (KMnO ₄)	216
Маншо	145
Manchot-Herzog	145
Manchot-Wilhelm	145
Marperit	198
Масон	99
Marchlewsky	57
Метил-віолет	87
Метилрот:	
будова молекул	89
виготовлення	89
відношення до H ₂ O ₂	89
Метода крапляна <i>див.</i> Крапляна метода	
Метода насичення:	
загальні відомості	67
індикатори	87
типи завдань	96
визначення титру робітних розчинів	97
розв'язання завдань	110
Метода осаджування:	
загальні відомості	227
індикатори	228
визначення титру робітних розчинів	229
розв'язання завдань	233
Методологія об'ємної аналізи	61
Михайловський Б. І.	135
Мінеральні кислоти:	
виготовлення робітних розчинів за питомою вагою концентрованих кислот	99
визначення їх за методом насичення	105
визначення йодометричне	165
Молібден, визначення за методом течних амальгам	210
Молярні розчини:	
відомості	32
зв'язок з нормальними	33
Мор та Клясен	177, 121, 230
Morse and Chamberse	196
Муді	98
Муравина кислота, визначення за допомогою KMnO ₄	224
Муравиний альдегід:	
визначення за Romijn'у	183
" за допомогою KMnO ₄	224
Мутнянський	154
Müller i Dürkes	122
Müller i Diefenthäler	179

Н

Натрій-гідроксид <i>див.</i> Ідкі луги	
Натрій-тіосульфат, визначення за бораксом	168

Nakazono	207
Нафтольбензеїн	87
Нітратна кислота та її солі: визначення за методом насичення	105
визначення за Целюзом	220
Нітритна кислота та її солі: вплив на жовтогарячий метиловий	97
йодометричне визначення	182
визначення за допомогою гідроксиламіну	122
Нормальні розчини: загальні відомості	31
зв'язок з молярними розчинами	33
приблизно нормальні	32
точно нормальні	32

О

Об'ємноаналітичні визначення	39
Одність вихідних речовин	63
Обсяг переходу індикаторів	79
Орловський, С. Т.	141, 186, 226, 239
Обчислення <i>дис.</i> об'ємноаналітичні обчислення	
Oddo i Beretta	242
Одність вихідних речовин	63
Одність метод	59
Оксалатна кислота: визначення <i>дис.</i> органічні кислоти	
відношення до жовтогарячого метилового	101
відношення до KJ і KJO_2	161
як вихідна речовина	101
Оксидаційні процеси, теорія	145
Оксидність води, визначення	225
Оливо IV-оксид: визначення йодометричне	175
калій-перманганатом	216
Органічні кислоти, визначення	126
Орсейль	87

П

Павлов	200
Панченко, Г. А.	63, 218
Показник титрування індикатора	81
Перманганат, визначення за сріблом	194
Паранітрофеноль	87
Паротвірник	16
Пелюз	200
Penot	182
Пероксидатна кислота, визначення калій-перманганатом ($KMnO_4$)	202
Перехідні реакції: від методи насичення до йодометрії	167
від методи насичення до методи осаджування	233
від перманганатометрії до методи насичення	196
від перманганатометрії до йодометрії	197
від методи осаджування до йодометрії	233
від методи осаджування до пер-	

манганатометрії	233
Перманганатометрія: загальні відомості	187
індикатори	188
визначення титру $KMnO_4$	188
Персульфатна кислота та її солі, визначення їх калій-перманганатом	217
Петер	100
Петерсен	103
Пінкус	103
Питома вага: виготовлення робітних титрованих розчинів за питомою вагою	99
мінеральних кислот	99
лугів	99
амоніяку	124
Піпетти: дозволені помилки	65
Піролюзит <i>дис.</i> манган IV-оксид	
Помилки, дозволені під час визначення об'ємів	65
Попер	56
Посуд зберігати розчини	27
Правило зайвин: загальні відомості	52
в методи насичення	117
в йодометрії	175
в перманганатометрії	215
в методи осаджування	234
в хромометрії	243
Правило заміщення: загальні відомості	57
в методи насичення	117
в йодометрії	164
в перманганатометрії	203
в методи осаджування	236
в хромометрії	244
Poirriers Blau C_4B	77

Р

Рашіг	122
Райніцер	224
Райнгардт	199, 204
Ріглер	191
Ріхельман	100
Ріхтер	103
Робітні титровані розчини: у методи насичення	104
в йодометрії	154
в перманганатометрії	188
в методи осаджування	229
в хромометрії	242
Роданіди, визначення титру за Фольгардом	231
Розенталер	161, 232
Розолева кислота	90
Romijn	183
Rupp i Loose	89
Руп і Шід	182

С

Санін А. А.	122
Свідки	94

Сірка, визначення в вугіллі	135, 186
Skrabal	145, 148, 204, 207
Сліпа спроба	94
Сода, визначення за методом насичення	111
Сода в бікарбонаті, визначення	133
Skrabal, A.	155, 193, 205, 207
Сульфат у воді, за Брунсом	185
Селективне титрування:	
ванадій та хром	214
ібло-нітрат, визначення за Мором у кислому середовищі	231
Срібло-нітрат, визначення за $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	232
Солі тривалентного заліза <i>див.</i> заліза тривалентного солі	242
Solstien	242
Соренсен	101
Срібло та його солі:	
Визначення за Гей-Люссаком	236
Stieglitz	78
Сульфатна кислота <i>див.</i> мінеральні кислоти	
Сульфати:	
визначення бензидиновим способ.	122
" в методі насичення	119
" в йодометрії	173, 176
" в методі осаджування	235—236
Сучинник переходу	40

T

Тан	160
Твердість води:	
визначення твердості	132
постійна твердість	132
усувна твердість	132
Telle	176
Теорія титрування з погляду R_n -числа	79
рування многоосновних кислот	86
Talanaeff N. A.	101, 171, 192, 194, 197
und Lazarkewitsch	101, 168, 232
Tananaev N. A.	195
та Бабко	135, 137
Tananaev Iv.	113, 114, 164, 222
Температура:	
вплив на об'єм розчинів і виведення за таблицею Шльосера	22
Титр, поняття	31
Титровані розчини:	
виготовлені та визначені	35
Титрування:	
безпосереднє	51
з зайвини	52
методом заміщення	57
Tiemann i Gärtner	225
Тіль	104, 183
Тіосульфат:	
визначення титру за йодом	154
" за $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HNO}$	161
" титру за $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	158
" " $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	160
Tizard	90
Топф	181

Залізо III-оксид <i>див.</i> солі тривалентного заліза	87
Тропеолін 000	87
Тропеолін 00	87
Ф	
Farnsteiner	176
Фенацетолін	87
Фенольфталеїн:	
будова молекул	78
зміна барви з погляду йонної теорії	72
зміна барви з погляду хромофорної теорії	78
спосіб виготовлення	98
відношення до CO_2	111, 127
" до концентрованих лугів	164
застосування, коли титрують	97
Fessel	167
Флявесцин	88
Фляйшер	242
Флюоресцеїн	88
Foerster i Gur	179
Фольгардт:	
спосіб титр. солей двовалентного мангану	222
спосіб титр. солей срібла	234
" галоїдів	234
Fordoš i Gelis	181
Формальдегід <i>див.</i> муравиний альдегід	
Фосфатна кислота:	
визначення за методом насичення	115
відношення до жовтогогарячого метилового та фенольфталеїну	115
Фосфатна кислота, визначення за методом течних амальгам	214
визначення в методі осаджування	238
Фрезеніус	100
Фреерікс	58, 236
Фрідгайм і Нідерер	122

X

Хамелеон <i>див.</i> калій-перманганат	
Характеристика робітних розчинів	36
Хлор:	
визначення йодометричне	168
визначення в воді	237
Хлоридна кислота <i>див.</i> Галоїди та мінеральні кислоти	
Хлорове вапно, визначення	172
Хромати:	
визначення йодометричне	171
як індикатор при способі Моровому	228
Хромометрія:	
загальні відомості	240
індикатори	241
визначення титрів	242
розв'язання завдань	243

48

Стор.

Ц

Циліндри вимірчі	21
Цинковий мул	223
Цинквас, визначення	221
Цинкхлорид	222
Цена П-хлорид:	
як редуктор у Циммермановому	
способі	204
визначення йодометричне	183

Ч

Червона кров'яна сіль:	
як індикатор	242
визначення за методом наси-	
чення	119

Стор.

Ш

Шафготш	98
Шварц	54
Шайдінг	207
Шельбахова смуга на бюретах	18
Шілов Н. А.	145
Schiver	98
Шльосер	22
Шольц	176
Штолба	100

Ю

Юр (Ure)	31
--------------------	----



400

5112

24 May

11912