

543
Т-18 11

М. ТАНАНАЄВ

ПРОФ. КИЇВСЬКОГО ХЕМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНОГО ІНСТИТУТУ

ВАГОВА АНАЛІЗА

8718

оп

ОНТВУ • ВИДАВНИЦТВО „КОКС І ХЕМІЯ“



$$\frac{49041000}{3 \times 10^4}$$

$$\frac{5537 \cdot 1000}{4904} = 1130 \text{ m/s}$$

$$\frac{55307}{4904} = 1130 \text{ m/s}$$

$$X = 4904 \cdot 113 = 0,005537$$

$$\begin{array}{r} 13,0 \\ \hline 13,8 \\ 13,6 \end{array}$$



7

У 543
T-18

М. ТАНАНАЄВ

Професор Київського Хеміко-технологічного інституту

ВАГОВА АНАЛІЗА

ПЕРЕКЛАД З ДРУГОГО РОСІЙСЬКОГО ВИДАННЯ

~~798~~

3198

Підприємство "Хімія"
Інститут в Києві

с/в
59

✓

проверено
1966 г.



0

ВИДАВНИЦТВО „КОКС І ХЕМІЯ“

Харків

1933

Київ

Бібліографічний опис цього видання вищено в „Літопису Укр. Друку“, „Картковому реперт.“ та інших покажчиках Укр. Книжк. Палати.

X-10-5-2

Редактор *С. Драгоманов*
Рецензент *М. Волков-Вірний*
Перекладач *К. Шило*
Техкер *І. Евенсон*
Коректор *М. Тихонова*

Друкарня Об'єднання науково-технічних видавництв України
Київ, вул. Вороб'євського, 42

ПЕРЕДМОВА ДО ДРУГОГО РОСІЙСЬКОГО ВИДАННЯ

За короткий час по першому виданні, що дуже швидко розійшлося, я дістав низку референцій від дуже компетентних осіб, як на письмі, так і з уст. Але всі ці референції, у цілому дуже прихильні, випустили з ока те найголовніше, що характерне є для книжки. Отож, на додаток до того, що сказано в передмові до першого видання, я вважаю за потрібне відзначити, що головний, вузловий, сказати б, момент у книзі виявити протиріччя, що криються в надрах вагової аналізи, спроби розподілити елементи вагової аналізи на дві заперечливі одна одній групи. Одна група — група визначених сполук, що для них можна опрацювати загальні положення, ці положення є вже ґрунтом для всякого роду обчислень, для наукового завбачення; друга група охоплює велику галузь невизначених сполук, для яких опрацювати загальних положень зо всіма наслідками, що з них виходять, *не можна*.

Виявилось, що діяльним способом викрити такі суперечності є тенденція показати стрижневу частину вагової аналізи, осади, не такими, як їх пишуть на папері, а такими, які вони бувають на ділі, тобто які вони є з погляду явищ спряженого осаджування. Уважне вивчення явищ спряженого осаджування дає право висновати, що в цих явищах виявляється важливий і цікавий своїми наслідками діалектичний момент. *Кількістю* чинників, що беруть участь у спряженому осаджуванні, визначені сполуки різко відмінні від невизначених. У перших у спряженому осаджуванні бере участь самий актор (осаджувач), при тому запобігти спряженому осаджуванню *можна*; у других у спряженому осаджуванні беруть участь, крім актора, численні акцептори, що бувають у розчині, при тому запобігти спряженому осаджуванню акцепторів *не можна*, ба навіть не можна взагалі очистити осад від захоплених ним акцепторів. А від цього залежить неоднакова *якісна* характеристика двох груп сполук. Інакше кажучи, це призводить до розподілу всіх вивчених у ваговій аналізі сполук на дві згадані вище групи. Погляд на ці заперечливі одна одній групи як на одну однорідну групу породив дуже поширений той висновок, що вагова аналіза природою своєю суто емпірична та що для неї неможливо опрацювати будь-яких загальних тверджень.

Такому об'єднанню (через, труднощі або навіть неможливість викрити наявні суперечності двох груп) визначених і невизначених сполук допомогли спільність і єдність усіх маніпуляцій

(зважування, осаджування, фільтрування тощо), що їх уживають, досліджуючи по суті заперечливі, протилежні одна одній групи. Це й допомогло перенесенню властивостей та особливостей невизначених сполук на групу сполук визначених.

Згадані суперечності в явищах спряженого осаджування приводять до логічно обґрунтованого висновку про конечну потребу виявити причини явища спряженості та про марність спроб, що ігнорують ці суперечності.

У зв'язку з тим треба відзначити легко помітну наперед марність спроби Ван'т Круйса, спроби, яка по суті сходиться до замазування суперечностей в явищах спряженості. У своїй великій експериментальній роботі Ван'т Круйс, *усупереч* своїм намаганням добути чистий осад, довів (на прикладі барій-сульфату), що жодними способами не можна мати осаду, вільного від акцепторів. А це значить, що треба припустити розподіл усіх досліджуваних у ваговій аналізі сполук на дві групи — визначених та невизначених сполук. До перших цілком можна застосувати загальні твердження вагової аналізи; до других загальних тверджень застосувати не можна, інакше кажучи, вони не належать компетенції вагової аналізи. А щоб можна до них застосувати всякі обчислення та способи наукового завбачення, їх доцільніше ввести в обсяг компетенції об'ємної аналізи, для якої явища спряженого осаджування акцепторів не відіграють вирішальної ролі.

Але через те, що невизначені сполуки покищо повністю не охоплено методами об'ємної аналізи, вагові способи аналізи сполук, найуживаніших у практиці, а надто в заводській, відбито в цій книзі.

До нечисленних додатків, пороблених у другому виданні, належать між іншим описи аналізи невизначених сполук — визначення силікат-ангідриду з різниці та дистиляційний спосіб визначати вологу в каолінах.

М. Тананасв

ПЕРЕДМОВА ДО ПЕРШОГО РОСІЙСЬКОГО ВИДАННЯ

Вагова аналіза є основа цілої кількісної аналізи, вона є, так би мовити, кількісна аналіза переважно. Тим часом кількісної характеристики найважливіших моментів методики вагової аналізи, як правило, немає. Звичайно тільки два моменти мають кількісну характеристику: коли зважують речовину, що її мають аналізувати, та коли зважують прожарений осад.

Але той, хто провадить аналізу, узагалі кажучи, не знає ані приблизного об'єму розчину, ані концентрації зайвину осаджувача в розчині; як правило, той, хто працює, не обчислює величини відсижки, кількості осаджувача, об'єму розчину, концентрації мийного електродиту тощо.

Проте обрахункова частина методики всупереч грубому емпіризмові, праці на око — є найцінніша частина лабораторної праці;

вона привчає пов'язувати теорію з експериментом і тим збільшує якість експерименту. Привчаючи себе до обдуманого обрахунку в лабораторній навчальній практиці, той, хто працює, переносить ту навичку й у виробничу практику.

З другого боку, відсутність у методиці обрахункової частини кількісної характеристики найважливіших моментів вагової аналізи надає їй того надмірного емпіризму, що часто-густо перетворюється на рецептурність і призводить до справедливих нарікань від багатьох, хто працює в галузі вагової аналізи.

Книга ця є спроба опрацювати, базуючись на властивостях осадів, зокрема на величині добутка їхньої розчинності, загальні твердження; оскільки можливо, ввести в методику вагової аналізи обрахункову частину.

Може, це дасть тому, хто працює, деяку незалежність у розв'язуванні питань, що з ними йому доведеться вперше мати справу.

Але зреалізувати згадане вище намагання пощастило тільки щодо визначених сполук, яких складники зв'язані стехіометричними законностями (солі, основи, кислоти).

Невизначені ж сполуки, як от, силікати, стопи, руди, не можна вкласти в рамки загальних тверджень, а тому їх, на мою думку, не слід розв'язувати методами вагової аналізи; вони мають увійти в ділянку об'ємної аналізи, бо той факт, що не можна безпосередньо здобути чистий осад; аналізуючи невизначені сполуки, не відіграє ролі в об'ємній аналізі. Крім того, об'ємна аналіза легше, ніж вагова аналіза, вправляється з великими різницями в відсотковому вмісті окремих складників невизначеної сполуки.

Розвинені в цій книзі загальні твердження були предметом викладання в Київському політехнічному інституті протягом 15 років.¹ Оскільки пощастило спостерегти, вони вносили більшу ясність у працю практикантів.

Через співність у роботі, у цій книзі подано нечисленні приклади, що звичайно вичерпують програму більшості вищих шкіл, але опрацюванню кожного окремого визначення приділено збільшену увагу.

З невизначених сполук розібрано аналізи вапняку, бабіту та силікату. Як додаток, розібрано аналізу вугілля та аналізу води.

М. Тананасв

Київ, вересень 1930.

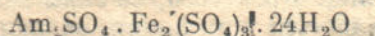
¹ Уперше про загальні твердження вагової аналізи я доповів у Київському відд. ф.-х.-т-ва 1914 р.

ВСТУП

§ 1. Завдання вагової аналізи

Вагова аналіза має завдання визначати відсотковий уміст складників досліджуваної речовини, перевівши їх в осад; осад цей, попередньо оброблений фільтруванням, промиванням та прожарюванням, зважують на аналітичних терезах у вигляді так званої вагової форми. На підставі такої форми її обчислюють відсотковий уміст.

Приклад: визначити за допомогою вагової аналізи відсотковий уміст заліза та SO_3 в залізово-амонійному галуні:



Осаджуємо відповідним реактивом Fe^{+++} -йон у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а SO_4 -йон у вигляді BaSO_4 . Відфільтрувавши, промивши та прожаривши осад, матимемо в першому випадку Fe_2O_3 , у другому — BaSO_4 . Прожарені осад Fe_2O_3 та BaSO_4 зватимемо вагова форма (німецькою мовою Wägungsform).

У вигляді вагової форми осад зважують і на підставі одержаної ваги роблять обчислення відсоткового вмісту заліза та SO_3 у галуні.

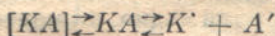
Таким чином, у першому-ліпшому випадку вагової аналізи ми маємо діло а) з речовиною, що її мають аналізувати, б) з осадом і в) з ваговою формою.

Подекуди вагова форма відмінна своїм складом від осаду (прим., $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — Fe_2O_3); інколи осад не змінюється під час прожарювання, себто вагова форма складом своїм подібна до осаду (прим., BaSO_4 — BaSO_4).

З формулювання завдання вагової аналізи видно, що центральна частина цієї аналізи є осад, а тому той чи той характер осаду, а також той чи той спосіб здобувати його (а це відбивається на характері осаду), мають велику вагу. Очевидячки, щоб мати добрі наслідки, осад, одержувані в ваговій аналізі, мусять задовольняти низку вимог, що ми з ними нижче обізнаємося. Але насамперед ми повинні ознайомитися з тим, що являє собою осад, тоді вже легше буде зрозуміти вимоги, що він має їх задовольнити.

§ 2. Поняття про осад

Припустимо, що в нас у склянці є водний розчин будь-якого електроліту KA , стан якого в розчині показує рівняння: $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$. За законом діяльних мас ми маємо: $(K^+)(A^-) : KA = K$. У цій рівності знаменник KA є величина змінна, що вартістю своєю залежить не тільки від температури, але (більшою мірою) і від концентрації. Залишимо розчин KA у відкритій склянці стояти спокійно більш-менш довгий час. Навіть при звичайній температурі, через випарювання розчинника, об'єм розчину поволі меншатиме, а концентрація електроліту відповідно більшатиме. Нарешті, настане такий момент, коли електроліт, наситивши розчин, якщо й далі розчинник випаровуватиме, не зможе триматися в розчині, а випадатиме з нього в твердому вигляді (такий стан ми означатимемо квадративими дужками). Але тверда речовина, як розчинна в воді, намагатиметься переходити в розчин. Таким чином, між твердою речовиною й молекулами, що є в розчині, утвориться стан рівноваги: $[KA] \rightleftharpoons KA$. А молекулі й собі перебувають у стані рівноваги з своїми йонами: $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$. Звідси, узагалі, стан електроліту в насиченому розчині, коли він одночасно буває як у вигляді твердої речовини, так і в розчині, можна зазначити так:



Щоб схарактеризувати насичені розчини, слід сказати, що кількість молекул у насиченому розчині при даній температурі є величина стала (Нернстів закон). Коли так, то рівність $(K^+)(A^-) : KA = K$ для випадку насиченого розчину гостро відрізнятиметься від рівності для випадку ненасиченого розчину тим, що знаменник KA щодо вартості буде сталий. Зазначимо KA через K_1 , тоді матимемо: $(K^+)(A^-) : K_1 = K$ або $(K^+)(A^-) = K \cdot K_1 = \text{const}$.

Знаючи, як виникла ця рівність, ми можемо прочитати її так: *добуток* концентрації йонів насиченого розчину, що в ньому границю *розчинності* перейдено й випадає тверда фаза, є величина стала при даній температурі.

Коротше, за Оствальдом, добуток $(K^+)(A^-)$ звать добуток розчинності й зазначають символом L_p .¹ Тоді формула прибере такого вигляду:

$$L_p = (K^+)(A^-)$$

Формулюють так: добуток розчинності при даній температурі є величина стала.

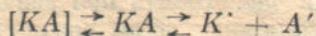
Тверда фаза, що випадає з розчину, коли добуток розчинності (або границю розчинності) перейдено, і зветься осад.

У розібраному випадку як приклад ми взяли електроліт, добре розчинний у воді, а тому осад одержували повільно, випарюючи розчинник. У кількісній аналізі таких електролітів, щоб одержувати осади (а, значить, і відокремлювати від інших електролітів)

¹ Löslichkeitsprodukt — добуток розчинності.

не можна застосовувати. Для кількісної аналізи треба вживати електролітів, що дуже мало розчиняються в воді, тільки бо такі електроліти швидко, мало не раптом, насичують розчин і випадають в осад. Крім того, такі електроліти дуже придатні для цілковитого (або, як кажуть, «кількісного») відокремлення їх від інших електролітів.

Але цього мало. Перед тим ми вивели таку формулу рівноваги між осадом і розчином:



У цій формулі під KA ми розуміли перший-ліпший електроліт, бодай і дуже мало розчинний. Це значить, що всі електроліти розчиняються в воді, хоча б деякі з них розчинилися й мізерно мало. Цю думку формулюють інакше: немає осадів, які б геть зовсім не розчинялися в воді. Чимало осадів так розчиняються в воді, що не зважати на їхню розчинність у кількісній аналізі, це значить допускати помилку.

А якщо в кількісній аналізі з таких осадів і користуються, то тільки тому, що штучно зменшують розчинність їхню до такої міри, що ми помилку від розчинності, за звичайних наших метод дослідження, не помічаємо.

З наведеної вище формули видно, як можна зменшити розчинність осаду. Для дуже мало розчинних електролітів припускають, що мало не всі молекули, які перейшли в розчин, розпадаються на йони, що кількість молекул, які не розпалися на йони (вони дають величину сталу), є величина мізерна: ми її за наших метод аналізи не відчуваємо.

З другого боку, відомо, що впливаючи однойменним іоном, можна зменшити дисоціацію даного електроліту. Щодо осаду, то це значить, що, додаючи дуже розчинного в воді електроліту з йонами, однойменними з одним із йонів розчиненої частини осаду, дисоціацію цієї частини можна звести нанівець. Це дуже легко можна зробити в розглядуваному випадку, у випадку дуже мало розчинного електроліту, що в нього число йонів у розчині дуже мале. Під впливом однойменного йона йони розчиненої частини осаду (K' та A') сполучаються в молекулі й переходять в осад. У розчині вони затриматися не можуть, бо там уже є (для даного випадку дуже невелика кількість) молекулі, що цілком насичують розчин.

Тут слід відзначити, що зменшити розчинність осаду ми можемо тільки коштом йонів (перевівши їх у молекулі); перевести ж в осад молекулі (KA) ми не можемо, бо вони, за Нернстом, є величина стала, що не залежить від впливу однойменного йона. Як уже сказано вище, для дуже мало розчинних електролітів кількість молекул, що насичують розчин і в осад перейти не можуть, не дає помітної помилки. Для електролітів же, що, розмірно, дуже добре розчиняються в воді (прим., натрій-хлорид) кількість молекул, що не випадають в осад, коли впливати на них якнайенергійніше

однойменним йоном (прим., водень-хлоридом), така велика, що цих електролітів абсолютно не можна вживати в кількісній аналізі.

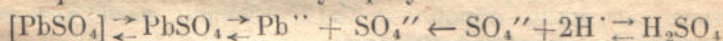
З усього сказаного вище можна висновити те, що кількісне осаджування має переходити дві фази: спочатку йон даного розчинного в воді електроліту переводять у йон нерозчинного в воді електроліту, що швидко насичує розчин, при чому випадає осад; а тоді, щоб зменшити його розчинність, додають електроліту з однойменним йоном. За такий електроліт звичайно править осаджувач, він бо завжди має йон, однойменний з одним з йонів розчиненої частини осаду.

Але здобутий осад дуже часто доводиться відмивати від інших електролітів і до того ж так, щоб осад не розчинився. Очевидно, для того цілком придатне мийне течиво, яке має електроліт з однойменним йоном. Природно, для того слід уживати розчину осаджувача, це й роблять, але тільки в тому разі, коли осаджувач під час прожарювання не дає нелеткого залишку. Усі осади в кількісній аналізі кінцем-кінцем сушать або прожарюють, а потім зважують, і через те не годиться, щоб вага їхня збільшувалася від ваги нелеткого залишку електроліту, ужитого на промивання.

Ще краще промивати осад насиченим розчином електроліту, того ж складом з осадом, прим., доцільно промивати осад барій-сульфату насиченим розчином чистого (виготованого) препарату барій-сульфату. У цьому випадку мийне течиво має обидва йони, однойменні з йонами осаду.

Сказане пояснено прикладом.

Якщо ми хочемо осадити Pb-йон з розчину оливо-нітрату й міді, то ми переводимо його в осад у вигляді $PbSO_4$, впливаючи сульфатною кислотою, відомо бо з таблиць, що оливо-сульфат важко розчиняється в воді. Сульфатної кислоти додають зайвину, щоб зменшити розчинність оливо-сульфату.



Щоб відмити осад від міді, промиваємо його (принаймні напочатку) також сульфатною кислотою.

Теоретично оливо-сульфат можна промивати й оливо-II-хлоридом, бо він має однойменний йон (Pb-йон), але практично його не вживають, бо під час прожарювання він може дати нелеткий залишок, і залишок цей може збільшити вагу прожареного осаду.

Якщо є змога, промивають насиченим розчином оливо-сульфату.

Той, хто працює коло кількісної аналізи, мусить уміти обчислювати розчинність осадів (на підставі табличних добутків розчинності); обчислювати зайвину осаджувача (щоб зменшити розчинність осаду) та кількість електроліту, що розчиняється в мийному течиві (щоб промити осад). Усі ці обчислення можна зробити за допомогою формули:

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

Обчислюючи, слід зважати на те, що концентрацію йонів насиченого розчину показують на γ -йони, а відповідні до них кон-

центрації електролітів — на г-молекулі (молі). Одному будь-якому г-йону (K' - або A' -йону) або його дробовій частині відповідає одна г-молекуля або відповідна до неї дробова частка. А тому, знайшовши концентрацію розчиненої частини осаду на г-йони, тим самим ми визначимо концентрацію розчиненого осаду на г-молекулі. Помноживши число цих г-молекул на г-молекулярну вагу, знайдемо розчинність осаду на грами.

Пояснимо сказане прикладом.

Знайти розчинність $PbSO_4$, що для нього $L_p = 1 \cdot 10^{-8}$. Узагалі кажучи, $L_p = (K') (A')$; для даного випадку:

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

Через те, що кількість SO_4 - та Pb -йонів у розчині однакова, то матимемо $x^2 = 10^{-8}$, а $x = L_i^* = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4}$ г-мол. Через те, що г-молекуля $PbSO_4$ округло дорівнює 303, то на грами розчинність $x = 303 \cdot 10^{-4} = 0,0303$ г у літрі. Це занадто велика розчинність.

Пізніше буде показано, що розчинність, на яку можна не зважати, має дорівнювати 10^{-6} молей на 1 літр. Щоб розчинність $PbSO_4$ зменшити з 10^{-4} до 10^{-6} , треба концентрацію одного з іонів оливосульфату, а саме концентрацію Pb -йона, зменшити до 10^{-6} . Для цього треба взяти $10^{-8} : 10^{-6} = 10^{-2}$ г-йонів сульфату, значить, 10^{-2} г-молекул сульфатної кислоти. Через те, що г-молекуля сульфатної кислоти дорівнює 98, то зайвина осаджувача дорівнюватиме $98 \times 10^{-2} = 0,98$ г сульфатної кислоти на 1 літр. Очевидно, таку кількість сульфатної кислоти на літр слід ужити й на те, щоб промити осад.

Тепер розв'яжімо таке питання: скільки перейде в розчин такого нерозчинного електроліту, як $CaCO_3$, якщо промити його 250 куб. см дистильованої води (при звичайній температурі). При цьому припускається, що, коли обробляти $CaCO_3$ водою, вода встигає цілком насититися кальцій-карбонатом.

З таблиць відомо, що $L_{CaCO_3} = 1,2 \times 10^{-8}$. Звідси розчинність $x = \sqrt{1,2 \times 10^{-8}} = 1,095 \times 10^{-4}$ молів. Через те, що г-молекуля $CaCO_3$ дорівнює 100, то розчинність на грами дорівнюватиме $1,095 \times 10^{-4} \times 100 = 109,5 \times 10^{-4} = 0,01095$ г у літрі. Розчинність у 250 куб. см дорівнюватиме $0,01095$ г : 4 = 0,00274 г, а це трохи більше за 0,5 куб. см децинормального розчину $CaCO_3$. Фактично розчинність може бути й менша, бо під час промивання $CaCO_3$ водою вода може не встигнути дійти цілковитого насичення кальцій-карбонатом. Проте в фільтрат переходить певна кількість йона кальція в вигляді кальцій-карбонату.

Припустімо тепер, що ми хочемо зменшити розчинність $CaCO_3$ з $1,095 \times 10^{-4}$ до величини, що ми її не можемо визначити нашими звичайними способами, себто до 10^{-6} молів на 1 літр. Для того ми

* Значок L_i тут (та й далі) означатиме розчинність тої частини осаду, що є в розчині в вигляді йонів.

мусимо до води додати електроліту з однойменним йоном, прим., у вигляді Na_2CO_3 , припускаючи, що сода не заважає дальшим реакціям. Кількість соди для цього, очевидно, дорівнюватиме $1,2 \times 10^{-8} : 10^{-6} = 1,2 \times 10^{-2}$ молів на 1 літр, або $1,2 \times 10^{-2} \times 106^* = 127,2 \times 10^{-2} = 1,272$ г на 1 літр.

Говорячи про осади, слід відзначити одне дуже поширене явище, характерне для осадів. Це—явище спряженого осаджування (*inducierte Fällung*).¹

У найширшому розумінні під спряженим осаджуванням розуміють нахил електролітів, що самі по собі добре розчиняються в воді, переходити в осад укупі з типовими осадами, що для них характерна є невелика розчинність у воді.

При цьому дуже часто електроліти, захоплені в осад, не можна відмити від нього якимось мийним течивом.

Найповніше вивчено явище спряженого осаджування на BaSO_4 ; тому то формульовані нижче твердження ілюструватимуться, переважно, властивостями згаданого осаду.

Так, щодо барій-сульфату встановлено, що, коли його осаджувати, то в осад переходить низка електролітів: BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , а також натрійні, калійні, амонійні, магнійні, залізкові, кобальтні тощо солі.

Згадані електроліти звичайними способами не можна відмити; тільки стопивши попередно осад, можна очистити барій-сульфат.² У процесі спряженого осаджування доводиться відрізняти осаджувач або актор;³ осаджувану речовину або індуктор;³ електроліти, що є в розчині, що не беруть безпосередньої участі в процесі осаджування, але осідають спряжено,—це так звані, акцептори.

Було зроблено дослідження, щоб з'ясувати, чи можна здобути осад, вільний від актора та акцептора. Виявилось, що можна осаджування поставити в такі умови, при яких осад може випадати вільний від актора.

Так, якщо осаджувати більш-менш розводнений розчин сульфатної соли розводненим розчином барій-хлориду й до того ж помалу, краплинами, то осад барій-сульфату буде чистий. Якщо осаджувати концентрованим розчином барій-хлориду концентрований розчин сульфатної соли й до того ж швидко, то втворюється осад з домішкою барій-хлориду, що його не можна відмити ані водою, ані кислотою.

* 106 — г-молекулярна вага соди.

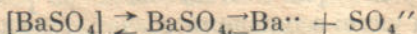
¹ У pendant до Шілового «спряженого окиснення» я передаю (до речі, за згодою проф. Н. А. Шілова) німецьке «*inducierte Fällung*»—словом «спряжене осаджування».

² R. Fresenius, *Zeit. f. anal. Chem.*, IX (1870), 52.

³ A. Scrabal und P. Artmann, *Zeit. f. anal. Ch.*, XLV (1906), 584. — Давши назву осаджуванню розчинних електролітів укупі з типовими осадами, як «*inducierte Fällung*», Scrabal запропонував терміни «актор, індуктор і акцептор» у pendant до Лютер-Шілової номенклатури (у ділянці оксидативних процесів). Scrabal'єву номенклатуру підтримує й L. Moser, *Zeit. f. anal. Ch.*, LIX (1920), 1. L. Moser зазначає умови, що при них можна чималою мірою обмежити помилки, які виникають від участі в спряженому осаджуванні актора, індуктора та акцептора.

А втім, якщо чистий осад барій-сульфату сколочувати з розчином барій-хлориду навіть протягом цілої доби, то барій-хлорид легко відмивається від осаду.

Звідси можна зробити такий висновок: барій-хлорид, якщо й переходить міцно в осад, то тільки в момент осаджування. А якщо чистий осад барій-сульфату втворився, то дальше додавання барій-хлориду хоч-якою кількістю та хоч якої концентрації й першим-ліпшим темпом не може вплинути на якість осаду.¹ Зазначене буде зрозуміле, коли взяти на увагу рівноважний стан осаду та його розчинної частини:



Йони осаду дають молекулі, а молекулі, наситивши швидко розчин, випадають в осад. Якщо в момент утворення осаду в розчині є молекулі барій-хлориду, то спряжене осаджування цього осаду є ймовірне. А якщо барій-хлорид буває в розчині практично тільки в вигляді йонів, то спряжене осаджування неможливе, бо, за Оствальдом, в осад проходять (спряжено) тільки молекулі, а не йони.

Так само спряжене осаджування неймовірне по втворенні осаду, бо втворена тверда фаза перешкоджає проходити молекулам стороннього тіла.²

Щождо акцепторів, то одержати осади, вільні від них, неможливо. Численні спроби здобути осад барій-сульфату, вільний від акцепторів, не дали бажаних наслідків.³ Марні були й спроби очистити осад, забруднений від акцепторів. Звідси висновок: у присутності акцепторів ми ніколи не можемо одержати чистого осаду.

Яка причина явища спряженого осаджування? Навряд чи можна вважати це питання за розв'язане.

На думку одних, в основі його лежить комплексотворення.⁴ Приміром, осаджування барій-сульфату в присутності Fe^{+++} -йона дає сіль такого складу: $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

На думку інших, спряжене осаджування є випадок твердих розчинів⁵ або адсорбції⁶.

Є підстави гадати, що спряжене осаджування залежить у деяких випадках від тотожности (чи близькості) кристалографічних форм. Принаймні, барій-хлорид, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, CaSO_4 , що дають дуже різне явище спряженого осаджування, належать до ромбічної системи, так само, як і барій-сульфат. Отже, можна думати, що ізоморфізм у деяких випадках є поштовх до втворення твердих розчинів або комплексних солей.

¹ G. A. Hullet und Duschak. Zeit. f. anorg. Ch., XL (1904), 196, див. також Scraba und Artmann, loco citato.

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

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

⁴ W. Ostwald, Zeit. f. anal. Ch., XXIX (1899), 340; Smit, Jour. amer. chem. soc., XXXIX (1917), 1152; Zeit. f. anal. Ch., LXVII (1926), 417; Th. Richards, Zeit. f. anorg. Ch., XXVII (1900), 383.

⁵ A. Schneider, Zeit. f. phys. Ch., X (1892), 425.

⁶ L. Karaglanoff, Zeit. f. anal. Ch., LVI, 225.

Щодо аморфних осадів, що мають дуже велику поверхню, то для них сприяє осаджування сходять до адсорбції. Що менша загальна поверхня осаду, що більше кожне окреме зернятко осаду, то чистіший осад. Досвід показує, що мінімальний об'єм осаду з мінімальною поверхнею створюється тоді, коли швидко осаджувати з концентрованих розчинів (бодай і розводнюючи після того).

Отже, осаджування аморфних осадів вимагає зовсім інших умов, ніж осаджування кристалічних осадів.

Усе, що сказано вище про осад, можна формулювати так:

1. Усі осад, узагалі кажучи, розчиняються в воді. Багато осадів розчиняються в воді до такої міри, яка неприпустима для цілей вагової аналізи.

2. Узагалі кажучи, у присутності акцепторів не можна здобути чистого осаду, — у відсутності акцепторів осад можна дістати вільний від актора, але додержавши певних умов.

3. З погляду умов, потрібних для добрих осадів, осад ці слід розділити на дві групи: осад кристалічні і осад аморфні.

§ 3. Вимоги, що їх мають задовольняти осад

1. Осад має бути практично нерозчинний. «Практично нерозчинний» значить такий, що частина осаду, яка перейшла в розчин, є така мала, що її не можна врахувати на наших звичайних аналітичних терезах, себто вона виходить поза межі четвертого десяткового знаку. Прим., ми звемо практично нерозчинним осад, який перейде в розчин кількістю 0,00004 г. Але, більш-менш точно працюючи, ми не можемо миритися з розчинністю осаду, коли ця розчинність показує кількість 0,0004 г.

Через те, що більшість осадів практично розчинні в воді, то очевидно, утворюючи осад, слід утворити для нього такі умови, щоб зробити його практично нерозчинним.

Справді бо, якщо мова мовиться про суто водні розчини (у кожному разі, у відсутності однойменного йона), то цій вимозі задовольняють тільки ті нечисленні осад (якщо вони є бінарні електrolіти), що для них добуток розчинності $L_p = 10^{-12}$ себто, що для них $L_1 = \sqrt{L_p} = 10^{-6}$ молів на 1 літр. Прим., для $L_{AgCNS} = 10^{-12}$; значить, розчинність $AgCNS$ дорівнюватиме 10^{-6} молів на 1 літр. Через те, що г-молекулярна вага $AgCNS$ дорівнює 166, то розчинність на грами $AgCNS$ дорівнюватиме 166×10^{-6} г на 1 літр. Усе осаджування ми провадитимемо з граничного об'єму 150 куб. см; узявши 100 куб. см води на промивання осаду, матимемо остаточний об'єм води, що з ним буде в рівновазі осад, 250 куб. см (себто чверть літра). У такому разі розчинність $AgCNS$ дорівнюватиме:

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

Цю кількість не можна врахувати на аналітичних терезах, а тому ми її можемо вважати за практично нерозчинну в воді.

Алеж осади з $L_p = 10^{-10}$ (прим., BaSO_4 або AgCl), себто в розчинності 10^{-5} молів на 1 літр, не зовсім задовольняють цій вимозі. Так, наприклад, для BaSO_4 з г-молекулярною вагою 233 розчинність в 250 куб. см дорівнює: $233 \times 10^{-5} : 4 = 58,25 \times 10^{-5}$ г або округло 0,0006 г.

Ще менш задовольняє цю вимогу осад з $L_p = 10^{-9}$ (прим., CaC_2O_4) або з $L = 10^{-8}$ (прим., CaCO_3).

Для того, щоб включити в сферу вагової аналізи якнайбільшу кількість осадів, і треба опрацювати такі умови осаджування, при яких практично нерозчинними були б навіть осади з $L_p = 10^{-8}$.

2. Осад має бути практично чистий, тобто відповідати формулі, що показує його склад. Цій вимозі осади, якщо не виконати низки умов, узагалі кажучи, не задовольняють, відомо бо, що через явище спряженого осаджування осади ніколи не бувають чисті. Отже, очевидно, що для осаджування треба створити такі умови, які б застерегали, по змозі, явище спряженого осаджування (прим., щоб BaSO_4 осідав без домішки BaCl_2 ; CaC_2O_4 — без домішок MgC_2O_4 тощо).

3. Осади мусять витримувати високі температури не розкладаючись.

Навіть тоді, коли склад осаду й вагової форми однакові, добуваючи вагову форму, осад слід прожарювати й таким чином швидко видалити сліди вогкості. Надто потрібно прожарювати тоді, коли добування вагової форми зв'язане із зміною складу осаду. Але чимало є осадів, що розкладаються від прожарювання так, що не дають потрібної вагової форми. Тим то, для потреб вагової аналізи треба добирати такі осади, які при високих температурах дають потрібну вагову форму, або слід прожарювання поставити в такі умови, при яких навіть при порівнюючі високих температурах утворилася потрібна вагова форма.

4. Осад у вигляді вагової форми не має змінювати свого складу при звичайній температурі (через вбирання вологи, CO_2 тощо).

Інакше бо під час зважування змінюватиметься вага.

5. За інших однакових умов, осад має забирати якнайменший об'єм: що менший об'єм, то менше виявляються явища спряженого осаджування, то швидше осад може фільтруватися та промивати. Очевидно, здобування осаду слід поставити в такі умови, які б за однакової кількості вжитої на дослідження речовини, дали змогу одержати осад мінімального об'єму.

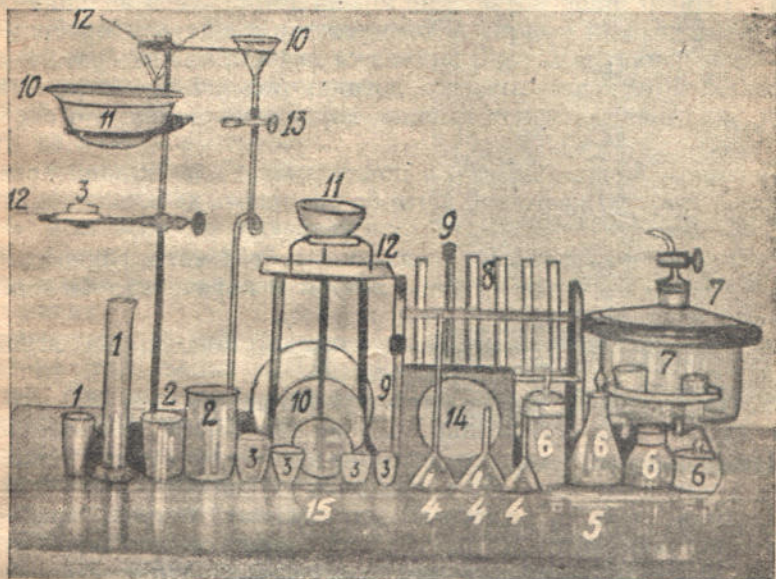
Кількісна аналіза має справу з дуже великою кількістю осадів, але майже жоден з них без застереження не задовольняє зазначених вище вимог. Тим то, методика вагової аналізи має створити умови, що роблять осади придатними до вагової аналізи. Цим і пояснюється те, чому число осадів, одержуваних під час вагової аналізи буває невелике, а вишукувати нові осади, які б задовольняли зформульовані вище вимоги, є важлива проблема цілої вагової аналізи.

Отже, перелічені моменти накреслюють такі три розділи вагової аналізи:

1. Апаратура, 2. Техніка, 3. Методика.

АПАРАТУРА

Годинникове скло, мал. 1₁₀. Годинникові стекла потрібні насамперед на те, щоб брати відсишку. Як до величини відсишки діаметр годинникових стекел може бути також різний. Найуживаніші годинникові стекла бувають діаметром 4 і 5 см. Годинникові стекла з меншим радіусом кривини кращі за плоскі.



Мал. 1.

1—мірні циліндри по 15 куб. см та по 100 куб. см; 2—склянки на 50 і 100 куб. см; 3—порцелянові бритвалі всякої форми й усіякі завбільшки; 4—лійка; 5—щипці; 6—ампули всякої форми й усіякі завбільшки; 7—ексикатори; 8—штатив з пробірками; 9—вчачки; 10—годинникові стекла всякі завбільшки; 11—порцелянові чашки; 12—трикутники; 13—затискач; 14—сітка азбестована; 15—рогова ложечка.

Більші годинникові стекла, діаметром 7—8 см, потрібні тоді, коли доводиться відважувати кількадесят грам речовини; крім того, на них зсипають сухі осади (перед тим, як класти їх у бритваль), коли їх спалюють окремо від фільтрів.

Дуже корисні в ваговій аналізі великі годинникові стекла, діаметром 12—15 см. Уживають їх для того, щоб укривати менші годинникові стекла (щоб захистити їх від порошу); щоб захистити від порошу склянки та чашки під час випарювання в них розчинів.

Порцелянові чашки, мал. 1₁₁ місткістю 100, 150 і 200 куб. см, потрібні або щоб переховувати в них годинникові стекла, або щоб

швидко нагрівати течиво, або, часом, щоб осаджувати аморфні кольорові осад.

Волосяні квачики, мал. 1₀, дуже потрібні, щоб остаточно переносити відсіпку в склянку, переносити сухий осад з годинникового скла в бритваль, знімати порошинки або паперові волокна з годинникового скла.

Менш придатні квачики пухкої консистенції з кулястим, мало не плоским, кінцем. Придатніші густі квачики із стіжкуватим кінцем.

Квачик треба попереду обмити спиртом ¹ та висушити при 30—40°.

Чистий та сухий квачик переховують у чистій зовсім сухій пробівці. До волосинок квачика не можна доторкатися пальцями, щоб волосинки не були мокрі. А тому квачик кладуть у пробівку волосинками донизу так, щоб, виймаючи квачик, можна брати його за держачок. Щоб кінець квачика, дотикаючи сь дна пробівки, не вигинався, доцільно держачок квачика вправити в корок, що закриває пробівку.

Квачиком можна знімати з порцелянової або скляної поверхні тільки зовсім сухі часточки; вогкі бо пристають до волосинок, і квачик псується.

Якщо старанно доглядати квачика, то він може служити дуже довгий час (щось років зо три), хоч би й користувалися ним для операцій з найрізноманітнішими осадами.

Склянки, мал. 1₂, уживають у ваговій аналізі на всякі потреби, вони бувають усяких розмірів.

Здобувати осад найпридатніші склянки на 150—200 куб. см; для осаджувача найпридатніші склянки 50—75 куб. см місткістю.

Маючи однакову місткість, склянки можуть бути всякі заввишки; краці є нижчі склянки, бо в них легше очищувати дно від осаду.

Пробівки, мал. 1₈, уживані для всяких потреб, слід мати штук із шість на штативі. Одну з них пристосовують переховувати квачик, у другій — готують осаджувач осаджувати аморфні осад. У решті пробівок випробовують повноту промивання; беруть кислоти чи луги тощо.

Прилад осаджувати кристалічні осад. Конструкцію прилада видно з доданого мал. 2. У колбу *a*, місткістю 100 куб. см, наливають розчину осаджувача. Через кавчук *b* вдимають повітря, щоб розчин осаджувача міг підійти скляною трубкою *c* і опустатися потім скляною та кавчуковою трубками *z* і через скляний відтягнений в капіляр кінчик *e*. Гвинтовий затискач *d* регулює швидкість витікання розчину осаджувача. Колбу закріплено за допомогою ланки, крім того, колба міцно стоїть на азбестовій сітці, покладеній на прикріпленому до штатива залізному кільці. Під сіткою до штатива прикріплено пальника *ж* з кавчуком *з*, що подає до пальника газ.

¹ Для цього наливають на годинникове скло трохи спирту й обмивають у ньому квачик.

Лійки, мал. 1₄. Лійка мусить мати нахил 60° і трубку 20-30 см завдовжки. Завдяки довгій трубці, фільтрування й промивання відбувається швидше.

Можна до лійки з короткою трубкою (за допомогою кавчукової трубки) прикріпити довгу скляну трубку або просту, або в вигляді Пікарової петельки.

Коли хочуть скористатися Бунзеновою формулою визначати число промивань, тоді можна приладнати до сполучної кавчукової трубки затискач. Коли течиво стікає, затискач закріплюється на скляній трубці; коли мийне течиво ллється на осад, затискач переносить на кавчукову трубку.

Промивалки, мал. 7а. Як зладжено промивалку, видно з малюнка. Рухомий, на кавчуковій трубці, кінчик потрібний на те, щоб зручніше змивати осад із стінок склянки.

Найзручніша в роботі промивалка—це промивалка місткістю півлітра. Доцільно шийку промивалки обмотати шворочкою, щоб можна було брати за шийку рукою, коли вода в колбі нагріта до кипіння.

Водяні ogrівники, мал. 2 В. Конструкція водяних ogrівників зрозуміла з малюнка. Водяні ogrівники є ніщо інше, як прилад кип'ятити воду. Пара кип'ячого течива швидко зігріває речі, поставлені на водяний ogrівник. Щоб нагрівати течиво, в якому на дні є осад, випарювати насухо течива в присутності осаду, водяні ogrівники є якнайпридатніші.

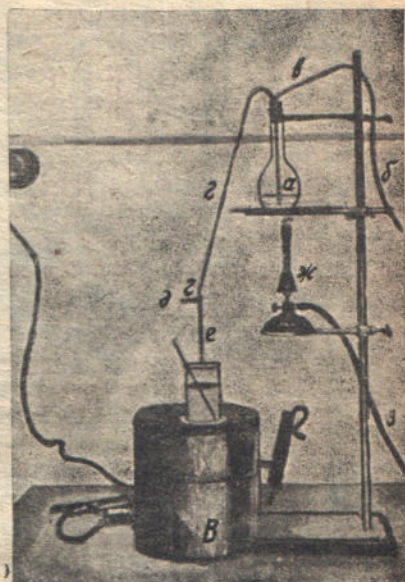
Найпрактичніші ogrівники із сталим рівнем, себто ogrівники, що в них рівень води автоматично підтримується на одному місці.

Воду в ogrівниках зігрівають або полум'ям газового пальника, або електрикою. Електричні ogrівники дуже зручні, але, якщо ними користуються дуже часто, вони швидко псуються.

Повітряні сушильні шафи, мал. 3. Конструкцію шаф видно з малюнка. Найменш придатні шафи без терморегулятора, що їх можна зігрівати полум'ям газового пальника; вони потребують надто багато уваги й зв'язують руки тому, хто з ними працює.

Найзручніші — електричні шафи. Вигідно мати дві шафи — одну нагрівати до $90-105-110^\circ$, другу — нагрівати до $130-140^\circ$.

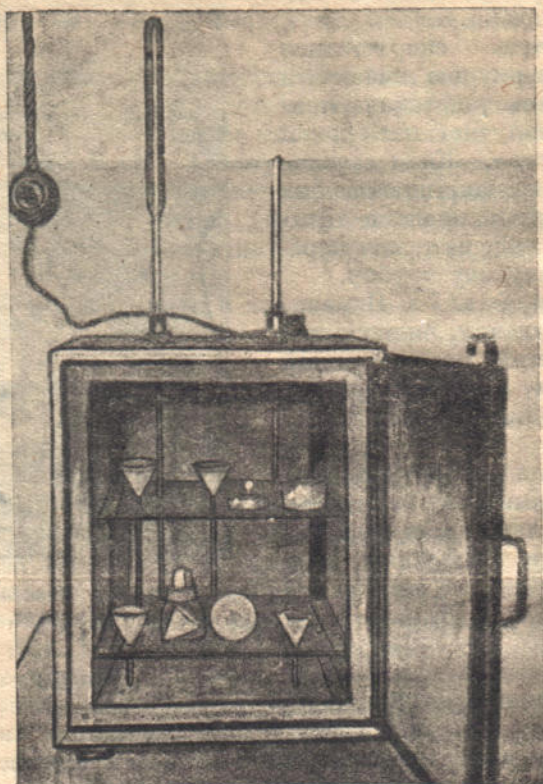
Сушильних шаф застосовують, визначаючи вогкість (вміром, в углях, силікатах тощо, провадячи сушіння при $105-110^\circ$),



Мал. 2. Прилад осаджувати кристалічні осад.

потім, коли сушать осад на паперових фільтрах та коли сушать осад в Гучевих бритвалях (мал. 4).

Порцелянові бритвали, мал. 1_з, уживають їх найрізноманітнішої величини й форми. Найпридатніші бритвали місткістю 20—30 куб. см.



Мал. 3. Сушильні шафа електрична.

Порцелянових бритвалів уживають, прожарюючи осад. Через погану теплопровідність порцеляни (у порівнянні з платиною) намагаються обмежити кількість осадів, що їх прожарюють у порцелянових бритвалях, а тому в них прожарюють такі осад, які не можна прожарювати в платинових бритвалях, та ті, що їх перелічено в опису цих бритвалів.

У порцелянових бритвалях не можна стоплювати речовин з їдкими лугами та содою, бо порцеляна при цьому псується.¹

¹ У бритвалях стоплюють з содою силікати, зокрема каолін, щоб їх розкласти й перевести далі в розчинний стан основи (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO тощо), що в них бувають. Але речовина порцеляни в головній масі складається саме з каоліну.

Гучеві бритвалі є ті самі порцелянові бритвалі, тільки із ситчастим донцем. Їх уживають і щоб фільтрувати, і щоб сушити, і в багатьох випадках навіть тоді, коли прожарюють осаді (мал. 10).

Останніми часами з'явилися в продажу скляні бритвалі з готовим уже фільтрівним дном (з дрібного скла, мал. 5). Пори фільтрівного шару різняться своєю величиною й цим дають можливість фільтрувати як грубо, так і дрібнозернисті осаді. Осаді, що наабируються, можна викидати, розчиняти, промивати та знову вживати бритвала для нових фільтрувань.

Є також порцелянові бритвалі з фільтрівною порцеляною масою.

Плятинові бритвалі. Плятина є дуже цінний матеріал завдяки її теплопровідності, хемічній стійкості та високій температурі топлення. Але плятина є дуже дорогий матеріал, а тому з нею слід поводитися дуже обережно; не класти в посуд речовин, що шкідливо впливають на плятину.

До таких речовин належить вільний хлор та бром, а також речовини, що їх вилучають гостра вода, мішанина HCl та HBr з HNO_3 ; не можна випарювати нітратних солей у присутності HCl . Не можна випарювати розчинів залізоII-хлориду (чи броміду), а також прожарювати магnezій-хлориду. Не можна випарювати в плятиновому посуді оксидників (KMnO_4 , KClO_3 , K_2CrO_4 тощо) у присутності HCl . У всіх перелічених випадках вилучається хлор, що, впливаючи на плятину, утворює плятинаIV-хлорид, який під час прожарювання розкладається, вилучаючи металеву плятину, а плятина вкриває стінки бритвала тонкою сірою або тьмяною смугою; її можна зчистити тільки морським піском.

Усі метали, а також такі неметали, як от P та As топляться з плятиною при високій температурі, через те посуд псується або пропадає зовсім (доводиться його перетоплювати).

Отож не можна стоплювати в плятиновому посуді оксиди й солі важких металів, що мають кисень, у присутності відновників, зо-



Мал. 4. Шафа сушити при звичайній температурі.

крема в присутності вугілля, та взагалі речовин, що дають від нагрівання вугілля (папір від фільтра, органічні кислоти, піридинові основи).



Мал. 5. Скляні бритвали фільтрувати, усякої форми й усякої завбільшки.

Але залізоIII-оксид можна без перешкод прожарювати в платиновому бритвалі, якщо прожарювання провадити в відсутності вугілля від фільтра.

Можна випарювати в платиновому бритвалі залізоIII-сульфат та залізоIII-нітрат і прожарювати далі, поки солі розкладуться й утвориться чистий залізоIII-оксид.

Не можна стоплювати в платиновому посуді їдких лугів, бо втворюється розчинний платиніт лугу.

Через те, що нітратні солі лужних металів, як їх прожарювати, дають дуги, лужні нітрати також не можна прожарювати в платиновому посуді.

Але розчини лугів, навіть коли їх кип'ятити, не впливають на платину. Натрій-сульфід (Na_2S) при високій температурі дуже руйнує платину: вона чорніє та навіть (якщо провадити багаторазові операції топлення в Na_2S) розпадається на частки. Тим то не можна стоплювати сульфатів лужних металів (прим., щоб мати сірчану печінку) у платиновому посуді (у платиновій ложці, платівці) з вуглем, бо в наслідок редукції втворюється сульфід лужного металю.

Карбонати лужних металів, хоч і не дуже, впливають на платину при температурі топлення їх — утворюється розчинний платиніт, що його часом можна відкрити, досліджуючи розчин (як перепускати в кислий розчин H_2S).

Трохи дужче впливає на платину, розчиняючи її, калій-гідросульфат (при температурі вивільнення SO_3), що його вживають на чищення платинового посуду. Але карбонатні солі та гідросульфати лужних металів впливають «м'яко» на платину, себо тільки на її зверхній шар, не виводячи з роботи платиновий посуд.

А втім, не слід зовсім стоплювати в платиновому посуді Li_2CO_3 , платина бо швидко продірається.

Не можна прожарювати платинового посуду в світляному полум'ї або в середовому (синьому) конусі полум'я, що в ньому є неперего-

ріле вугілля, тоді бо втворюється крихка плятина, яка швидко псується.

Навіть коли довго прожарювати платиновий посуд на полум'ї, що в ньому є доволі кисню (на дутті) або в електричній печі, то це практично не впливає на вагу платинового бритваля. Але, коли платину прожарювати на звичайному газовому полум'ї, бодай і на безколірному, але такому, що має сліди вуглецевих речовин, то вона помітно втрачає вазі: за de-Kopinck'ом¹ платиновий бритваль, як нагрівати його протягом 12 годин на полум'ї Бунзенового пальника, утрачає 16 мг.

Трикутник прожарювати бритвалі, мал. 1, складається звичайно з залізної дротини, просунутої крізь кварцові чи порцелянові трубки. На ці трубки накладають бритваль, коли щось хочуть прожарювати.

Часто порцелянова (рідше — кварцова) трубка б'ється, і дротина оголюється. Тим то, коли накладають на трикутник з оголеною дротиною платиновий бритваль, то пильнують, щоб бритваль під час прожарювання не доторкався до дротини, інакше бо дротина зліотується з бритвалем.

Щоб прожарювати платинові бритвалі, найпридатніши ї є трикутник з платинового товстого дроту.

Сітки мідні або залізні, укріті посередині азбестом, мал. 1₁₄; уживають їх, щоб нагрівати (а також випарювати) наляті в порцеляновий, скляний або платиновий посуд течива. На них же таки часом провадять легше прожарювання. Металічний дріт усередині азбесту часто оголюється, а тому на таких сітках не можна прожарювати речовини в платиновому посуді.

Металічні штативи з прикріпленими до них кільцями та залізні триніжки. Кільця, що їх прикріплюють до штатива, бувають усякі завбільшки. На маленькі кільця кладуть лійку, щоб фільтрувати; на більших кільцях, поклавши на них трикутник, прожарюють бритвалі, а поклавши азбестову сітку,² нагрівають або випарюють течива.

На залізних трикутниках можна також нагрівати та випарювати, але вони стійкіші за кільця, а тому на них доцільніше нагрівати велику кількість води, приміром, у промивалці.

Скляні плоскі платівки, квадратів чи круглі, з вирізом (збоку або посередині) для скляної палички (мал. 7). Такими платівками накривають склянки, щоб захистити їх уміст від пороху.

Слід мати на увазі те, що плоскі платівки доволі таки часто тріскаються: коли ними вкривають дуже нагріті течива, водяна пара, конденсуючи на спідньому боці платівки, нерівномірно нагріває її, і платівка тріскає. У такому випадку доцільно накривати годинниковим склом (опуклістю догори).

¹ Lehrbuch der qual. und quant. Chem. Anal, 1 (1904), 69.—Stolba пояснює зменшення ваги платини під час прожарювання втворенням платинокарбиду, що вивітрюється від полум'я. Dingl., 198 (1870), 177.

² Нагрівання та випарювання течива можна провадити й на неазбестованих сітках, але вони швидко прогорають.

□ *Ексикатори*, мал. 17. Ексикатори це є всякі завбільшки та всякої форми грубостінні складні посудини з грубостінною притертою покриткою. Ексикаторів уживають, щоб сушити речовини та посуд.

Як сушильного матеріалу звичайно вживають концентрованої сульфатної кислоти, зневодненого кальцій-хлориду (пористого) та фосфатного ангідриду. Сульфатної кислоти навряд чи можна дуже рекомендувати, не тільки через те, що коло неї небезпечно ходити, але й тому, що вона до деякої міри летка, а значить, здатна вкривати речовину та посуд в ексикаторі — це мені довелося спостерігати під час сушіння сублимованого йоду; G. König¹ також каже, що кристали заліза й залізний трикутник (в ексикаторі з H_2SO_4) укрилися скоринкою залізоII-сульфату. Schlösser² також спостерігав, що при тих самих умовах фенол-метил-фурфуран на годинниковому склі за 24 години зробився течним.

Кращий за сульфатну кислоту є кальцій-хлорид. Але, щоб сушити йод, його вживати не можна, бо йод забруднюється хлором, що втворюється в наслідок реакції: $CaCl_2 + J_2 = CaJ_2 + Cl_2$. На сушіння йоду краще вживати NaOH або фосфатного ангідриду, що його можна вважати за найкращу сушильну речовину.

Скляночки з притертою затичкою («ампулі»), мал. 16, бувають усякі завбільшки та всякої форми; уживають їх, щоб відважувати речовину, що змінюється на повітрі або через гігроскопічність (прим., сода, білильне вапно), або через леткість (прим., амоніаковий розчин).

У них же таки сушать речовину, щоб визначити відсоток вогкості. Для того доцільніше вживати нижчі але ширші ампулі.

Ампулі мусять мати добре пришліфовані покритки. Щоб визначити придатність ампуль, можна робити так. Наливають в ампулю щось із $\frac{1}{4}$ об'єму води, добре закривають покриткою, перекидають її дном догори. Якщо вода змочує не більш, як половину шліфу, то ампульку не можна вважати за придатну; якщо ампуля не в роботі, корисно між шліфом прокласти смужку фільтривного паперу.

Мірчих циліндрів уживають, щоб приблизно, але достатньою мірою для вагової аналізи, вимірювати об'єм течив, мал. 11.

Аналітичні фільтри. Щоб фільтрувати осаді, у ваговій аналізі уживають готових аналітичних фільтрів; для фільтра всякої величини відома вага попелу, який утворюється по спалюванні та прожарюванні фільтра.

Вагу цю слід відніматися від ваги осаду.

Величина живаного фільтра залежить від величини осадів. Для осадів, що про них говоритимемо в цій книзі, слід уживати фільтра діаметром 9 см.

¹ G. König, Chem. news, 63, 151.

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

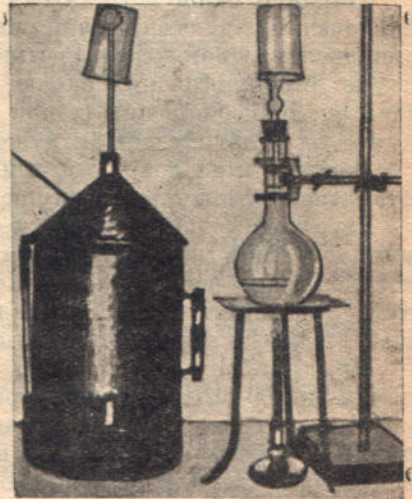
ТЕХНІКА

§ 1. Готування посуду до аналізу

Працювати коло вагової аналізу слід чисто. Не додержуючи чистоти, хемічної аналізу провадити аж ніяк не можна. Отже, перед тим, як братися до операцій осаджування, фільтрування тощо, слід належним способом очистити посуд від масних плям, порошок, що вкривають внутрішню частину посуду й не дозволяють воді рівномірно змочувати посуд. Найкращий засіб очищувати посуд — це обробити його міцною сульфатною кислотою, що її пізніше змивають водогінною водою й кінець-кінцем дестильованою. Щоб запобігти зайвого витрачання дестильованої води, її вживають у вигляді тоненького струменя (цівки).

Посуд, що в ньому провадять осаджування (переважно, склянка), крім того, пропарюють.

Обробляють сульфатною кислотою (у тягу) так. У склянку (колбу, пробівку тощо) наливають трохи сульфатної кислоти, попередньо добре споліскують дно, потім, поступінно нахилиючи склянку (колбу, пробівку тощо), змочують стінки в склянки, поки кислота наблизиться до краю склянки. Тоді, швидко обертаючи склянку, виливають кислоту в порцелянову чашку й тримають склянку над чашкою похило, поки стече більша частина кислоти. Тепер підносять склянку до



Мал. 6. Паровигорник. Ліворуч — електричний.

водогінного кранту, не швидко відкривають крант і направляють струмінь води на стінки склянки (щоб не було бризок), увесь час її обертаючи. Споліснувши 2-3 рази внутрішні стінки склянки, перекидають її догори дном і невеличким струменем споліскують зверху стінки склянки. Сульфатну кислоту можна вважати за відмиту, якщо останні краплини води, що стікають з краю склянки, не дають кислої реакції. Тоді споліскують внутрішні стінки склянки тоненьким струменем дестильованої води й пропарюють на паровигорнику, мал. 6. Спочатку внутрішня частина сповнюється туманом, що швидко прояснюється. Тоді склянку швидко висушують, вдимаючи в неї повітря кавчуковою грушею або міхом. У крайньому разі, перекинувши склянку догори дном, вдимають повітря ротом. Гаряча склянка сохне дуже швидко.

Якщо склянка була дуже забруднена й сульфатна кислота по першому обробленні не змогла геть зовсім очистити її стінок, то, коли проясниться туман під час пропарювання, на внутрішніх стінках помічається роса саме на неочищених місцях склянки. У цьому разі дальше пропарювання зайве, склянку треба ще раз обробити сульфатною кислотою й водою. Склянку можна вважати за чисту тільки тоді, коли внутрішні стінки її геть зовсім прозорі; тільки смужка біля краю склянки, де осад під час осаджування не торкається стінки, може бути вкрита росою.

Якщо склянка вперто не очищується, її слід споліснути міцним гарячим розчином ідкого лугу. Надто добре очищує спиртовий розчин лугу.

Старанно очищувати стінки склянки краще потрібно для того, щоб осад під час осаджування не приставав щільно до стінок і легко змивався із стінок водою. Із стінок, добре очищених сульфатною кислотою й вишліфованих парою, осад легко змивається водою на фільтр. До неочищених стінок осад щільно пристає й змити його водою на фільтр удасться дуже важко.

Пропарити та добре висушити слід також пробівку, де перехопуватиметься квачик, і ампулу.

Решту посуду пропарювати немає потреби; слід тільки пильнувати того, щоб під час оброблення внутрішніх стінок посуду кислотою або водою не було таких місць, що їх кислота (чи вода) не зможе, а обходить їх; це найбільш забруднені місця. Слід дбати, щоб і ці місця вкрила сульфатна кислота.

Надто добре слід обробити сульфатною кислотою ¹ скляну паличку перед осаджуванням кристалічних осадів. Ці осадки легко пристають часом доволі таки помітною скорінкою до скляної палички, на око хоч і чистої, але не обробленої сульфатною кислотою; з палички, старанно обробленої сульфатною кислотою, осад дуже легко змивається водою.

До частин посуду, обробленого сульфатною кислотою (надто до внутрішніх стінок склянки), не можна дотикатися пальцями: на тих місцях, де дотикаються, утворюються масні плями; їх не зможе вода й до них пристає осад.

Аж ніяк не слід очищені сульфатною кислотою та водою частини посуду витирати рушником (як це роблять з чайним посудом), від цього бо очищені частини знову забруднюються.

Витирати рушником треба тільки зверхні частини.

Зайва праця та марна трата часу оброблювати сульфатною кислотою та пропарювати зверхню стінку посуду, що до неї однаково дотикатимуться руками.

Годинникове скло споліскують сульфатною кислотою та водою й добре витирають фільтрівним папером; якщо на склі залишаються паперові волокна, їх знімають квачиком.

¹ Для того скляні палички добре зберігати в сульфатній кислоті й, виймаючи їх, споліскувати водою саме перед осаджуванням.

До очищеного годинникового скла, що на ньому зважують відсипку, не можна торкатися голими пальцями; скло слід брати або пінцетом, або вдвоє згорнутою смужкою паперу.

Порцеляновий бритваль очищують гарячою соляною кислотою 1 : 1, потім сульфатною кислотою й водою.

Доволі таки часто осади (CuO , Fe_2O_3), що забарвлюють дно та нижню частину в бритваля, не зникають від соляної кислоти. Це значить, що осади злутувалися з поливою порцеляни і їх так само не може взяти соляна кислота, як не бере вона зазначки фірми на зверхній частині бритваля.

Такі бритвалі можна вживати в роботі.

Очищений бритваль треба прожарити протягом 10—15 хвилин, остудити в ексикаторі та зважити.

Брудні платинові бритвалі очищують, стоплюючи їх з NaHSO_4 або KHSO_4 . Грудку гідросульфату, завбільшки з горіх, кладуть у бритваль і обережно, уникаючи розбрикування, розтоплюють. Стопленій масі дають охолонути й потім знову розтоплюють. Нахилиючи бритваль на всі боки, змочують розтопленою масою нижню половину бритваля й охолоджують. Застиглу масу знову нагрівають, при чому під час повторного нагріву температура топлення підвищується. По третьому охолодженні маса тошиться при такій високій температурі, що вилучається важка біла пара SO_3 . Тоді ще раз охолоджують, наливають щось із $\frac{2}{3}$ бритваля води й нагрівають, поки розчиниться (або відскочить від дна та стінок бритваля) застигла маса. Після того бритваль добре таки споліскують водою, прожарюють протягом 5—10 хвилин, охолоджують в ексикаторі й зважують.

Від Fe_2O_3 платиновий бритваль дуже легко можна очистити, нагріваючи його з соляною кислотою та невеликою кількістю цинам-хлориду.¹

До очищених порцелянових та платинових бритвалів не можна дотикатися голими пальцями; їх слід брати (щоб зважувати) пінцетом або смужкою згорнутого фільтрівного паперу. Зваживши прожарений осад, бритваль можна вже брати голими пальцями. Щипці треба почистити річковим піском (або шмергельованим папером) і фільтрівним папером. Коли стискають бритваль щипцями, то там, де ними торкаються, не мусить бути плям. Для того затискають щипцями згорнутий кілька разів фільтрівний папір і виймають з деяким напруженням; на папері не повинно бути брудних смуг.

Штатив з кільцями та триніжок слід добре очистити від порошу.

Кінець-кінцем добре очищують робітне місце на лабораторному столі та застилають його чистим папером.

§ 2. Послідовне сброблення осадку

(Осаджування)

Через те, що наприкінці осаджування течиво забирає об'єм мало не 150 куб. см, то осаджуючи вживають склянки,

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

місткістю 150 куб. см або 200 куб. см. Більшу склянку брати недоцільно.

В очищену склянку пересипають з годинникового скла відсіпку, визначену до четвертого десяткового знаку. Невеличкі частки аналізовуваної речовини, що прилипли до годинникового скла переносять у склянку двома способами. Їх можна змити з годинникового скла тоненьким струменем води. Для того годинникове скло ставлять сторч, направляють тоненьку цівку води на горішній край годинникового скла й, помалу переводячи цівку до нижнього краю скла та відповідним способом пересуваючи кінчик промивалки, змивають усю поверхню скла згори донизу та зліва направо. Воду, що стікає із скла, направляють на нижню частину внутрішньої стінки склянки (щоб уникнути розбризкування), відповідно нахилиючи її. Мокре спорожнене від відсіпки скло старанно витирають фільтрівним папером і кладуть у чисту порцелянову чашку, накривши її великим годинниковим склом або папером.

Частки речовини можна знімати з годинникового скла квачиком. Поставивши сторч скло, водять квачиком з горішнього краю скла до нижнього. Коли поверхня годинникового скла буде чиста, струшують з квачика прилиплі частки, для того квачиком натискають на нижній край скла, з силою вигинаючи квачик, потім смикають його вниз, від того квачик випростується, а частки, які пристали до нього, падають на дно склянки.

Перенісши відсіпку в склянку, накривають склянку годинниковим склом (або скляною платівкою чи папером) і відважують (на годинниковому склі або на папері) на технічних терезах осаджувач.

Якщо гаданий осад є кристалічний, то осаджувач переносять у колбу *a* (див. мал. 2). Тоді наливають у колбу *a* 50 куб. см, а в склянку з відсіпкою — щось із 100 куб. см гарячої води.

Попередніми спробами, уживаючи градуйованого циліндра, установлюють рівень, який займають 50 куб. см води в колбі та 100 куб. см у склянці. Цей рівень можна зазначити (якщо не можна покластися на око) на зверхній стінці колби або склянки вузькою смужкою проклеєного паперу.

Воду розчиняти аналізовану речовину та осаджувач, уживають гарячу, щоб не витратити часу на нагрівання розчину до температури кипіння. Щоб завжди була наготові гаряча вода, воду в промивалці весь час тримають при температурі, близькій до кипіння. Тому то слід рекомендувати на самому початку роботи ставити промивалку на азбестову сітку й нагрівати до такої міри, щоб вода не кишла, але все ж таки була гаряча.

Нагріваючи склянку з розчином, де провадять осаджування, слід зважати на таке.

Якщо нагрівати розчин у склянці з осадом на дні, то виникають такі великі поштовхи, що склянка від них підскакує, а частина течива з осадом може розбризкатися із склянки. Щоб запобігти цьому, треба енергійно мішати паличкою, увесь час скаламучуючи

осад і не даючи йому осісти. Якщо цього зробити не можна, то приймають палик на бік. На водяному огрівнику поштовхів не помітно.

Крім того, нагріваючи розчин, слід пильнувати того, щоб полум'я не було занадто велике, бо тоді дуже зігріваються (дуже ніж розчин) стінки в склянці над розчином. Це небажано через те, що дрібний осад, повзучи стінкою вгору, щільно пристає до неї, бо тоненька плівочка течива, яка підносить осад, швидко випаровує на гарячій стінці склянки. У наслідок цього, на тому місці, де перед осаджуванням був рівень течива, навколо цілої склянки залишається вузький пояс осад, що щільно пристає, і його пізніше важко відмивати.

Тому то слід користуватися помірним полум'ям, направляючи його в центр дна склянки.

А якщо стінки в склянці над розчином через щось перегрілися, то їх доцільно змочити тоненьким струменем холодної води.

Якщо нагрівають на водяному огрівнику, то такого перегріву не буває.

Нагрівши відповідним чином розчин у склянці, нагрівають, якщо це потрібно, розчин осаджувача в колбі *a*. Тепер відкривають гвинтовий затискач, тримаючи кінець трубки над пробівкою, і крізь каучук продимають у колбу *a* повітря. Коли розчин осаджувача почне стікати в пробівку, затискач регулюють так, щоб осаджувач витікав з відповідної трубки із швидкістю 2-3 або 4 краплини на секунду (залежно від властивостей осад).

Кінчик осаджувача фіксують над серединою склянки й на тій вишині від поверхні розчину, щоб краплини осаджувача, падаючи, не розбризкувалися. Швидко перші краплини осаджувача почали змішуватися з розчином, починають енергійно мішати склянкою паличкою за годинниковою стрілкою й навспак, роблячи зустрічні потоки. Повільне осаджування продовжують доти, доки виллють дві третини осаджувача; останню третину можна вилити швидко, цівкою.

Осаджуючи кристалічні осад, слід уникати доторкати до стінок склянки.

Коли закінчать осаджувати, паличку залишають у склянці, а склянку накривають годинниковим склом.

Якщо прилада осаджувати кристалічні осад немає, можна робити так: фіксують над склянкою лійку з покладеним на неї подвійним або потрійним фільтром (із звичайного паперу). Перед осаджуванням лійку дуже нагрівають, пропустивши через неї гарячу воду. Тоді в пробівку наливають осаджувача, нагрівають його поки закипить, і поমалу наливають на фільтр: осаджувач стікає в склянку краплинами.

Якщо осад аморфні, то осаджувач переносять у пробівку й розчиняють приблизно в 5 куб. см води. У разі потреби перед осаджуванням осаджувач нагрівають.

Відсіпку аналізовуваної речовини розчиняють щось у 10 куб. см гарячої води. Щоб такий невеликий об'єм розчину не охолов під час осаджування, склянку становлять на водяний огрівник або в порцелянову чашку з гарячою водою.

Осаджувач доливають швидко через паличку до розчину аналізовуваної речовини й старанно розмішують, дбаючи про те, щоб осаджувач геть увесь прореагував з осаджуваною речовиною.

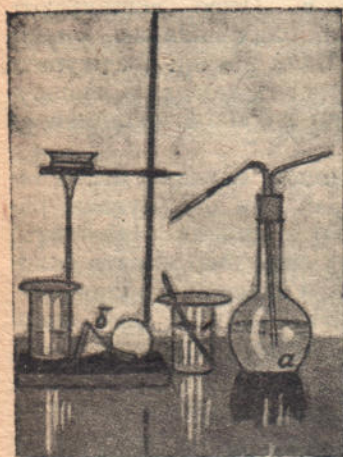
До втвореного аморфного осаду додають гарячої води (що гарячіша вода, то краще) стільки, щоб об'єм течива забирав приблизно 150 куб. см.

Далі добре перемішують, залишають паличку в склянці й накривають склянку годинниковим склом.

§ 3. Фільтрування та промивання

Для того, щоб перевести осад у вагову форму, що з неї обчислюють відсотковий уміст, треба його відокремити від течива; це роблять за допомогою фільтрування, мал. 7.

Фільтрують крізь спеціальні аналітичні фільтри всяких розмірів. Щоб фільтрувати та далі обробляти нормальні осад, найдоцільніше користуватися фільтрами діаметром 9 см. Аналітичні фільтри всяких фірм, усякого розміру та всякого призначення мають неоднакову вагу попелу, що втворюється, коли спалити та прожарити фільтр. Вага попелу в добрих фільтрах, узагалі кажучи, невелика (приміром, вага попелу фільтра 9 см Schleicher'a та Schull'я дорівнює 0,00011 г), і на неї можна іноді не зважати. Але коли вага фільтра розмірно велика, а вага прожареного осаду (вагової форми) невелика, то вагою попелу нехтувати не можна. Через те, що попіль від фільтра завжди домішується до осаду, вагу попелу слід віднімати від загальної ваги осаду. Тим то слід завжди знати вагу попелу фільтра, що крізь нього фільтрують осад.



Мал. 7. Злагодя фільтрувати.
а) промивалка, б) дві накріті фільтрівним папером лійки з осадом (С і О), щоб сушити.

Як загальне правило, до фільтрування беруться тоді, коли течиво над осадом робиться геть зовсім прозоре. На ділі можна фільтрувати й тоді, коли течиво над осадом трохи каламутне, але каламуть складається з порівнюючи великих зерняток, що не забивають пор у фільтрі. А якщо каламуть складена з дуже дрібних зерняток, то вони або можуть проходити крізь фільтр, і фільтрат робиться каламутний, або ж дрібні зерна осаду так забивають пори

в фільтрі, що течиво, яке спочатку швидко проходило крізь фільтр, скоро починає так повільно фільтруватися, що доцільніше зачекати зайвих 15—30 хвилин. Залежно від способу осаджування, кристалічні осад осідають, а течиво над ними практично ясніше (отже, можна фільтрувати) у межах 45 хв * і 1,25 — 1,5 год. Якщо за 1,5 години осад практично не осів, то це свідчить про якусь похибку під час осаджування: розчин недосить нагріто, не підкислено, коли потрібно було підкислити, тощо. Кристалічні осад осідають то краще, що гарячіший розчин перед осаджуванням, що повільніше осаджувано та що енергійніше розмішувано склянкою паличкою. Правильніше, бодай і повільніше, осаджування дає змогу швидше закінчувати фільтрувати та промивати.

Щодо аморфних осадів, то вони, як правило, осідають не більш, як за 5 хвилин. Але з умовою, щоб розчин, що з нього осаджують, був концентрований; осаджувач старанно змішують з осаджуваною речовиною; щоб течиво, що з нього осідає осад, було дуже нагріте. Отож не тільки осаджування провадять з гарячого розчину, але й здобутий осад обробляють також у міру можливости гарячою водою (довівши кінцевий об'єм до 150 куб. см).

Фільтрують так. Згорнутий учетверо аналітичний фільтр кладуть на лійку так, як це роблять у якісній аналізі. Потім фільтр натискають наниз до отвору лійки так, щоб він у всіх точках щільно прилягав до стінок лійки. Якщо такого щільного прилягання немає (через неправильний кут нахилу стінок лійки), то згортку фільтра всередині лійки роблять в іншому місці так, щоб фільтр по змозі щільно приставав до стінок лійки. Чекають, поки зайва вода вся стече вниз. Випіскувати воду з лійки на підлогу не рекомендується, бо випіскувана вода залишає на стінці лійки вище від фільтра вогку смужку; пізніш нею повзтиме вгору осад і забруднюватиме лійку, а часом він проходить у фільтрат канальцями поміж фільтром і стінкою лійки.

Лійку з вогким фільтром кладуть на трикутник або на мале кільце штатива, фіксуєючи лійку над склянкою, куди збігатиме фільтрат, так, щоб кінець лійки дотикався горішньої внутрішньої стінки склянки. Зверху склянку вкривають склянкою платівкою (або папером), що має на краю виріз, який охоплює лійку. (Злагодіть фільтрувати див. мал. 7).

Накривають склянку, щоб захистити фільтрат від пороху, що може потрапити в склянку з повітря чи з стелі.

Накривають склянку також у тому разі, коли фільтрат не доводиться далі досліджувати, бо часом буває (а надто наприкінці фільтрування), що фільтр рветься й осад проходить у фільтрат; тоді доводиться знову фільтрувати. Накривати треба, крім того, для того, щоб набути собі правдиву навичку: не забувати накривати склянки й тоді, коли фільтрат доведеться далі осаджувати.

* У рідких випадках осад так швидко осідає, що його можна фільтрувати вже за 30 хвилин.

Але ніяк не можна фіксувати лійку над серединою склянки, бо краплини, падаючи на фільтрат, спричинюють розбризкування фільтрату. Бризки можуть навіть вилітати з склянки на лабораторний стіл. Це й брудно, і зв'язано з утратою речовини. Дуже корисно перед фільтруванням крізь лійку з фільтром перепустити пробівку чи дві гарячої води, щоб прогріти лійку. Тоді течиво, наливане на лійку не охолоджуватиметься та швидше фільтруватиметься.

Виготовивши лійку та склянку, щоб фільтрувати, беруть скляну паличку, занурюють її на один сантиметр у лійку, фіксуючи її над стінкою лійки, а не над отвором (щоб часом не порвався фільтр). Беруть склянку з осадом, дотикаються горішнім краєм її до нижньої частини палички й обережно нахиляють. Течиво стікає паличкою на стінку лійки, потім до отвору й проходить крізь фільтр. Якщо течиво доволі таки гаряче, осад добре осів, нахил лійки правильний, а фільтр не занадто густий, то течиво можна злити геть усе одним заходом, не віднімаючи край склянки від палички. А якщо течиво фільтрується погано, то його наливають на фільтр стільки, щоб рівень течива не доходив до краю фільтра на один-два міліметри.

Тоді, нахиливши (обережно) у протилежний бік склянку, регулюють наливання течива таким темпом, щоб рівень його був постійний. Коли рука втомиться, склянку приймають від стінки, фіксуючи попереду склянку по змозі сторч. При такій умові краплина течива, що залишилася на краю склянки, опуститься вниз унутрішньою стінкою склянки. А якщо склянку прийняти від палички в нахиленому стані її, то краплина може опуститися зверхньою стінкою склянки, у наслідок цього втрачається частина змуденого в течиві осаду. Коли кілька краплин, що постікали висохнуть, слід їхнього руху показується в вигляді двох більш-менш помітних смужок висохлого осаду (нерозчинного в воді).

По тому, як течиво злило з осаду геть усе, беруться промивати осад. За мийне течиво править, залежно від осаду, або вода (холодна чи гаряча), або водний розчин електроліту. Перший раз можна промити декантацією. Для того до осаду додають щось із 15 куб. см мийного течива, добре розмішують, нахиляють склянку в бік носика (узагалі на той бік склянки, через який фільтрують) і чекають деякий час, поки більша частина осаду осяде. Тоді зливають через паличку течиво вкупі з частиною осаду на фільтр. Якнайменшими порціями зливають з палички осад, що пристав до неї. Наклавши на край склянки паличку, течиво змивають з частиною осаду на фільтр. Тримавши склянку похило, тонким струменем мийного течива змивають осад із стінок та дна склянки. Коли весь осад перенесено на фільтр, осад змивають з палички й починають промивати осад на фільтрі.

Коли осад геть увесь перенесено на фільтр, стінки склянки та паличка мусять мати такий самий вигляд, як перед початком осаджування. Для того слід дбати про чистоту склянки та палички й додержувати правил осаджування. Уживати кавчукових накопичувачів, що ними старанно труть об стінки склянки, щоб зняти

осад, річ зайва. Якщо осад не щільно пристав до стінки, то його неважко зняти, злегка натиснувши вогкою паличкою. А якщо осад щільно пристав (прим., на пояску, у наслідок перегріву склянки), то його знімають так.

Якщо він розчиняється, то додають краплину-дві концентрованого розчинника (HNO_3 для CuO ; NH_3 — для AgCl тощо), змочують нею за допомогою палички всі частини склянки, укриті осадом і нахиливши склянку в бік носика, змирають тонким струменем гарячої води стінки та дно склянки. Тепер знов осаджують і свіжеосаджений осад переносять на фільтр. Якщо осад не розчиняється ані в кислотах, ані в лугах (BaSO_4), то його знімають частиною аналітичного фільтра, у вигляді конуса фіксованого на кінчику пальця. Фільтрівний папір у тій частині, що нею знімають осад, змочують краплиною води або концентрованої нітратної кислоти. Фільтрівний папір укупі з осадом кидають у зважений бритваль і там спалюють та прожарюють. Якщо витрачено багато фільтрівного паперу (від аналітичного фільтра), то вагу його попелу беруть на увагу. Осад, що щільно пристав до палички, також знімають вогким фільтрівним папером аналітичного фільтра.

По тому, як осад перенесено на фільтр, беруться промивати осад на фільтрі. Для того струмінь мийного течива направляють на осад і, обертаючи кінчик промивалки, змочують осад. Коли рівень течива піднесеться на 1-2 мм до краю фільтра, чекають, коли течиво геть усее стече. Так повторюють разів зо 3-4, потім у пробівку набирають щось з 5 куб. см фільтрату, що стікає наприкінці останнього наповнення мийного течива; відповідним реактивом випробовують повність промивання. Коли дійшли повноти промивання, намагаються осад, що осів на цілій поверхні фільтра, за допомогою мийного течива зібрати в отворі лійки, щоб пізніш, коли він висохне, його можна легко висипати з фільтра.

Коли промивають осад, не треба мийне течиво направляти просто на осад, бо від того осад утрачатиметься (через розбризкування). Струмінь течива треба направляти на частину фільтра, не зайняту осадом, у крайньому разі, на горішню, не зайняту фільтром, частину лійки, а потім, не перериваючи струменя, направляють його на осад.

Якщо хочуть скористати Бунзенову формулу перевіряти число промивань, то доцільно вживати затискача закріпленого під лійкою.

Фільтруючи аморфні осад, слід уважати на таке: аморфні осаді від довгого дотикання до течива надто під час кип'ятіння) гіршають щодо своїх мийних властивостей, стають більш слизові. Тим то, осадивши осаді з гарячого розчину, їх треба зараз же фільтрувати та переносити на фільтр. Через те, що вони швидко осідають, то перед осаджуванням аморфного осаду слід приготувати все потрібне до фільтрування (лійку з фільтром, чисту склянку під лійкою тощо). По осаджуванні лійку прогрівають гарячою водою, а тоді починають фільтрувати.

Під час промивання (а часом і під час фільтрування), коли течиво повільно проходить у фільтр, лійку накривають годинниковим склом (опуклістю догори) або скляною платівкою.

4. Як дістають вагову форму


(Сушіння та прожарювання)

Щоб мати вагову форму, осад треба прожарити до сталої ваги. Таке прожарювання (а, значить, і спалювання фільтра) проводять двоюко: у сухому й вогкому стані.

Тому, хто вперше береться до вагової аналізи та не має достатньої навички, можна рекомендувати спалювати фільтр та прожарювати осад, попереду його висушивши.

Послідовні операції для того будуть такі.

Промивши осад, лійку вкривають шматком фільтрівного паперу, сагтиметрів на два більшим проти діаметра лійки. Посередині паперу попереду треба записати формулу осаду та ініціали (ім'я та прізвище) того, хто працює. На папір накладають долоню й загортають навколо лійки краї паперу так, що він у наслідок такої операції вкриває лійку в вигляді ковпака. Тепер на середину паперу з промивалки ллють невеличкими порціями воду, поки вона змочить увесь фільтрівний папір. Мокрі, відгорнуті додолу краї паперу пальцями щільно пригладжують до стінки. Після цього натискають на краї паперу, що пристали до лійки, і відривають їх. Щоб при тому папір не злязав з лійки, його зверху притримують.

Папір відривають саме біля горішнього краю лійки. Обдерті краї пригладжують зо всіх боків пальцями, при чому, паперовими волокнами краї паперу щільно пристають до лійки. Така паперова покрішка захищає вміст лійки від  яких випадкових домішок (надто зверху сушильної шафи). З другого боку, така покрішка тримається міцно, навіть коли перекинути лійку набік. Через те осад не втрачається (див. мал. 7б).

Укриту лійку з осадом ставлять у сушильну шафу й сушать мало не при 100°. Як сушити при вищих температурах (щось при 150°), папір робиться крихким і незручним для дальших маніпуляцій з ним. Само собою розуміється, що підвищувати температуру в шафі аж до зуглювання паперу зовсім не слід.

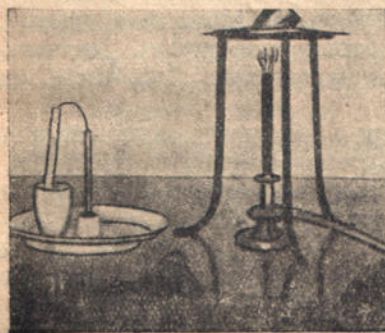
Сушіння триває дві-дві з половиною години. Часом багато течива по промиванні затримується в отворі лійки. Легким струшуванням його скидають на підлогу.

Ознаки, що свідчать про закінчення сушіння бувають неоднакові для кристалічних і аморфних осадів.

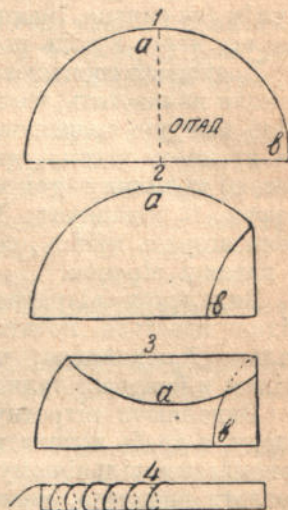
Висохлий кристалічний осад легко обсапється із стінок фільтра вниз, якщо ввести тоненький кінчик скляної палички в проміжок між фільтром і стінкою лійки та натиснути на фільтр. А якщо осад не обсапється вниз у вигляді дрібного порошку, то продовжують його сушити.

Для того, щоб визначити, чи висох осад, чи ні, підносять половину покришки. Якщо висих, покришку приймають геть, якщо сушіння треба продовжувати, то покришку закривають.

З висохлим осадом роблять так. На велике годинникове скло ставлять прожарений і зважений бритваць. Витягнений з лійки фільтр з осадом обережно перекидають над бритвалем і всувають фільтр відкритим боком у бритваць. Тепер обережно натискають на стінки фільтра й через те більша частина осаду висипається в бритваць. Для того, щоб скинути в бритваць і той осад, що щільно пристав до фільтра, не виймаючи фільтра



Мал. 8. Пристрій прожарювати в нахиленому бритвалі (прим., прожарювати $BaSO_4$); ліворуч — прилад спалювати фільтр.



Мал. 9. Готування фільтра до спалювання.

з бритваля, двома пальцями правої й лівої руки наближують протилежні стінки фільтра й злегка труть стінки фільтра одну об одну. Але навіть і при такій операції осад ніколи геть увесь не обсапється з фільтра, невелика його частина завжди залишається на фільтрі. Фільтр з залишками осаду виймають і спалюють, а бритваць накривають годинниковим склом (або папером).

Щоб спалити такий фільтр, не втративши осаду, треба робити так. Насамперед його обережно розгортають, так, щоб він прибрав вигляду, показаного на малюнку 9. Потім згортають гострувату частину фільтра, що її займає осад *б* (2); згортають також відкриту частину фільтра *а* (3). Тепер відкриті краї фільтра згорнуто, осад, який лежить наче в кашпучку, не може висипатися. Остаточо згортають фільтр у трубку (4) і обмотують не заняту осадом частину фільтра платиною дротинкою. Через те, що платинова дротинка обвиває частину фільтра, вільну від осаду, то нема чого боятися, що платина може стопитися з металічним продуктом відновлення осаду від вугля з фільтра. Спалювання фільтра відбувається в дві фази — звуглювання й спалювання на попіл. Бажано,

щоб обидві фази проходили поза бритвалем і щоб таким чином осад у бритвалі доторкався якнайменше до вугілля. Для того запалений на кінці (де в сліди осаду) фільтр тримають над бритвалем. Коли вугіль перестане горіти, починається процес спопелювання: вуглистий кістяк поволі згоряє (окремими виблисками), перетворюючись на попіл і, нарешті, падає в бритваль на осад. Якщо вуглистий кістяк мляво спопелюється, до нього підносять невеличке полум'я (не сильне, інакше бо полум'я розпоршить попіл з осадом), що від нього вугіль починає тліти.

Досконало спопелювати фільтр з осадом описаним способом майже ніколи не щастить, частина вугілля майже завжди вкриватиме осад. Щоб швидше спопелювати вугіль і застеретги відновлення осаду, на вуглисту частину спаленого фільтра пускають (капілярною шпетою) краплину - дві міцної нітратної кислоти й, обережно нагріваючи, її видаляють. Таку операцію повторюють декілька разів, поки згорить вугіль, себто поки перестануть з'являтися відблиски в вигляді зірочок.

Видалення нітратної кислоти є операція відповідальна; вона рідко вдається початківцям, бо вони найчастіш працюють неправильно й похапливо; частина осаду вискакує з бритваля; горішні стінки в бритвалі заляпано плямами осаду.

Видаляючи нітратну кислоту, не можна нагрівати бритваль зісподу, а треба починати це згори. Тепло, помалу переходячи вниз, допомагає повільнішому випаровуванню HNO_3 . Коли пару нітратної кислоти видалено, можна нагрівати бритваль ізсподу й тепер уже дужче.

Попереду, ніж удруге додавати HNO_3 , треба бритваль остудити так, щоб нітратна кислота не розбризувалася (бритваль можна вільно тримати голими руками).

Треба мати на увазі, що коли прожарюють плятиновий бритваль, то не можна доторкатися щипцями до розжареної до червоного жару частини бритваля (якщо, розуміється, на щипцях немає плятинових наконечників).

Описаним способом надто можна рекомендувати прожарювати дрібні, спорашковані осади, що дають куряву, коли їх пересипати (прим., $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.)

Є варіанти описаного способу. На велике годинникове скло кладуть середнє завбільшки годинникове скло й насипають на нього осад описаним вище способом. Частина осаду може впасти на велике годинникове скло. Якщо це помітять, то з великого годинникового скла осад за допомогою квачика обережно зсипають на середнє скло й закривають його великим годинниковим склом. Фільтр згортають та спалюють й прожарюють, як вище зазначено. Спопелювання за цим варіантом відбувається в відсутності головної маси осаду, а тому й обробляти нітратною кислотою можна швидше та легше. Але цей варіант потребує великої навички та уваги від того, хто працює, осад бо з годинникового скла доводиться зсипати, користуючись квачиком, у бритваль, поставлений на велике годин-

никове скло. Осад, що випадково розсипається мимо бритваля, пересипають остаточно в бритваль. Описані два варіанти можна рекомундувати, коли прожарюють осад оксидів і солей важких металів, які легко редукуються від вугілля з фільтра (надто CuO).

Другий варіант не можна рекомундувати прожарювати осад $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, бо занадто він уже дрібнозернистий і під час пересипання легко курить.

Найвигідніше спалювати осад вогкий. Для того щойно промитий осад обережно виймають на фільтр із лійки, згортають краї фільтра й кладуть у зважений бритваль конусом догори (щоб запобігти втраті від розбризкування).

Бритваль спочатку нагрівають віддаль від полум'я (на віддалі 15—20 см). Потім віддаль поволі зменшують. Коли фільтр висохне, бритваль нагрівають до температури, що при ній фільтр спалахкує. Коли фільтр перестане горіти, дають дужчий жар, поки фільтр спопелюється. У разі потреби обробляють міцною нітратною кислотою (щоб швидше закінчити спопелювання). Цим способом, швидшим проти інших, спалюють осад, які не редукуються від вугілля з фільтра — Al_2O_3 , SiO_2 , CaO .

При всяких способах спалювання по спопелюванні осад прожарюють протягом 30—40 хвилин, а то й більше, на звичайному пальнику або на дутті, як до осаду.

Прожарений бритваль ставлять в ексикатор і переносять у вагову кімнату до терезів. За 15 хвилин (якщо бритваль платиновий) або за півгодини (як порцеляновий) бритваль знову зважують, а потім знову прожарюють протягом 10—15 хвилин. Знов остуджують і зважують. Якщо різниця в вазі велика, доходить одного міліграма або 4—6 у четвертому знаку, то операцію прожарювання, остуджування та зважування знову повторюють. А якщо різниця буде 0,0001—0,0002 г, то вагу осаду вважають за всталену, а операцію прожарювання за закінчену. Це й зветься прожарюванням до сталої ваги. Віднімаючи від знайденої ваги вагу бритваля та вагу попелу фільтра, одержують вагову форму, що на підставі її й обчислюють відсотковий уміст.

Може статися й так, що під час прожарювання бритваль укривається (від чадного полум'я) сажею. Сажу видаляють, нагріваючи вкрите нею місце вскісно. Бокова частина полум'я, завдяки припливу достатньої кількості кисню, енергійно спалює сажу.

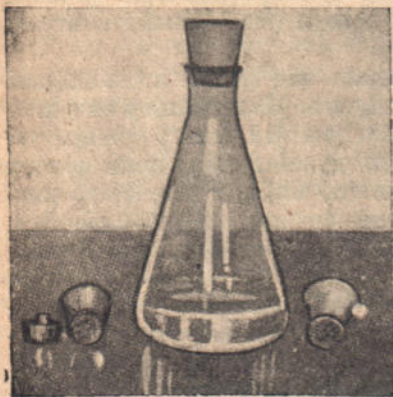
§ 5. Оброблення осаду в Іучевому бритвалі

Іучева бритваля вживають, переважно, обробляючи осад, що розкладаються від високої температури (приміром, AgCl). Готують Іучів бритваль так.

На ситчасте дно бритваля кладуть густим шаром довговолоннястий азбест. Коли все дно вкрите, кладуть другий шар у напрямі, сторчовому до першого.

Тепер кладуть у пробівку дрібноволоконястого азбесту, завбільшки з горіх, наливають щось із $\frac{3}{4}$ пробівки води й з силою сколчують. За короткий час великі та важкі волокна осідають на дно, а дрібний азбест залишається змулений. Цим змуленим азбестом і заливають дно в бритвалі, а бритваль приладнують у шийці Ерленмаєрової колби або, але це гірше, на порцеляновому трикутнику (мал. 10).

Змулений азбест зливають не на саме дно бритваля, бо подвійний



Мал. 10. Устава фільтрувати в Іучевому бритвалі. Праворуч — порцеляновий Іучів бритваль. Ліворуч — платиновий бритваль з ситуватим дном, а поруч платиновий ковпачок накривати дно бритваля під час прожарювання.

шар азбесту, що є на дні, під впливом течива, яке падає, може розійтися на всі боки й оголити дно бритваля. Через те змулений азбест направляють за допомогою палички на долішню частину стінки бритваля. Ударившись об стінку, течиво повільно стікає на дно й рівномірно його заливає. По декількох таких заповненнях та остаточного стікання течива дно в бритвалі здається зовсім гладеньким; рядів горішнього шару азбесту зовсім не помітно. Тоді перестають наповнювати дрібнозернястим змуленим азбестом і починають промивати водою здобутий азбестовий шар. Промивання має видалити з пор азбестового шару найдрібніші волоконця азбесту, які через свій невеликий розмір не можуть затримуватися в порах азбестового шару, а тому, коли фільтрують та промивають осад, вони переходять у фільтрат, і в наслідок того зменшується вага бритваля.

Водою промивають так само, як і наповняють змуленим азбестом, себто направляючи воду за допомогою палички на стінки бритваля. Промивають водою доти, доки в фільтраті, зібраному в пробівці, об'ємом одного бритваля, зникне опалесценція від змулених найтонших волоконця азбесту.

В остаточному вигляді фільтрівний азбестовий шар буває завгрубшки 2-3 мм і має рівну поверхню.

Виготований отак бритваль треба висушити при 130° до сталої ваги. Щоб сушіння відбувалося швидше, спочатку видаляють воду, що набралася в отворах дна фільтра. Для того з шматочків паперу готують різку й на неї натискають дном бритваля, поки папір перестане вбирати в себе вогкість.

Тепер бритваль становлять у сушильну шафу на підстільку з фільтрівного паперу; папір, не перешкоджаючи випарюванню води, захищає бритваль від усяких домішок, які можуть у нього потрапити.

Випадкові короточасові відступлення температури на 10° угору й униз від 130° не мають практичної ваги.

Сталої ваги бритваля доходять за 2-2,5 години сушіння. Коли дійдуть сталої ваги бритваля, крізь нього фільтрують і промивають осад AgCl таким самим способом, який зазначено для промивання водою. Промитий осад сушать так само, як зазначено вище (себто вживаючи спочатку фільтрівного паперу).

В одному й тому самому бритвалі можна фільтрувати та промивати кількадесят осадів. Коли їх набереться доволі багато й стає важко користуватися з бритваля, різку осадів, саме до азбестового шару, виймають, азбестовий шар промивають розведеним амоніаком, потім гарячою водою й сушать до сталої ваги.

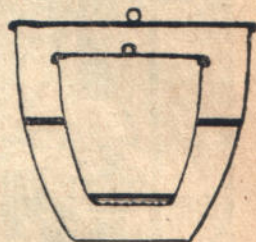
Не тільки AgCl можна фільтрувати в гучевому бритвалі, але й інші осад (приміром, BaSO_4 , PbSO_4 тощо). Надто доцільно фільтрувати крізь Гучів бритваль такі осад, які по редукуванні вуглем від фільтра важко або й зовсім не можна повернути до первісного вигляду (приміром, BaCrO_4). Звісно, такі осад, як BaSO_4 або PbSO_4 недосить висушити до сталої ваги, їх слід прожарювати. Щоб уникнути редукування осадів (під впливом редуційних газів крізь ситувате дно), Гучеві бритвалі прожарюють, ставлячи їх на азбестове кільце в великому порцеляновому бритвалі (див. мал. 11). Нагрівають на полум'ї, звісно, надвірній бритваль. Прожарюють до сталої ваги. Крім порцелянових бритвалей, є ще платинові бритвалі з ситуватим дном (Neubauer'ові). З ними працювати ще зручніше.

Звичайно готують Гучів бритваль, уживаючи ситуватої платівки, що її кладуть на азбестовий шар, а зверху накривають ще шаром дрібноволокнястого азбесту. Поза всім, фільтрують за допомогою смоківки під зменшеним тиском.

Як довів досвід, те й те є зайве ускладнення. Поза тим, обидва ті ускладнення, роблячи грубшим та густішим фільтрівний шар, спричинюють повільніше фільтрування. У всякому разі, Гучевих бритвалів, виготованих за зазначеним вище способом, уживано протягом 15 років як під час дослідчої праці, так і по студентських лабораторіях К. П. І., і вони виявили цілковиту придатність як з погляду чистоти фільтрату, так і швидкості фільтрування. А готування їх менш складне, ніж загальневживане.

§ 6. Випарювання течива

Випарювати найкраще на водяному ogrівнику, мал. 12 та 2 В. Порцелянову посудину можна становити просто на мідне кільце ogrівника. Платинову ж посудину, надто зважену вже, можна становити на мідні кільця, попереду обмотавши мідне кільце в 3-4 місцях смужками фільтрівного паперу.

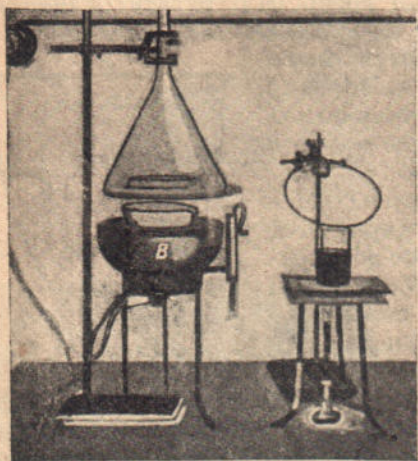


Мал. 11.

Смужки паперу доводиться підкладати й під порцелянові брит-валі, коли під час великого кипіння води пара важко проходить крізь шпари між кільцями.

Можна швидко випарювати течиво,¹ користуючись таким пристроєм (принцип повітряного ogrівника).

На азбестову сітку кладуть порцеляновий трикутник, а на нього



Мал. 12. Випарювання на водяному ogrівнику (електричному) та на подвійній сітці з прокладкою з трикутника, в якого дротяні кінці зігнуто під простим кутом.

ще сітку. На другу сітку становлять склянку або чашку з розчином, мал. 12. Спідню сітку нагрівають полум'ям пальника, регулюючи величину полум'я так, щоб течиво кипіло.

Ще швидше можна випарювати течиво (до 100 куб. см за годину), якщо злагоду змінити так. Металічні кінці трикутника загинають під більшим чи меншим кутом біля самого трикутника або ближче до кінця дротини й становлять на сітку (на цей раз трикутник має павукуватий вигляд, див. мал. 1₂). На трикутник ставлять чашку чи склянку з розчином. Вишину ніжок трикутника можна так регулювати, що, коли нагрівати спідню сітку на найбільшому полум'ї, течиво дуже випаровує, а не кипить.

Щоб оберігати випарюване течиво від порошу, що може в нього потрапити, його вкривають зверху на деякій віддалі або запобіжною лійкою, або годинниковим склом (або скляною платівкою).

Течива, що мають кислоти та амоніак, не можна випарювати на лябораторному столі; для того треба користуватися тягом.

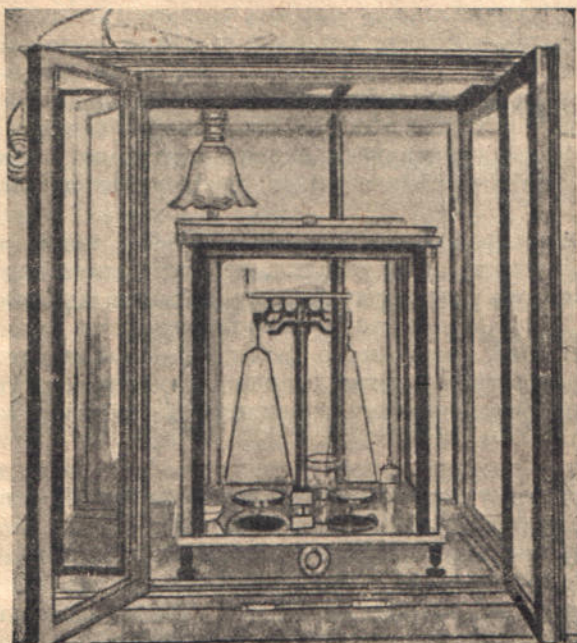
§ 7. Зважування

Аналітичні терези (мал. 13) є найцінніший інструмент наукового дослідження, що має на меті кількісно оцінити досліджуване явище. Без точних терезів лябораторію кількісної аналізи уявити собі не можна, значить, і заводська лябораторія, що працює коло хеміко-аналітичного контролю виробництва, без точних терезів обійтися не може. Звідси зрозуміла потреба обачного поводження з терезами та додержання всіх поданих нижче правил обережності, яких слід додержувати під час зважування.

Початківцеві, що вперше береться зважувати на аналітичних терезах, слід зважати на таке.

Через середину коромисла, у долішній його частині та прямо-висно до нього, вроблено призму (агатову або сталеву); рубом призма

обернена вниз. У горішньому перекрої колонки, що підтримує коромисло, вроблено платівку (агатову або сталеву), старанно відполіровану. Під час зважування коромисло спирається рубом призми на відполіровану поверхню. Що гостріший руб призми, що полірована, то легше, то «чутливіше» коромисло хи-



Мал. 13.

тається. Коли довго користуватися терезами, руб призми тупиться, руйнується полірування платівки. У наслідок цього терези втрачають свою відчутливість до найменшого навантаження, терези стають мало чутливі. Надто швидко зношується руб призми, якщо на шальці терезів кладуть вантаж тоді, коли руб призми лежить на платівці.

Щоб запобігти зайвому зношуванню тертьових частин у терезі на той час, коли на терезах нічого не зважують, терези мають особливий механізм, який називається аретиром. Аретир за допомогою простого механізму можна підіймати та опускати. Піднятий аретир своєю вилкою підносить коромисло вкупі з призмою над платівкою. У цей час коромисло не може хитатися й, очевидно, у цей час ми, не боячися за цілість терезів, можемо накладати на шальки терезів вантаж. Коли аретир опущено, руб призми лягає на відполіровану платівку, і коромисло має можливість хитатися.

Про рух частин коромисла вгору чи вниз змірковують з руху стрілки праворуч чи ліворуч; стрілка спускається додолу з центра коромисла. Опускаючись униз права частина коромисла переміщує

стрілку ліворуч, і, навпаки, рух стрілки праворуч свідчить про опускання лівої частини коромисла.

Аналітичні терези мусять реагувати опусканням коромисла вгору чи вниз або хитанням стрілки праворуч чи ліворуч на дуже невеличке навантаження, що доходить десятих частин міліграма або десятитисячних грама. Добрі аналітичні терези мусять зважувати щось із 0,0001 грама.

Щоб точно прочитувати хитання стрілки, до нижньої частини колонки прикріплено скалю з нанесеними на ній двадцятьма поділками. Нулеву та кожну п'яту поділку означено довшими лініями, решту поділок коротшими лініями. Віддаль між двома рисками є ціла поділка, але, щоб урахувати навантаження, що відповідає десяти часткам міліграма, доводиться прочитувати десяті частки поділок.

Ці поділки прочитують на око. Треба вміти прочитувати швидко в той момент, коли стрілка, пересуваючись над поділками, на мить спиняється в своєму крайньому (зліва чи справа) становищу. Поділку 0,5, що відповідає становищу стрілки саме посередині між двома рисками, можна легко прочитати, а решту десятих частин поділки початківцеві не легко вдається прочитувати. Тим то початківцеві можна рекомендувати перемогти ці труднощі з самого початку за допомогою вправ.

Прочитуючи поділки, треба нерухомо фіксувати голову й до того ж завжди в тому самому пункті відносно терезів. Це видно хоч би з того, що коли придивлятися до нерухокої стрілки один раз зліва, а другий раз справа, стрілка покаже на скалі неоднакові місця, а значить, і прочит буде неоднаковий.

Звідси зрозуміло, що неправдиво роблять ті, хто нахилиє голову в бік стрілки, коли вона рухається.

Для того, щоб стрілка почала хитатися, треба опустити аретир, повернувши диск у долішній передній частині терезів. Повертати диск треба спочатку дуже повільно, поки стрілка, що опускається, почне помітно рухатися, ознака, що призма лягла своїм рубом на поліровану платівку. Тоді диск можна крутити (у той самий бік) швидше й до відпору.

Слід дбати про те, щоб стрілка завжди хиталася біля середньої (десятої) поділки, по зможі, не виходячи поза межі п'ятої і п'ятнадцятої. Цього доходять, обережно опускаючи аретир.

Давши вище такі попередні зауваження, перейдемо тепер до техніки зважування.

У повсякденному житті перед зважуванням урівноважують шальки терезів; це позначається становищем стрілки проти будь-якої позначки, що означає середнє становище. Тепер на одну шальку терезів кладуть річ, а на другу — важки доти, доки стрілка терезів не стане проти позначки.

Зважуючи на аналітичних терезах, також визначають «позначку», себто поділку скалі, що проти неї спиняється стрілка в становищу рівноваги.

Потім урівноважують зважувану річ важками доти, доки стрілка спиниться близько праворуч чи ліворуч від першої поділки.

Досягти того, щоб стрілка, коли зважують річ, зайняла геть тожне становище з першим, майже ніколи не вдається.¹ Тим то під час зважування на аналітичних терезах завжди буває різниця між другим і першим становищем стрілки. Через те під час зважування на аналітичних терезах є новий момент, що має перелічити різницю в поділках на вагу. Ця вага звичайно доходить десятих частин міліграма.

Отже, зважування на аналітичних терезах переходить три фази, які ми послідовно й опишемо нижче.

Перша фаза. Визначення нулевої точки ненавантажених терезів. Під цим розуміється та поділка скалі, що проти неї спинилася б стрілка після довгого хитання. На ділі ніколи не чекають, щоб стрілка геть зовсім спинилася, хитається бо вона занадто довго, але намагаються за допомогою обчислень визначити, на якій поділці спинилася б стрілка, якби її пустити саму по собі. Неважко зрозуміти, що така поділка буде пересічне арифметичне з двох (праворуч і ліворуч) становищ стрілки.

Практично нулеву точку ненавантажених терезів визначають так.

Обережно опускають аретир, при чому стрілка терезів починає хитатися. Перше хитання, як випадкове, не прочитують. Прочитувати починають з другого хитання. Перше хитання стрілки, як до обставин, може бути праворуч або ліворуч, а через те починати прочитувати доводиться зліва або справа. Звичайно прочитують (і записують) непаристе число раз, і саме три (або навіть п'ять) рази, при чому два прочити (беручи потім пересічне від них) (з одного боку від середньої) (десятої) поділки, а один з другого боку. Після того аретир підіймають. Таким чином, ми знатимемо дві поділки скалі, які за даного становища терезів відзначено стрілкою з обох боків від середньої поділки. Пересічне з цих двох поділок і дає нам нулеву точку (e_1) ненавантажених терезів.

Наслідки прочитів та обчислень записуємо в зошит так:

З лівого боку	З правого боку	
7,1	11,6	$e_1 = \frac{7,2 + 11,6}{2} = 9,4$
7,3		
7,2		
або 8,0	12,2	$e_1 = \frac{8 + 12,2}{2} = 10,1$
	12,1	
	12,2	

Друга фаза. Визначення нулевої точки навантажених терезів.

Якщо вага зважуваної речі (приміром, годинникового скла) нам зовсім невідома, то треба визначити її приблизну вагу на терезах технічних; це робиться далеко швидше, ніж на терезах аналітичних. Припустімо, що на технічних терезах річ важить 8,3 г.

¹ Крім тих випадків, коли, не шкодуючи часу, свідомо цього прагнуть.

Тепер зважувану річ, скажімо, годинникове скло, кладуть на ліву шальку терезів, а на праву кладуть важки, що показують ту вагу, яку знайдено на терезах технічних, себто 8,3 г. Обережно опускаємо аретир. Припустімо, що стрілка раптом переміщається з правого боку на лівий. Це значить, що важки занадто перетягають. Підіймаємо аретир. Пінцетом знімаємо 0,1 г і знов опускаємо аретир. Знову стрілка переміщається з правого боку на лівий, але зовсім повільно. Значить, важки 8,2 г, що лежать на правій шальці терезів тільки трохи важчі за годинникове скло. Підіймаємо аретир. Приймаємо 0,2 г і замість них кладемо 0,1 та 0,05 г. Коли опустити аретир, стрілка, хоч і повільно, але переміщується вже з лівого боку на правий. Значить, скло важче за важки. Піднявши аретир, кладемо на праву шальку 0,01 г. Опустивши аретир, помічаємо, що хитання не виходять за межі скалі, переміщаючись більше в правий бік. Це значить, що до важків треба додати ще дуже невеличкий вантаж, завважки кілька міліграмів.



Мал. 14.

За міліграмові важки править пересувний важок або райтер. Це є алюмінійна (або платинова) дротина, зігнута посередині в кільце. Близько кільця дротину вигнуто з двох боків мало не під простим кутом в одній площині з кільцем. Утворюється фігура на двох ніжках (див. мал. 14), що завдяки ним райтер легко можна надівати на коромисло та пересувати на ньому. На коромислі є поділки цілі (довші риски) і десяті (коротші риски). Становище райтера на будь-якій цілій поділці означає відповідне число міліграмів.

Приміром, коли за допомогою особливої злагоди, що є над коромислом, пересунемо райтера на четверту поділку, це означатиме те саме, як би ми поклали на праву шальку терезів чотири міліграми. Ідеально точно ми не можемо накласти райтера на ту чи на ту поділку. Це залежить або від того, що кільце нерівно лягає на коромисло, або райтер перевищується на той чи на той бік тощо. Але ця помилка проти цілої поділки дає невеликий відсоток, а проти десятих часток відсоткова помилка може бути й неприпустимою. Тим то визначати десяті частки міліграма найкраще за допомогою обчислень, а не користуватися для того десятими частками коромисла.

Припустімо, що, наклепавши райтера на четверту поділку та опустивши аретир, ми помітимо, як стрілка хитається між п'ятою і п'ятнадцятою поділкою. Значить, ми дійшли приблизної (а може й точної) рівноваги. Тепер щільно зачинаємо дверці терезів, опускаючи та підіймаючи обережно аретир, спиняємо гойдання шальок і, коли вони перестануть гойдатися, зовсім опускаємо аретир. Прочитуємо поділки й визначаємо нульову точку навантажених терезів (e_2).

При цьому можливі два випадки.

У першому, дуже рідкому, хоч і приємному для аналітика випадку $e_2 = e_1$ себто в даному випадку $e_2 = 9,4$. Таке збігання e_2 і e_1 означає, що зважування закінчено й що скло важить $8 + 0,1 + 0,05 + 0,01 + 0,004$ (райтер) = 8,1640 г.

Але звичайно e_2 не дорівнює e_1 , при чому e_2 може бути або більше, або менше за e_1 , це видно з поданих нижче двох варіантів записів:

	З лівого боку	З правого боку	
Перший варіант	6,5	11,3	$e_2 = \frac{6,5+11,2}{2} = 8,85$ (окр., 8,9)
		$\frac{11,1}{11,2}$	
Другий варіант	9,3	13,8	$e_2 = \frac{9,3+13,7}{2} = 11,5$
		$\frac{13,6}{13,7}$	

Виявляється, що в обох варіантах e_2 близьке до e_1 , але не збігається з ним. Значить, між e_2 і e_1 буде якась різниця щодо поділок, яку доведеться перерахувати на десяті частки міліграма.

Але в першому варіанті e_2 менше за e_1 а тому різниця $e_2 - e_1$ буде від'ємна: $8,9 - 9,4 = -0,5$.

Другий варіант дає різницю додатну: $11,5 - 9,4 = 2,1$.

Знайдену різницю в поділках: $-0,5$ (перший варіант) або $2,1$ (другий варіант) треба зазначити десятими частками міліграма й відповідно змінити знайдену до того вагу $-8,1640$ г. Це становить завдання третьої фази зважування.

Третя фаза. Щоб визначити, якому числу десятих часток міліграма відповідає $-0,5$ та $2,1$ поділок, себто різниця $e_2 - e_1$, роблять так.

Переміщують райтер у правий бік або в лівий на одну поділку, а це відповідає перевантаженню чи недовантаженню в один міліграм, опускають аретир, прочитують і визначають становище рівноваги при новому становищу райтера. Різниця між останнім і попереднім становищем рівноваги дає число поділок, що відповідає вантажів один міліграм.

Число поділок, що на них змінюється становище рівноваги, коли міняти вантаж один міліграм, зветься чутливість терезів.

Що чутливіші терези, то на більше число поділок відхиляється стрілка від попереднього становища рівноваги при навантаженні одного міліграма.

Припустімо, що, коли пересунути райтер (у правий чи лівий бік) на одну поділку (на коромислі), нове становище рівноваги змінилося на a поділок (на скалі). Тоді можна скласти пропорцію a поділок відповідають одному міліграмові, а скільком міліграмам відповідає $-0,5$ (або $2,1$) поділок.

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

$$\begin{array}{l} a \text{ поділок} - 1 \text{ мг} \\ 2,1 \quad \text{»} \quad - x \end{array} \quad x = \frac{2,1 \times 1}{a}$$

У даному разі a є чутливість; $-0,5$ та $2,1$ є $e_2 - e_1$. Таким чином, висновуємо правило: щоб показати число поділок на міліграми, ізнцію $e_2 - e_1$ поділяємо на чутливість.

Питання, в який бік треба пересунути райтер, щоб змінити навантаження один міліграм.

По суті, можна пересувати й у правий бік, і в лівий, але практично вигідніше пересувати в той бік, де б нове становище рівноваги стрілки переміщувалося до центра. Ясно бо, коли становище рівноваги зсунулося від середньої лінії, приміром, у лівий бік, а перемістивши райтер на коромислі, ми перемістимо нове становище рівноваги також у лівий бік, то хитання стрілки перейдуть за п'яту поділку, трохи не виходячи за межі скалі.

Щоб становище рівноваги, коли переміщують райтер, пересувалося до центра, слід додержувати такого правила: *пересувати райтера в той бік на коромислі, куди переміщується становище рівноваги відносно середньої (десятої) поділки скалі.*

Щоб пояснити сказане, продовжмо описувати зважування, узявши на увагу обидва згадані вище варіанти.

За першим варіантом, $e_2=8,9$. Значить, становище рівноваги навантажених терезів порівняно з терезами ненавантаженими ($e_1=9,4$), пересунулося в лівий бік. А коли це так, то переміщуємо райтер також у лівий бік, себто з четвертої поділки на третю. Щоб не забути, з якої поділки (з другої чи з четвертої) переміщено райтера, запишімо: $R=4$. Опускаємо аретир, прочитаємо хитання стрілки й запишемо:

$$\begin{array}{r} 10,5 \\ \frac{12,4}{12,5} \end{array} \quad e_3 = \frac{10,5 + 12,5}{2} = 11,5 \quad R = 4$$

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

Далі знаходимо

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

(округло).

Таким чином, точна вага годинникового скла дорівнюватиме $8,1640 - 0,0002 = 8,1638$ г.

За другим варіантом, $e_2=11,5$. Становище рівноваги пересунулося в правий бік, значить, райтер пересуваємо також на правий бік, на п'яту поділку. Опускаємо аретир й прочитаємо хитання стрілки:

$$\begin{array}{r} 6,9 \\ \frac{6,8}{6,9} \end{array} \quad 10,9 \quad e_3 = \frac{6,9 + 10,9}{2} = 8,9$$

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

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

Отже, за другим варіантом, точна вага скла дорівнюватиме $8,1640 + 0,0008 = 8,1648$ г.

При першому варіанті чутливість (a) визначалася, як різниця $e_3 - e_2$; а при другому варіанті, — як різниця $e_2 - e_1$. Це пояснюється тим, що чутливість самою своєю суттю є величина додатна, а тому, щоб її знайти, треба з більшої величини віднімати меншу. Але завжди з e_2 віднімати e_3 , через те, залежно від співвідношення величини, різниця може бути й додатна, і від'ємна, а тому і частка від ділення різниці на чутливість може бути також додатна чи від'ємна. У першому випадку ми додаємо знайдену кількість десятих часток міліграмів до загальної ваги, у другому випадку — віднімаємо.

Підсумовуючи все сказане, ми можемо так записати процес зважування (при першому варіанті):

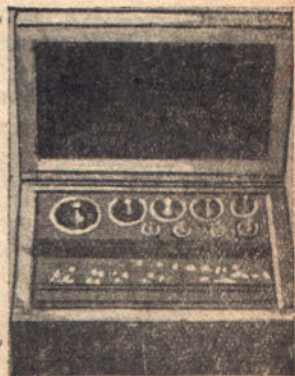
$e_1 = 9,4$	$e_2 = 8,9$	$e_3 = 11,5$
7,1 11,6	6,5 11,3	10,5 12,6
7,3	11,1	12,4
<u>7,2</u>	<u>11,2</u>	<u>12,5</u>

$(7,2 + 11,6) : 2 = 9,4$ $(6,5 + 11,2) : 2 = 8,9$ $(10,5 + 12,5) : 2 = 11,5$
 $a = e_3 - e_2 = 11,5 - 8,9 = 2,6$
 $x = \frac{e_2 - e_1}{a} = \frac{-0,5}{2,6} = -0,2$
 $\begin{array}{r} 8,1640 \text{ г} \\ - \quad 2 \\ \hline 8,1638 \text{ г} \end{array}$

Щоб визначити вагу сипких тіл, на праву шальку терезів кладуть важки, а на лівій (на годинниковому склі або в гмпулі) знаходять вагу сипкого тіла; додаючи або відбираючи його (роговою і порцеляною ложечкою) невеликими порціями. І в даному разі доцільно попередити знайти приблизну вагу на технічних терезах.

Користуючись важками, слід мати на увазі, таке: у скриньці є важки з такими позначками: 100 г, 50 г, 20 г, два важки по 10 г, 5 г, 2 г, три по 1 г; дрібні важки: 0,5 г, 0,2 г, два по 0,1 г, 0,05 г, 0,02 г, два по 0,01 г.

Важки з однаковими позначками (по 1 г або по 0,1 г), через неоднакове зношування, узагалі кажучи, не бувають ідеально однакові. Через те, коли ми, зважуючи бритваль, узяли однограмовий важок з правого боку, а зважуючи бритваль з осадом — другий однограмовий важок, приміром, з правого боку або посередині, то очевидно, ми допустимося при зважуванні помилки. Тим то слід користуватися однаковими важками, що мають однакову



Мал. 15.

позначку. Якщо доводиться вживати таких важків по два (а однограмових і всі три), то слід класти їх на шальку терезів у такому порядку, в якому вони лежать у скриньці, і назад важки класти в їхні попередні гнізда. Ще краще зазначати їх будь якими рисками.

§ 8. Правила, що їх треба додержувати під час зважування

Беручи на увагу властивість терезів, як дуже чутливого інструмента, слід зважуючи додержуватись таких правил:

1. Під час зважування абсолютно не дозволяється палити; палити взагалі не можна в ваговій кімнаті.

2. Не можна допускати, щоб на терези падало просто соняшне проміння; різні частини коромисла нагріваються неоднаково, точне зважування стає неможливим.

3. Під час зважування, себто під час прочитування хитань стрілки, дверці шафки слід щільно причиняти.

4. Становище рівноваги навантажених терезів (e_1) треба визначати перед кожним зважуванням, воно бо завжди міняється від різноманітніших причин, надто коли на одних терезах зважування провадять декілька душ.

5. Зважувану річ треба класти на ліву шальку терезів, а важки на праву.

6. Важки слід брати тільки пінцетом, що є в скриньці з важками. Аж ніяк не можна брати важки пальцями.

7. Важки треба класти посередині шальки так, щоб шалька не перекошувалася в той чи той бік. Якщо, приміром, покласти важки на правий край шальки, то вона упреться в колонку, і коли опускатимуть аретир, не помітні будуть хитання стрілки.

8. Коли прочитують хитання стрілки, шальки терезів зовсім не мусять гойдатись. Хитання спиняють, злегка помалу опускаючи або підіймаючи аретир.

9. Не можна зважувати речі нагріті. Усі нагріті речі легші проти охолоджених, бо під час охолодження на поверхню речі осідає водяна пара. Поза тим, навколо нагрітої речі втворюються повітряні токи, що перешкоджають точно зважувати. Тим то перед тим, як зважувати, речі становлять в ексикатор, а ексикатор ставлять у ваговій кімнаті біля терезів, щоб речі мали температуру вагової кімнати.

10. Не можна зважувати речовину, що її мають аналізувати, просто на шальці терезів, а на годинниковому склі або в ампулі тощо. Від безпосереднього дотикання речовини шальки терезів пеуються. З шальки терезів не можна точно перенести до склянки, де осаджуватимуть, усі дрібні крупинки речовини. З годинникового скла або ампулі крупинки можна змахнути квачиком або споліснути водою.

Не можна зважувати й на папері: він гігроскопічний; з нього важко кількісно перенести крупинки речовини до склянки.

На папері можна зважувати тільки на технічних терезах, коли не потрібна велика точність під час зважування. Але на папері неможна зважувати гігроскопічних речовин (що розпливаються на повітрі).

11. Перед зважуванням не можна брати посуд голими пальцями: на посуді залишаються масні плями від пальців; крім того, посуд легко нагрівається від дотику голих пальців.

12. Годинникове скло, бритвалі, ампулі слід зважувати на самому початку; вагу їхню слід записати на окремій сторінці. Але кожного разу, перед тим, як зважувати на них (або в них) аналізовану речовину, треба перевірити їхню вагу.

13. Чутливість терезів треба визначати перед кожним зважуванням, надто коли на одних терезах зважують кілька душ.

Чутливість змінюється з величиною навантаження: що більше навантаження, то менша чутливість. Можна визначити чутливість для всякого навантаження (50, г, 4 г тощо), скласти криву й користуватись нею під час зважування.

14. Абсолютно неприпустимо накладати на шальки терезів (або приймати з них) будь який важок тоді, коли аретир опущено: шальки починають дуже гойдатись і навіть зриваються з почіпка.

Кожного разу, коли кладуть щось на шальку терезів (або знімають з неї), аретир слід підіймати.

Звісно, закінчивши зважувати, аретир слід підіймати.

15. Скриньку з важками можна відчиняти тільки тоді, коли переносять важки. У всякий інший час скриньку треба тримати зачинену, бо важки запорощуються.

16. По зважуванні всі крупинки, що випадково впали на мarmурову дошку терезів, треба змахнути квачиком.

17. Слід пильнувати, щоб шальки терезів були абсолютно чисті.

18. Закінчивши зважувати, не можна райтера залишати на коромислі. Його треба підіймати за допомогою пристрою, що є на коромислі.

МЕТОДИКА

І. АНАЛІЗА СПОЛУК ВИЗНАЧЕНИХ

§ 1. Загальні твердження вагової аналізи

Через те, що жодний осад не задовольняє всіх вимог, які ставить вагова аналіза, треба втворити таку методику, яка б дала правильні наслідки. Творячи таку методику, слід ґрунтуватися на загальних властивостях осадів.

З практичного погляду всі осаді, хоч які вони індивідуально відмінні один від одного, можна розподілити на дві великі групи: кристалічні та аморфні. Для кожної з них характерні є властивості, що деякими ознаками своїми різко різняться одна від одної і від

яких залежить різна методика здобувати осади. Тим то нижче подано загальні твердження, що стосуються як до кристалічних, так і аморфних осадів.

Твердження названо загальними через те, що вони пробують установити методику, єдину для всіх кристалічних осадів та для всіх аморфних. При тому треба мати на увазі й те, що розвинуті нижче загальні твердження стосуються до визначених сполук, склад яких з'ясовують стехіометричні закони; закони ці дозволяють з кількості однієї складової частини вираховувати кількість решти складників.¹

А для невизначених сполук, як це виявиться далі, загальні твердження не можна застосувати.

Загальні твердження викладатимемо в тій послідовності, в якій провадиться методику кількісної аналізи. Різниця полягає в тому, що аналізовану кількість речовини в якісній аналізі беруть на око або, у кращому разі, наближено (на технічних терезах), у кількісній аналізі кількість аналізованої речовини відважують точно на аналітичних терезах з точністю до четвертого десяткового знаку. Відважену кількість заведено звати *відсіпка*.

Отже, загальні твердження вагової аналізи мають відповідати на таку низку запитань: яку в усяких випадках слід брати відсіпку; в якому об'ємі розчинника (переважно, води) її треба розчинити; скільки осаджувача треба вжити, щоб осадити осад; в якому об'ємі розчинника треба розчинити осаджувач; яка має бути техніка осаджувати; за скільки часу по осаджуванні можна фільтрувати осад; яким мийним течивом треба промивати осад; яких маніпуляцій запровадити, щоб осад перетворити на вагову форму.

Усі згадані моменти для кристалічних та аморфних осадів, узагалі кажучи, неоднаково характерні, а тому нижче їх формулюватиметься окремо для тих і тих.

В і д с и п к а

Для обох видів осадів величину відсіпки обчислюється на підставі давнього правила про те, що осад має бути не дуже великий і не занадто малий, бо в першому випадку надто виразно виявляється явище спряженого осаджування й багато витрачається часу на відмивання домішок, зокрема осаджувача; у другому ж випадку важко маніпулювати з осадом, і навіть невеликі абсолютні втрати дають велику відсоткову помилку.

З другого боку, осад має бути стільки, щоб його легко було промивати, коли він на фільтрі.

Очевидно, навіть задовольнивши цю вимогу, осад може бути менший або більший об'ємом залежно від величини фільтра. Умовно за нормальний розмір фільтра вважати такий, щоб, утворюючи осад,

¹ Приміром, коли в Агмідного вітріолю ми знайшли $a\%$ міді, то можемо вирахувати відсотковий уміст і сірки, і кисню, і води. У рудах, силікатах, стопах ми цього зробити не можемо, а тому їх треба назвати невизначені сполуки.

який легко та вигідно промивати, відповідну відлику можна було зважувати з помилкою не більшою за $0,1\%$.

Щоб пояснити сказане, візьмімо приклад. Припустімо, що ми взяли дуже невеликий, приміром, 3 см діаметром, фільтр. Очевидно, що осад, який легко та зручно на ньому промивати, а рівно ж відповідна відсіпка, будуть невеликі. Припустімо, що для такого осаду, доведеться взяти відсіпку 0,0100 г. Але в такому разі, навіть зважуючи з точністю до 0,001 г, ми допускаємося помилки при зважуванні на 1% , а це недоцільно.

Якщо відсіпку, що ми її умовно вважали за нормальну, розчинити й відповідним осаджувачем осадити, то створений об'єм осаду буде такий, що для його фільтрування та промивання, найпридатніш й фільтр є фільтр діаметром 9 см, бо при такому завбільшці фільтрі відношення між об'ємом, що його забирає осад, і об'ємом на фільтрі, не зайнятим осадом, є найвигідніше для всяких маніпуляцій з осадом.

З більшим фільтром занадто багато втрачається мийного течива на промивання вільної частини фільтра, а менший завбільшці фільтр незручний для маніпуляцій з осадом.

Досвід доводить, що фільтр діаметром 9 см є найпридатніший для осаду, що створюється з нормальної відсіпки.

Як і можна сподіватися, величина відсіпки для кристалічних та аморфних осадів неоднакова. А саме:

Кристалічні осадки

Для кристалічних осадів відсіпку треба обчислювати так, щоб розчинена в воді вона давала децинормальний розчин в 100 куб. см.

Аморфні осадки

Для аморфних осадів, зважаючи на їхню більшу величину, відсіпку обчислюють так, щоб по розчиненні її утворився 0,05 (1/20) нормального розчину в 100 куб.см.

Від різниці в характері кристалічних і аморфних осадів залежить різниця й у низці умов їх утворення та оброблення. А саме:

Об'єм розчинника

Кристалічні осадки

У випадку кристалічних осадів обчислену відсіпку розчиняють приблизно в 100 куб. см.

Аморфні осадки

У випадку аморфних осадів обчислену відсіпку розчиняють в 10 куб. см.

Кількість осаджувача

Кількість осаджувача беруть і для кристалічних, і для аморфних осадів в 1,5 раза більшу проти обчисленої за рівнянням реакції. Ужита при цьому зайвина осаджувача виходить достатня в усіх випадках, щоб зробити осад мінімально розчинним. Пригадаймо, що розчинність осаду зменшується під впливом однойменного йона, а в осаджувача є завжди йон, спільний з одним з йонів осаду.

З другого боку, уживана в усіх випадках зайвина не в перебільшена й легко відмивається.

Об'єм розчинника для осаджувача

У випадку кристалічних осадів осаджувач розчиняють у 50 куб. см.

У випадку аморфних осадів осаджувач розчиняють у 5 куб. см.

Увага. По осаджуванні аморфного осаду мають об'єм 15 куб. см: пізніше його розводять до того самого кінцевого об'єму, який утворюється в випадку кристалічного осаду, себто до 150 куб. см.

Спосіб осаджувати

За дуже рідкими винятками осаджування як кристалічних, так і аморфних осадів провадять з *гарячих розчинів*, при чому:

Осади кристалічні осаджують повільно, краплинами, енергійно розмішуючи скляною паличкою. Осаджування провадять протягом 20-30 хвилин.

Аморфні осади осаджують порівнюєчи швидко (не довше, як одну хвилину), і перед тим, як розводнювати, дуже старанно їх розмішують.

Довгість осідання осадів

Для всіх випадків можна висловити таке загальне правило: осад треба фільтрувати тоді, коли він геть увесь осяде на дно, а течиво над ним зробиться зовсім прозорим, при чому:

Кристалічні осади осідають у межах 45 хв—1½ години.

Аморфні осади осідають за 5 хвилин, а то й швидше.

Фільтрування й промивання

Спосіб фільтрувати докладно описано в техніці вагової аналізи, що до промивання, то тут слід дотримуватися такого загального правила. Промивати слід мийним течивом, в якому розчинено електроліт, що має спільний йон з одним з йонів осаду й що легко вивітрюється, себто не залишає густого (важкого) залишку; про це висновують за допомогою перевірної реакції й користуються Бунзеновою формулою:

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

Сушіння, спалювання фільтра та прожарювання осаду докладно описано в техніці вагової аналізи.

Уваги до § 1

1. *Відсіпка.* Відсіпку треба зважувати на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г, але не має потреби брати відсіпку таку саму завважки, яку обчислено на підставі загальних тверджень. Приміром, коли ми обчислимо, що для того, щоб мати кристалічний осад, треба взяти відсіпку 0,5315 г, то немає потреби відважувати, зберігаючи всі чотири знаки. Залишаючи перший та другий десяткові знаки без зміни, можна припускати відхилення в третьому та четвертому знаку в той чи той бік. Так, у даному разі можна відважити 0,5159 г або 0,5118 г (але необхідно слід зважувати відсіпку з точністю до четвертого десяткового знаку).

Звісно, теоретично обчислену (за рівнянням реакції) відсіпку, хоч це й марудно, дуже вигідно брати, це бо дає змогу передбачити з точністю до четвертого десяткового знаку величину вагової форми (себто прожареного осаду), а це полегшує зважування прожареного осаду та обчислення відсоткового вмісту. Навіть під час самого зважування це вможливило висновки про міру відхилення досліджуваної речовини від стовідсоткової чистоти.

Через те в параграфі про обчислення відсоткового вмісту подано формули обчислювати для обох розібраних вище випадків.

2. *Об'єм розчинника* для кристалічних осадів ужито доволі великий, бо коли розчини розведені, явище спряженого осаджування сходить до мінімуму.

У децинормальних розчинах, передбачених у загальних твердженнях для кристалічних осадів, можна вважати, що електроліт практично геть увесь розпадається на йони. А ця обставина не допомагає явищу спряженого осаджування.

Але, щоб мати аморфні осади, уживають дуже невеликого об'єму, це бо дає можливість одержати осад з мінімальним об'ємом. Завдяки цьому аморфний осад має невелику поверхню, а через те явище адсорбції, яка буває більш-менш пропорціональна поверхні, сходить до мінімуму, інакше кажучи, осад утворюється чистий.

3. *Зважують осаджувач* на технічних терезах з точністю до 0,01 г. Як обчислювати, покажемо на таких двох прикладах.

1) Припустімо, що ми осаджуємо Cl-йон у вигляді AgCl (аморфний осад), за рівнянням:



Відсіпка KCl дорівнюватиме $M/1 \times 20 \times 10^* = M/200$; звідси, еквівалентна відсіпці кількість AgNO_3 дорівнюватиме також $M/200$, а півторачна кількість— $M/200 \times 1,5 = 170^{**} \times 1,5/200 = 1,3$ г.

Тут зайвина осаджувача дорівнює, звісно, $0,5 \times M/200 = 2,5 \times 10^{-3}$ молів на 150 куб. см, бо остаточний об'єм під час осаджування дорівнює 150 куб. см.

* $M/1$ є г-еквівалент KCl: $M/1 \times 20$ є 0,05 нормального розчину на літр; $M/1 \times 20 \times 10$ є 0,05 нормального розчину в 100 куб. см.

** 170 є г-еквівалентна вага AgNO_3 .

2) SO_4 -йон з розчину мідного вітріолу в вигляді BaSO_4 (кристалічний осад) осідає за таким рівнянням:



Відсишка для мідного вітріолу, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дорівнюватиме $M/2 \times 10 \times 10 = M/200$. Звідси півторачна кількість осаджувача $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (г-молекулярна вага 244) дорівнює $(M/200) \cdot 1,5 = (244/200) \cdot 1,5 = 1,83$. Тут зайвина осадувача дорівнює $0,5 M/200 = 2,5 \times 10^{-3}$ молів на 150 куб. см.

Низкою обчислень можна довести, що зайвина осаджувача $2,5 \times 10^{-3}$ молів на 150 куб. см достатня для всіх осадів, яких за їхню розчинність уживають у ваговій аналізі, себто аж до осадів, що в них $L_p = 10^8$, а розчинність їх L_i , значить, дорівнює 10^{-4} .

Справді, вище ми показали, що на ділі за нерозчинні можна вважати такі осади, для яких розчинність у літрі дорівнює 10^{-6} молів. Якщо ми маємо справу з осадом, що в нього $L_p = 10^9$, себто розчинність дорівнює 10^{-5} молів на літр, то, щоб зменшити розчинність до 10^{-6} молів на літр, треба додати зайвини осаджувача $10^{-9} : 10^{-6} = 10^{-3}$ молів на літр, а з розрахунку на 150 куб. см це дасть $10^{-4} : 6,7 = 0,15 \times 10^{-4} = 1,5 \times 10^{-5}$ молів.

Міркуючи собі отак далі, ми для осаду з $L = 10^9$ (значить, з розчинністю, що дорівнює $3,2 \times 10^{-5}$) мусимо додати зайвини осаджувача $10^{-9} : 10^{-6} = 10^{-3}$ молів на літр, або $10^{-3} : 6,7 = 1,5 \times 10^{-4}$ молів на 150 куб. см.

Для осаду з $L = 10^8$ зайвина осаджувача, щоб зменшити розчинність осаду з $L_i = 10^{-4}$ до 10^{-6} , має дорівнювати $10^{-8} : 10^{-6} = 10^{-2}$ молів на один літр або $10^{-2} : 6,7 = 15 : 10^{-4}$ або $1,5 \times 10^{-3}$ молів на 150 куб. см.

Отже, максимальна зайвина осаджувача, що ми її мусимо додати до найрозчиннішого осаду (10^8) дорівнює $1,5 \times 10^{-3}$ молів, а ми додаємо $2,5 \times 10^{-3}$ молів, себто з помітною (мало не півторачною) зайвиною.

З цих самих обчислень видно, що розчинніший осад, то точніше слід важити осаджувач, беручи відсишку краще з лишком, ніж з нестачею.

Щоправда, наведені розрахунки довели, що в деяких випадках (для осадів з $L = 10^{10}$) можна брати осаджувача меншу проти півторачної кількості. Але, щоб спростити та взагаліти обчислення, доцільніше вживати в усіх випадках півторачну кількість, тим паче, що вжиту зайвину дуже швидко можна відмити.

Але не слід при цьому забувати, що осаджувати завжди доводиться з гарячого розчину (це збільшує розчинність) або в присутності кислоти, яка також підвищує розчинність. Через те конче потрібний цілковитий надлишок осаджувача.

Описаний вище спосіб (зважування осаджувача) не є загальноживаний. Звичайно осаджують готовим розчином не завжди відомої концентрації. Це насамперед має удно, бо доводиться чекати прояснення гоїньшого шару, щоб додати потім осаджувача. Переконайтеся у тому, що осад геть увесь осів; поді уге, це позбавляє можливості знати бодай приблизно, остаточний об'єм течива, у наслідок цього, не знаючи концентрації,

зайвиного оса джувача, ми не можемо застосувати Бунзенової формули. Чегев те доцільно, як зазначено в загальних твердженнях, попереду зважувати осаджувач. Тим паче, що гарантований надлишок осаджувача звільняє нас від потреби перевіряти повноту осаджування.

4. Для кристалічних осадів осаджувач розчиняють у 50 куб. см води, кристалічні бо осадки треба осаджувати розведеним осаджувачем з розведеного розчину.

Отже, остаточний об'єм по осаджуванні доходить 150 куб. см. Завдяки тому, що ми знаємо, бодай приблизно, зайвину осаджувача та об'єм, у ньому розчинений, ми знаємо концентрацію осаджувача, а тому, промиваючи осад від осаджувача, ми можемо вжити Бунзенової формули та формули для добутку розчинності.

Осаджувач для аморфних осадів розчиняють тільки в 5 куб. см, щоб мати невеликий остаточний об'єм течива й тим самим одержати осад мінімального об'єму.

Зважаючи на те, що густу масу осаду, яка при цьому втворюється, не можна фільтрувати, осад обробляють гарячою водою, доводячи остаточний об'єм також до 150 куб. см. Отже, в усіх випадках по осаджуванні остаточний об'єм течива дорівнює щось із 150 куб. см.

Якщо додавати міцний розчин осаджувача до міцного розчину відсишпи, утвориться густиий осад, який конче потрібно добре розмішати, щоб осаджувач геть увесь прореагував з осаджуваною речовиною, інакше бо по розводнюванні залишки осаджувача та осаджуваної речовини прореагують уже в розводненому стані. Але здобутий при таких умовах аморфний осад має дуже дрібні зерна і його погано фільтрувати та промивати.

5. Осаджують у гарячому розчині, через те, що при кристалічних осадах нагрівання допомагає зростанню кристалічних зернят (дрібні кристали розчиняються, більші зростають).

При аморфних осадах нагрівання запобігає втворенню колюїдів і допомагає втворенню осаду в вигляді великих пластівців.

Поза тим, гарячі осадки швидше фільтруються, ніж холодні, за Оствальдом, бо коефіцієнт тертя холодної води в шість разів більший проти води нагрітої до кипіння.

Попереду, ніж осаджувати, розчин нагрівають, поки почне кипіти. Цільовитого кипіння та зв'язаного з ним розбризкування слід уникати.

Розчин осаджувача, де це можливо, також слід нагрівати, поки почне кипіти, щоб осад, кінець-кінцем, осідав з гарячого розчину.

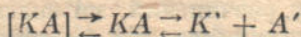
Кристалічні осадки треба осаджувати повільно, краплинами й енергійно розмішуючи скляною паличкою, бо при таких умовах кожную краплину осаджувача, яка падає, мішаючи паличкою, можна ветигнути розподілити по цілому об'єму розчину осаджуваної речовини.

У наслідок надзвичайно розведеного осаджувача, він геть увесь розпадається на йони. При таких умовах виключається можливість явища спряженого осаджування, бо, за Оствальдом, якщо оса-

джувач і переходить в осад, то тільки в вигляді молекул, а не йонів.

Щодо аморфних осадів, для яких спряжене осаджування виявляється, головню, в адсорбції, то для них має найбільшу вагу якнайменша поверхня, себто якнайменший об'єм осаду; а найменший об'єм його втворюється з концентрованих розчинів осаджуваної речовини, коли до неї швидко додавати концентрованого осаджувача.

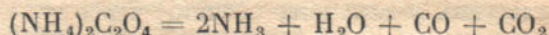
6. Відомо, що осад перебуває в рівновазі з своїми молекулами, а ці — з йонами, що на них вони розпадаються, себто



Щоб перемістити рівновагу з правого боку на лівий, себто щоб зменшити розчинність осаду, треба в мийному течиві розчинити електроліт, що мав би йон, спільний з одним з йонів осаду. При цьому треба зважати на те, щоб доданий електроліт геть увесь вивітрився, коли прожарюють осад, себто коли втворюють вагову форму.

Приміром, коли промивають CaC_2O_4 , мийне течиво не може мати ані CaCl_2 , ані $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, хоч і вони, і осад мають однойменні йони, обидва бо згадані електроліти, коли прожарювати осад, не вивітрюються, а залишаються при осаді (в вигляді CaCl_2 ; K_2CO_3 та K_2O).

Отже, вага осаду буде неправильна (перебільшена), неправильна буде й вагова форма. Значить, неправильне буде й обчислення відсоткового вмісту, що ґрунтується на ваговій формі. Отже, щоб промивати кальцій-оксалат, треба мийне течиво готувати, розчиняючи в воді амоній-оксалат; бо він при прожарюванні геть увесь вивітрюється, розкладаючись за рівнянням:



Кількість електроліту, що його треба розчинити в мийному течиві промивати осади, які помітно розчиняються в воді, легко обчислити. Приміром, для кальцій-оксалату (г-молекуля—128) $L = 2 \times 10^{-9}$; значить, розчинність його в літрі (при звичайній температурі) дорівнюватиме $\sqrt{2 \times 10^{-9}} = 4,5 \times 10^{-5}$ молів. Якщо ми хочемо витратити на промивання 250 куб. см течива, то розчинність його зменшиться до $(4,5 \times 10^{-5}) : 4 = 1,125 \times 10^{-5}$ молів; це виносить $1,125 \times 10^{-5} \times 128 \text{ г} = 144 \times 10^{-5} \text{ г} = 0,0014 \text{ г}$ кальцій-оксалату. Щоб зменшити розчинність CaC_2O_4 до 10^{-6} , треба розчинити в літрі води $2 \times 10^{-9} : 6^{-6} = 2 \times 10^{-3}$ молів $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (г-молекуля 142). А на грами в 250 куб. см це становитиме $(2 \times 10^{-3} \times 142) : 4 = 0,0711 \text{ г}$. Якщо взяти навіть півторацний надлишок, це становитиме 0,107 г, себто трохи більше за 0,1 г треба розчинити амоній-оксалату, щоб промивати осад при звичайній температурі.

У гарячому розчині (95°) добуток розчинності CaC_2O_4 дорівнює округло 10×10^{-9} (точніш $10,3 \times 10^{-9}$), звідки розчинність його в літрі дорівнює 10×10^{-5} або в $(10 \times 10^{-5}) : (4,5 \times 10^{-5}) = 2,2$ раза більша, ніж при звичайній температурі, а це дасть $0,00144 \times 2 = 0,0029 \text{ г}$, себто мало не три міліграми CaC_2O_4 розчиниться

в 250 куб. см води. Щоб зменшити розчинність CaC_2O_4 при 95° до 10^{-6} , треба розчинити в воді $10,3 \times 10^{-9} : 10^{-6} = 10,3 \times 10^{-3}$ молів амоній-оксалату, себто в $(10,3 \times 10^{-3}) : (2 \times 10^{-3}) = 5,15$ разів більше, ніж при звичайній температурі. Значить, щоб промивати CaC_2O_4 при високій температурі, треба взяти амоній-оксалату $0,107 \times 5,15 = 0,55$ г або щось із 0,6 г. На ділі, виходячи з емпіричних даних, на промивання CaC_2O_4 гарячим, близьким до температури кипіння, течивом уживають амоній-оксалату щось із один грам на 100 куб. см, а це перебільшує обчислену кількість мало не в 5 разів. У кожному разі, треба брати амоній-оксалату ~ 0,6 г на 250 куб. см води.

Найкраще вживати на промивання течиво, що має в розчині електроліт, з якого складається осад.

Приміром, осад кальцій-оксалату найкраще промивати насиченим розчином кальцій-оксалату, а осад BaSO_4 — насиченим розчином барій-сульфату тощо.

На цей раз мийне течиво матиме обидва йони, однойменні з йонами осаду. Але треба зважати на те, що цього способу не можна застосувати тоді, коли мийного течива витрачається більше, а фільтрат потрібний на дальше дослідження, бо в фільтраті назбирується помітна кількість розчиненого в мийному течиві електроліту.

Приміром, барій-сульфат (г-молекуля = 233), що його розчинність $L_i = \sqrt{10^{-9} \cdot 10^{-5}}$ молів, може перейти в фільтрат, коли промивати чвертю літра холодної води, кількістю $(10^{-5} \times 233) : 4 = 58 \times 10^{-5}$ г або округло 0,0006 г.

Кальцій-оксалат, що для нього $L_i = \sqrt{2 \times 10^{-9}} = 4,5 \times 10^{-5}$ молів, при тих самих умовах перейде в фільтрат кількістю $(4,5 \times 10^{-5} \times 128) : 4 = 0,0014$ г.

Важкорозчинні осади (порядку $L_i = 10^{-5}$, як от BaSO_4) можна промивати холодною водою.

Ми щойно бачили, що навіть, коли промивати чвертю літра холодної води, BaSO_4 максимально може перейти в розчин кількістю 0,0006 г. А якщо промивати меншою кількістю, приміром, 100 куб. см води, у фільтрат може перейти щонайбільш 0,0002 г. На ділі в розчин переходить ще менше, бо під час промивання осад не встигає розчинитися в воді до насичення.

Гідроксиди важких металів так мало розчиняються навіть у гарячій воді, що більшість оксидів та гідроксидів важких металів можна промивати гарячою водою.

Промивати слід доти, доки зникне надлишок осаджувача. Для цього, сповнивши фільтр втретє чи вчетверте мийним течивом, треба випробувати фільтрат (щось із 5 куб. см) на повноту промивання.

Приблизно можна заздалегідь визначити число сповнень, користуючись Бунзеновою формулою.

За Бунзеновою формулою концентрація домішки, що її треба відмити після n промивань, $x_n = \left(\frac{a}{a+m}\right)^n x_0$. Якщо припустити,

що кількість течива, що змочує фільтр та осад, $a = 5$ куб. см, а кількість мийного течива, що його кожного разу наливають на фільтр $m = 15$ куб. см, то формула матиме вигляд: $x_n = (1/4)^n x_0 = (0,25)^n x_0$.

Але нас цікавить не концентрація домішки, що залишилася в фільтрі та в осаді, а ціла кількість домішок P , що є в 5 куб. см течива, яке змочує фільтр та осад, $P = 5x_n = (0,25)^n 5x_0$.

Виникає питання, до якої величини P треба промивати.

Пригадаймо, що ми вважаємо осад за практично нерозчинний, себто кількість його, що перейшла в один літр розчину, за практично неважну, якщо в неї $L_t = 10^{-6}$.

Очевидно, ми можемо вважати осад за промитий, себто кількість домішок в 5 куб. см течива, яке змочує фільтр та осад, за неважну, якщо $P < 10^{-6}$. А тоді концентрація домішки $x_0 = P : 5 = 0,2 \times 10^{-6}$.

Звідси висновок: промивати кінчаємо тоді, коли $P = (0,25)^n \times 5 \times x_0 = 5 \times 0,2 \times 10^{-6}$, а концентрація домішки відповідно до цього, себто $x_n = (0,25)^n \cdot x_0 = 0,2 \times 10^{-6}$.

Як ми знаємо, за вина осаджувача ми беремо $0,5 M/200 = 2,5 \times 10^{-3}$ молів на 150 куб. см розчину; значить, концентрація зайвних осаджувача дорівнюватиме $2,5 \times 10^{-3}/150 = 0,017 \times 10^{-3} = 17 \times 10^{-6}$ x_0 .

Отже, нам треба промивати осад стільки разів, щоб $x_0 = 17 \times 10^{-6}$ зменшити до $x_n = 0,2 \times 10^{-6}$.

Гляньмо, як змінюватиметься концентрація домішки (зайвини осаджувача) по кожному промиванні.

По першому промиванні . . . $x_1 = 0,25 \times 17 \times 10^{-6} = 4,25 \times 10^{-6}$

По другому промиванні . . . $x_2 = (0,25)^2 \times 17 \times 10^{-6} = 1,06 \times 10^{-6}$

Так само матимемо $x_3 = (0,25)^3 \times 17 \times 10^{-6} = 0,27 \times 10^{-6}$

$x_4 = (0,25)^4 \times 17 \times 10^{-6} = 0,068 \times 10^{-6}$

Як бачимо, по четвертому промиванні ми матимемо концентрацію відмиваного осаджувача меншу за загадану ($0,2 \times 10^{-6}$).

Очевидно, по четвертому промиванні $P = 5 \times 0,068 \times 10^{-6} = 0,34 \times 10^{-6}$, а це менше, ніж загадана кількість $5 \times 0,2 \times 10^{-6}$, себто 10^{-6} .

Слід зауважити, що чотири разове промивання при даних умовах тоді буде достатнє, коли промивають старанно, себто щоб уся домішка рівномірно й геть уся розчинилася в мийному течиві.

На ділі це трудно зробити, а тому кількість промивань рідко відповідає теоретично обчисленій (звичайно більша на одно два промивання). У всякому разі, обчислення за Бунзеновою формулою, хоч не завжди точно зазначає кількість промивань, але воно дає надійні підстави визначити той момент, коли можна починати випробовувати повноту промивання.

На випробовування повноти промивання доцільно брати 5 куб. см фільтрату.

Вище показано, як обчислювати величину n послідовно, щоб показати швидкість зменшення домішки по кожному промиванні.

Але доцільніше обчислювати, визначаючи n з формули, прологаритмувавши її.

Якщо мають відмити домішку до величини A , то матимемо:

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

Звідси

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

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

Через те, що в нашому випадку $A = 0,2 \times 10^{-6}$; $x_0 = 17 \times 10^{-6}$, то матимемо:

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

Як видно:

$$n = 3,2$$

Це значить, що трьох промивань мало, а четверте промивання дає вже надлишок мийного течива.

Та й справді, вище ми бачили, що по третьому промиванні концентрація падає до $0,27 \times 10^{-6}$ (трохи більша за $0,2 \times 10^{-6}$), а в четвертому промиванні концентрація домішки дорівнює вже $0,068 \times 10^{-6}$ (себто далеко менша проти потрібної).

§ 2. Обчислювання наслідків аналізу

Початківець, беручись до роботи коло вагової аналізи (та й взагалі до кількісної аналізи), повинен з самого ж початку розвинути в собі навичку думати «процентуально», себто оцінювати величини не з їхньої абсолютної вартости, а з їхнього відсоткового співвідношення. Початківець має нахил подавати свої числові вираховування в вигляді абсолютних величин і на цьому будувати свої висновки. Чи це правильно, видно з того, коли порівняти два такі звичайні приклади.

У відсипці, завважки 0,0100 г, стопу № 1 знайдено міді 0,0060 г. У стопі № 2 знайдено 0,1000 г на відсипку 10,0000 г. У першому випадку знайдена кількість міді дуже невелика — 6 мг, але вона становить 60% від відсипки стопу; у другому випадку знайдено міді далеко більше, себто 0,1 г, але вона становить тільки один відсоток від відсипки. Значить, перший стоп далеко багатший на мідь.

Тим то кінце потрібно наслідки аналізу, різницю між двома величинами та помилки в досліджуванні подавати на відсотки.

Спосіб подавати наслідки аналізу можна показати на таких двох прикладах:

1. Відважено мідного вітріюлю 1,2450 г (замість теоретично обчисленого $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/200 = 259 : 200 = 1,2500$ г).

Виявилось, що вага прожареного осаду BaSO_4 дорівнює 1,1488 г. Значить, у даному разі відсипка, $P = 1,2450$, а вагова форма барій-сульфату, $W = 1,1488$ г.

На підставі наведених даних треба обчислити, скільки відсотків чистого мідного вітриюлю міститься в аналізованому препараті.

Міркуюємо так. Г-молекула BaSO_4 утворюється з г-молекули $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Виникає питання, якій кількості мідного вітриюлю відповідає знайдена вага прожареного осаду, себто вагової форми.

Складаємо пропорцію, виходячи з того, що M_p^* , г-молекула мідного вітриюлю, дорівнює 250; а M_w^* , г-молекула барій-сульфату, дорівнює 233.

$$233 (\text{BaSO}_4) - 250 (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$$

$$1,1488 (W) \quad - \quad x; \quad x = \frac{250 \times 1,1488}{233} = 1,2326 \text{ г}$$

Тут x означає кількість чистого мідного вітриюлю, бо осаду, здобутому при умовах, які гарантують цілковиту чистоту, може відповідати тільки чистий мідний вітриюль. Але здобуту кількість, $x = 1,2326$ г, ми матимемо з відсипки $P = 1,2450$ г аналізованого мідного вітриюлю.

Коли б x дорівнював 1,2450 г, себто величині взятої відсипки, то це вказувало б на стовідсоткову чистоту даного препарату. Але x менший проти відсипки, значить, аналізований препарат не є стовідсотковий. Щоб обчислити в ньому відсоток чистого мідного вітриюлю, міркуємо так.

Кількість чистого $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $x = 1,2326$ г утворилася з $P = 1,2450$ г. Скільки було б чистого мідного вітриюлю з відсипки 100 г?

Складаємо пропорцію:

$$\frac{1,2450 \text{ г } (P)}{100} - \frac{1,2326 (x)}{C\%}$$

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

Отже, обчислюємо за допомогою двох пропорцій. Зводячи обидві пропорції до купи, матимемо:

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

в загальній формі:

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

Оце й буде загальна формула обчислювати відсотковий уміст.

* Через M_p означатимемо г-молекулу речовини, що з неї складається відсипка (P), у даному разі мідного вітриюлю; через M_w означати мемо г-молекулу речовини, що з неї складається вагова форма (W), у даному разі барій-сульфат.

2. Припустімо, що для аналізу ми взяли відсіпку залізово-амоніакового галууну, завважки 0,8032 г. Теоретично обчислена відсіпка:

$$P_n = \frac{933,8 *}{6 \times 20 \times 10} = \frac{963,8}{1200} = 0,8032 \text{ г}$$

У даному випадку, як видно, узята відсіпка зовсім випадково дорівнює теоретично обчисленій відсіпці.

Припустімо, що вагова форма осаду, Fe_2O_3 дорівнює 0,1327. Отже, маємо: $P = 0,8032 \text{ г}$, $W = 0,1327 \text{ г}$.

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

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

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

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

Те саме було б за загальною формулою:

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

Завдяки тому, що для аналізу залізового галууну ми взяли відсіпку, що дорівнює теоретично обчисленій, ми для такого випадку загальну формулу обчислювати відсотковий уміст можемо чималою мірою спростити.

Для цього ми подамо декілька попередніх уваг. Очевидно, що $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} (M) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (M_w)$.

У такому випадку теоретично обчисленій відсіпці, що ми її назвемо l_n і що дорівнює $M_p/200$ відповідатиме теоретично обчислена вагова форма, що ми її зазначимо через w_n , а саме:

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

$$\text{Звідси } M_w = 1200 W_n = 1200 \times 0,1332$$

Крім того, ще раз візьмімо на увагу, що $P_n = M_p/1200$.

Тепер ми можемо перетворити загальну формулу:

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

Скоротивши на 1200 та M_p , матимемо загальну формулу обчислювати відсотковий уміст у випадку теоретично обчисленої відсіпки, а саме:

$$C_n = 100 \cdot \frac{W}{W_n}$$

* Шість поставлено в знаменничку через те, що в молекулу галууну входить два тривалентні атоми заліза, а тому, щоб знайти г-еквівалент, треба молекулу поділити на 6.

Для розглянутого випадку матимемо:

$$C_n = (100 \times 0,1327) : 0,1332 = 99,60\%$$

Отже, при теоретично обчисленій відсишці відсотковий уміст (C) дорівнює 100, помноженому на відношення знайденої вагової форми (W) до теоретично обчисленої вагової форми (W_n).

Величина W_n завжди відома; її знаходять, ділячи на ту саму величину, на яку ділиться M_p , коли одержують теоретично обчислену відсишку. Величина W є вага прожареного осаду. Таким чином, обчислення сходять до однієї дії ділення та множення на 100.

Отже, у тій простоті обчислювання і є позитивний бік теоретично обчисленої відсишки (P_n).

Другий позитивний бік P_n полягає в можливості орієнтуватися під час зважування та зміркувати про чистоту препарату. Та й справді, коли ми взяли теоретично обчислену відсишку, то ми маємо право сподіватись і на теоретичну вагову форму, яка в даному випадку дорівнює 0,1332 г. Через те, щоб зважити прожарений до сталої ваги осад, ми кладемо на праву шальку терезів 0,133 г (крім, звісно, важків, що врівноважують бритваль). Якщо ми побачимо під час зважування, що прожарений осад важить 0,133² г, то ми робимо висновок про стовідсоткову чистоту препарату; якщо важки помітно перетягають осад, то значить, препарат не чистий і має менше на 100⁰/. Якщо препарат являв собою помітно звітрілі кристали, то стрілка терезів переміститься в бік важків, себто осад буде важчий за припущену вагу; а це свідчитиме про те, що речовини в препараті є понад 100⁰/.

Увагалі, завжди конче потрібно знати заздалегідь припущену вагу прожареного осаду; це полегшує зважування.

Але є й негативний бік теоретично обчисленої відсишки — це марудність зважувати до четвертого десяткового знаку саме тої величини, яку одержують при обчислюванні. Підгоняти до обчисленої величини саме в четвертому десятковому знаку надто важко.

А втім, можна обминути цю марудність зважування, якщо брати десятиразову відсишку, приміром, 8,032 г, бо таку відсишку можна зважити з точністю до 0,1⁰/, відійшовши на 5 (але не більше від 8) міліграмів від теоретичного обчислення. І все ж таки таку відсишку можна вважати за P_n .

Оцю десятиразову відсишку можна розчинити в колбі, місткістю 100 куб. см.¹ Беручи з колби розчин шпетою на 10 куб. см, ми беремо саме теоретично обчислену відсишку.

Само собою розуміється, що, коли розчин у колбі, щоб прискорити розчинення, нагрівали, то колбу з розчином слід остудити водою (з водогону) попередю, ніж довести об'єм розчину дистильованою водою до риски.

Поза тим, колбу розчиняти та шпету слід прокалібрувати тими самими важками, якими користуються під час зважування.

¹ Докладно про це див. М. А. Танаєв Об'ємна аналіза (1930), стор. 67.

Часом обчислюють не чистоту препарату, а відсотковий уміст того чи того складника в препараті, приміром, міді, сірки, SO_3 , кристалізаційної води тощо.

Обчислимо, приміром, відсотковий уміст міді в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (перший приклад). Обчислюють за допомогою двох пропорцій, причому за основу обчислення береться вагова форму CuO .

Припустімо, що $W_{\text{CuO}} = 0,3911$ г.

$$1. \quad 79 (\text{CuO}) \text{ — } 63 (\text{Cu})$$

$$0,3911 (W) \text{ — } x$$

$$x = \frac{63 \times 0,3911}{79} = 0,3119$$

$$2. \quad 1,2450 (P) \text{ — } 0,3119 (\text{Cu})$$

$$100 \text{ — } C (\%)$$

$$C = \frac{0,3119 \times 100}{1,2450} = 25,05\%$$

Але такий спосіб обчислювати визначені сполуки є недоцільний, бо 25,05% міді в даному препараті нічого не каже про чистоту препарату, а це власне й цікавить найчастіш і виробництво, і аналітика.

Але такий спосіб є єдиний можливий при аналізі невизначених сполук — стонів силікатів, руд тощо.

Розгляньмо декілька прикладів обчислювати наслідки аналізу невизначених сполук.

1. Визначити відсотковий уміст сірки в вугіллі.

Спочатку сірку в вугіллі оксидують до сульфату; потім сульфат-йон осаджують у вигляді BaSO_4 , що по прожарюванні дає вагову форму. Суть обчислення в тому, що на підставі вагової форми обчислюють кількість сірки, а цю кількість сірки показують уже на відсотки до відсишки.

Припустімо, що для вугілля $P = 1,0000$ г, $W_{\text{BaSO}_4} = 0,2184$.

Звідси:

$$1. \quad 233 (\text{BaSO}_4) \text{ — } 32 (\text{S})$$

$$0,2184 (W) \text{ — } x$$

$$x = \frac{32 \times 0,2184}{233} = 0,0300 \text{ г}$$

$$2. \quad 1 \text{ г вугілля — } 0,0300 (\text{S})$$

$$100 \text{ — } C\%$$

$$C = \frac{0,03 \times 100}{1} = 3\%$$

2. Складники стону обчислюють так само.

Треба визначити відсотковий уміст цинку в стоні:

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

На підставі цих даних складаємо пропорцію:

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

$$0,0935 (W) \text{ — } x$$

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

2. 0,300 (стоу) — 0,0750 г (Zn)

100 — C^o/_o

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

3. Треба довідатися, скільки відсотків Al₂O₃ є в силікаті. Вагова форма, коли визначають Al₂O₃, є Al₂O₃

Отже, тут вагова форма є той складник силікату, що його треба визначити. У таких випадках обчислюють за допомогою пропорції.

Припустімо, що P = 1,0000 г, W_{Al₂O₃} = 0,4800 г.

1,0000 (P) містить 0,4700 г (Al₂O₃)

100 — C^o/_o

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

Так само обчислюють у силікатах уміст SiO₂, Fe₂O₃, CuO, MgO, Na₂O тощо.

Наприкінці слід зауважити про те, скільки десяткових знаків треба писати під час обчислення.

Відповідь на це дає таке твердження: *Зважують до четвертого десяткового знаку, ¹ а обчислюють до другого знаку (себто до однієї сотої відсотка).*

Тим то, зважуючи завжди треба писати чотири знаки після коми, а обчислювати до другого знаку, хоч би ці з'яки були й нулі. Якщо вагова форма дорівнює тринадцятьом сотим, то треба писати 0,1300 г, а не 0,13 г, в останньому бо разі ми даємо привід думати, що ми зважуємо до другого десяткового знаку. Якщо ми знайшли, що чистота препарату є дев'яносто дев'ять відсотків, то мусимо написати 99,00^o/_o, а не 99^o/_o, інакше бо можуть подумати, що обчислювано з точністю до одного відсотка.

Навпаки, коли ми зважуємо до другого десяткового знаку (приміром, осаджувач), а обчислюємо з точністю до однієї десятої відсотка, то ми дамо неправдиву уяву про свою працю, якщо в першому випадку напишемо всі чотири знаки після коми (приміром, замість 1,25 г напишемо 1,2500 г), а в другому випадку напишемо два знаки (приміром, замість 99,6^o/_o напишемо 99,60^o/_o).

Коротко кажучи, зважувати та обчислювати слід з тою точністю, якої потребує завдання.

§ 3. Розв'язування задач

Розв'язуючи наведені нижче задачі, ми користуватимемося загальними твердженнями вагової аналізи. З погляду цих тверджень є тільки два типи задач: перший тип має справу з кристалічними осадами, а другий — з аморфними.

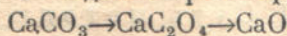
До кожного з них застосовується різної методички. Крім того, з погляду загальних тверджень та в цілковитому погодженні із за-

¹ Кім, звісно, тих випадків, коли береться десятиразову відсіпку та коли не прагнуть більшої точності.

дачами вагової аналізи, доцільно формулювати завдання не з аналізовуваної речовини, а із здобутого осаду.

Через те, що практичну вагу має й аналізовувана речовина, а також характер вагової форми, то щоб повніше зформулювати завдання, слід зазначати всі три згадані моменти.

Так, наприклад, аналізуючи кальцій-карбонат, осаджуємо Са-йон у вигляді кальцій-оксалату, а прожаривши останній, маємо кальцій-оксид (вагова форма), то завдання треба зформулювати так:



Так само формулюватиметься всі розглянуті нижче задачі. Крім того, застосовуючи загальні твердження, слід зважати на індивідуальні особливості, як одержуваних осадів, так і аналізовуваних речовин та вагової форми. Від цих особливостей можуть залежати деякі додаткові моменти в методиці та техніці вагової аналізи. Так, приміром, коли осад легко переходить у коллоїд, який також легко переходить у фільтрат, або коли осад розкладається на світлі, то в методику треба ввести додаткові засоби, що застерігають вплив згаданих чинників.

Якщо аналізовувана речовина або вагова форма змінюються під час зважування (вбирають вологу, CO_2 тощо), то зважування треба поставити в такі умови, при яких згадані явища були б неможливі. Через те вся методика вагової аналізи складається з комбінування загальних тверджень (а вони є головна частина методики) та методичних засобів, що залежать від індивідуальних особливостей задачі, (а ці особливості складаються з індивідуальних особливостей аналізовуваної речовини, осаду або вагової форми).

Загальні твердження, найважливіший момент вагової аналізи, слід добре засвоїти. Щождо індивідуальних особливостей, то їх у викладі кожної задачі буде обговорено окремо.

У перших задачах кристалічного та аморфного типу докладно обмірковуватиметься як загальні твердження, так і індивідуальні особливості.

У решті ж задач викладатиметься, переважно, індивідуальні особливості та хід розв'язання, що ґрунтується на загальних твердженнях і індивідуальних особливостях.

А. Приклади на осаді кристалічні

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$

І. Числові характеристики

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

$$L_{\text{BaSO}_4} = 1 \times 10^{-10*}; L_1 = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ молів} = 0,0025 \text{ г на літр}$$

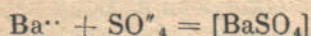
* Точніш, $0,94 \times 10^{-10}$ при 18° .

II. Хемізм методи

Метода ґрунтується на рівнанні:



або:



III. Суть методи

Суть методи в тому, що SO_4 -йон з підкисленого соляною кислотою гарячого розчину осаджують гарячим розчином барій-хлориду. Осад BaSO_4 , що втворюється, фільтрують з охолодженого розчину, промивають холодною водою, сушать, прожарюють до сталої ваги та зважують. Вагова форма — BaSO_4 .

IV. Індивідуальні особливості

1. Осад BaSO_4 дуже мало розчиняється в воді, а тому в водних розчинах, надто при звичайній температурі, випадає в вигляді надзвичайно дрібного осаду, що проходить крізь фільтр. Тим то, осаджуючи барій-сульфат, штучно збільшують його розчинність, додаючи до нього перед осаджуванням соляної кислоти та осаджуючи при якнайвищій температурі (що ближчий розчин до температури кипіння, то краще). Підкислення та висока температура помітно збільшують розчинність BaSO_4 і тим допомагають утворенню пересиченого розчину, що з нього BaSO_4 випадає в вигляді порівняно великих кристалів.

Боятись того, що зменшаться наслідки аналізу через збільшення розчинності BaSO_4 у соляній кислоті, не доводиться, надлишок бо однойменних йонів барія, додаваних у вигляді осаджувача (барій-хлориду), доволі таки великий для того, щоб зробити осад практично розчинним, навіть у присутності HCl . Звісно, коли кількість доданої кислоти дуже велика, то втрати барій-сульфату, і навіть дуже помітної, не уникнути. Емпірично знайдено, що 0,5 куб. см соляної кислоти цілком досить.

Не тільки соляна кислота, але й вода при температурі кипіння помітно збільшує розчинність барій-сульфату,¹ а через те фільтрувати доцільно, охолодивши розчин, і промивати треба холодною водою.

Звідси виходить таке правило: *осаджувати слід барій-сульфат з гарячого розчину гарячим розчином осаджувача, а фільтрувати та промивати на холоді.*

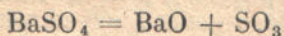
2. Барій-сульфат легко редукується від вугілля з фільтра за рівнянням:



¹ При 100° $L \text{BaSO}_4 = 2,5 \times 10^{-10}$.

Такий осад, оброблений соляною кислотою, тхне сірководнем; але, якщо осад з BaS прожарити в поставленому навскіє та відкритому бритвалі, то BaS, як довів Скрабаль,¹ легко переходить у BaSO₄.

3. При високій температурі, а саме, при 800° і вище BaSO₄ розкладається за рівнянням:



Через те осад, прожарений на лютувальному столі та охолоджений, коли його обробити водою, забарвлює фенолфталеїн у червоний колір.

Висновок: не можна прожарювати осад BaSO₄ при температурі вищій за 800°. Тим то, коли є підозра, що температура прожарювання була занадто висока, доцільно змочити прожарений осад краплиною насиченого розчину Am₂SO₄, обережно випарити та знову прожарити при нижчій температурі.

4. Барій-сульфат легко дає явище спряженого осаджування. У даному разі осад легко захоплює барій-хлорид і його не можна змити ані водою, ані кислотою.

Але явище спряженого осаджування помічається в барій-сульфату тільки в той момент, коли втворюються молекулі осаду. А коли осаджування скінчилося, барій-сульфат, навіть коли його сколочувати протягом 24 годин з розчином барій-хлориду, як це довели Гуллет та Душак,² легко можна відмити від барій-хлориду.

Тим то повільне осаджування, що застерігає явище спряженого осаджування, провадять тільки доти, доки додадуть еквівалентну частину осаджувача, а решту, зайвинну частину осаджувача, можна додавати швидким темпом.

V. Хід аналізу

За загальними твердженнями, для кристалічних осадів відсишку CuSO₄ · 5H₂O визначається рівнянням:

$$P = M/2 \times 10 \times 10 = M/200$$

Для аналізу вибирають кристали, що не звітрілися, з блискучими площинами, відсишку розчиняють щось у 100 куб. см гарячої води, до одержаного розчину додають 0,5 куб. см конц. соляної ки слоти.

Осаджувач BaCl₂ · 2H₂O відважують кількістю $(M/200) \times 1,5$; розчиняють щось у 50 куб. см гарячої води в приладі осаджувати кристалічні осади. Обидва розчини нагрівають, поки вони почнуть кипіти. Доливають розчину осаджувача з прилада, реґулюючи швидкість додавання його до 1-2 краплин за секунду та осаджують, енергійно розмішуючи скляною паличкою, доки виллють $\frac{2}{3}$ розчину осаджувача, а решту осаджувача можна додавати швидшим темпом.

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

² Hullet und Duschak, Zeit. f. anorg. Ch., XL (1906), 196.

Додавши весь осаджувач, залишають паличку в склянці, накривають склянку годинниковим склом і чекають, поки осад осіде, а течиво над осадом стане геть прозоре.

Якщо осад осіде раніш, ніж охолоне течиво, течиво охолоджують поставивши в порцелянову чашку з холодною водою.

Охолодивши, розчин фільтрують, осад промивають холодною водою, доки в 5 куб. см фільтрату срібло-нітрат перестане показувати присутність хлор-йонів.

Висушений осад прожарюють у платиновому бритвалі, поставивши його на трикутник похило (щоб полегшити приплив повітря до бритвала). Прожарюють на звичайному пальнику Теклю або Бунзена омову протягом щось $1\frac{1}{2}$ години, у всякому разі, до сталої ваги

Осад барій-сульфату можна прожарювати й вогкий, але слід звернути увагу на те, щоб він повільно висихав у бритвалі (див. техніку прожарювання).

Обчислення наслідків аналізу роблять за вказівками, що їх подано в параграфі про обчислення наслідків аналізу.

2. $BaCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow BaSO_4 \rightarrow BaSO_4$

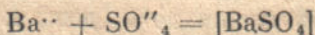
I. Числові характеристики

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

II. Хемізм методи



або:



III. Індивідуальні особливості

Барій-хлорид не має будь-яких особливостей, що змогли б вплинути на хід аналізу. Щодо решти то індивідуальні особливості збігаються з описаними в попередній задачі.

IV. Хід визначення.

Відважують $BaCl_2 \cdot 2H_2O/200$; вага осаджувача — $(H_2SO_4 : 200) \times 1,5 = 0,7$ г. Без особливої похибки можна вважати конц. сульфатну кислоту пит. ваг. 1,84 за стовідсоткову. Значить, ми можемо зважити на технічних терезах 0,7 г. Вигідніше перевести на об'єм. Очевидно,

$$v = 0,7 \times 1,84 = \approx 0,4 \text{ куб. см}$$

Візьмімо на увагу те, що об'єм краплини течива, яке витікає з пробівки, дорівнює 0,05 куб. см. Звідси, $0,4 : 0,05 = 8$ краплин конц. сульфатної кислоти треба розчинити щось у 50 куб. см води й налити в прилад осаджувати кристалічні осадки. Нагрівають

обидва розчини й дальшу аналізу провадять, як зазначено в попередній задачі.

Промивають, поки зникнуть йони хлору. Надлишок сульфатної кислоти не шкодить, а тому, обраховуючи осаджувач, слід дбати про те, щоб не взяти менше проти обрахованої кількості.

3. $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} - \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$

Числові характеристики

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

До того, що вже сказано про осаджування BaSO_4 з розчину мідного вітриюлю, треба додати таке.

У відповідному місці зазначено, що вкупі з BaSO_4 надто охоче осідають електроліти, які мають близьку до BaSO_4 кристалічну форму. Безводний залізоIII-сульфат $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ саме є ізоморфний BaSO_4 (однакова ромбіч а система). Цим пояснюється, чому BaSO_4 , ані при жодних умовах не можна осадити в присутності $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ без домішок $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Це видно з того, що, будши білим у вогкому стані, осад BaSO_4 робиться рожевим у присутності Fe_2O_3 , що втворюється під час прожарювання: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$. При цьому втрачається SO_3 , через що наслідки аналізу бувають менші.

Е. А. Schneider¹ вважає за дуже ймовірний той факт, що, коли осідають $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ укупі з BaSO_4 , то ми маємо справу з твердим розчином. Низка спроб довела, що BaSO_4 поводить себе, як розчинник відьсно $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, через те що кількість розчиненого $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ пропорціональна кількості BaSO_4 , що втворюється (до певної міри).

За Küster'ом та Thiel'ем², коли осаджувати сульфат-йон барій-хлоридом, то втворюється комплексна барійна сіль залізово-сульфатної кислоти — $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2$, що переходить в осад. Через те буває втрата мало не 7⁰/₁₀₀.

Цим пояснюється те, що низка авторів пропонує всякі способи видаляти Fe^{\dots} -йон із сфери реакції. Одні, як от Küster та Thiel,³ пропонують переводити Fe^{\dots} -йон в оксалатний або тортратний комплекс або осаджувати амоніаком, не філ труючи осаду, і осаджувати SO_4 -йон, а тоді знову розчинити; за Люнге, Fe^{\dots} -йон осаджують та фільтруючи видаляють з розчину.

Виявилося, що найжиттєвіший спосіб є останній. Але при цьому слід мати на увазі те, що під час осаджування з розведених розчинів (як це звичайно заведено) залізоIII-гідроксид адсорбує такою мірою амоній-сульфат, що, промиваючи гарячою водою (поки припиниться в фільтраті реакція на SO_4 -йон), видалити остаточно роз-

¹ Zeit. f. anorg. Ch., XXII (1899), 424, XIX (1899), 97.

² Loco citato.

³ Zeit. f. anorg. Ch., XIX (1899), 454.

чиний сульфат з осаду не щастить: розчинений у чистій соляній кислоті осад від барій-хлориду дає помітну каламуть.

З усього зазначеного вище робимо висновок: щоб осадити SO_4 -йон у вигляді BaSO_4 з розчину залізового галууну, слід спочатку осадити Fe^{+++} -йон у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з концентрованого розчину, а в підкисленому фільтраті, промивши осад, осаджують SO_4^{--} -йон у вигляді BaSO_4 .

Для цього відсишку галууну, що дорівнює $M/8 \times 10 \times 10 = M/800$, * розчиняють в 10 куб. см гарячої води, додають 0,5 куб. см конц. HCl , осаджують 1 куб. см конц. розчину амоніяку (як обчислювати, див. при визначенні заліза, стор. 82) і додають щось із 40 куб. см гарячої води. Розмішують і фільтрують. Промивають гарячою водою, поки фільтрат дійде приблизно до 100 куб. см. Невтралізують фільтрат соляною кислотою й ще додають 0,5 куб. см конц. соляної кислоти.

Осаджування та решту операцій проводять так, як зазначено при визначенні SO_4 -йона в мідному вітріолі.

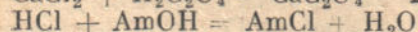
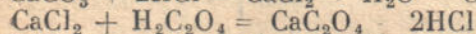
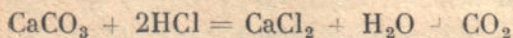
Коли неутралізують амоніаком соляну кислоту, від дальшої неутралізації зайвими соляною кислотою залежить згущення в розчині амоній-хлориду, що ставиться до осаду далеко не індиферентно. За R. Fresenius'ом¹ та Hintzy, у присутності 8% амоній-хлориду (але в відсутності зайвими барій-хлориду) розчинність CaSO_4 збільшується до 1 : 10 000; у присутності зайвими барій-хлориду—до 1 : 50 000. Присутність у розчині 2,3% AmCl збільшує розчинність до 1 : 22 000; але одночасна присутність барій-хлориду зменшує розчинність BaSO_4 до 1 : 80 000.

4. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}$

I. Числові характеристики

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

II. Реакції, що на них ґрунтується метода, можна виразити такими рівняннями:



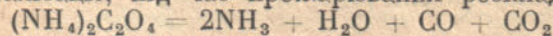
Через те, що оксалатної кислоти беруть зайвину, то амоніак неутралізує також зайвинну оксалатну кислоту:



При високій температурі осад розкладається, даючи вагову форму за рівнянням:



Амоній-оксалат та амоній-хлорид, що створюються під час неутралізації, під час прожарювання розкладаються за рівнянням:



* Через те, що в молекулі галууну є 4 сульфат-йони, то г-еквівалент галууну дорівнюватиме $M/8$.

¹ Zeit. f. anal. Ch., XXXV (1896), 170.

Як видно з трьох останніх рівнянь, під час розкладання осаду амоній-оксалату та амоній-хлориду вилучається дуже багато газів і водяної пари.

III. Суть методи

Суть методи в тому, що розчин CaCO_3 у надлишку соляної кислоти, обробляють зайвиною оксалатної кислоти, а тоді розведеним розчином амоніаку, поки осаде кальцій-оксалат. Кальцій-оксалат відфільтровують, промивають гарячим одновідсотковим розчином амоній-оксалату ($\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), сушать і прожарюють до сталої ваги. Вагова форма — CaO .

IV. Індивідуальні особливості

1. Розчинність кальцій-оксалату в воді при звичайній температурі дорівнює $\sqrt{2 \times 10^{-9}} = 4,475$ молів або $146 \text{ г} \times 4,475 = 0,0065 \text{ г}$ на літр, себто розчинність доволі таки помітна. Але в присутності амоній-хлориду вона дуже збільшується.¹ Приміром, при звичайній температурі розчинність осаду збільшується вдвоє — у присутності 0,1N розчину амоній-хлориду; у п'ятеро — у присутності 0,5N розчину; у шестеро — у присутності 1N розчину. У гарячому розчині (98°) розчинність збільшується ще більше, усемеро в присутності 0,5N розчину й мало не в 20 разів у присутності 2N розчину.

Далі амоніак збільшує розчинність кальцій-оксалату. Так, 0,1% розчину амоніаку збільшує розчинність осаду вдвоє при звичайній температурі й у 4 рази — при 98°.

Висновок. Осаджуючи кальцій-оксалат, слід уникати зайвими амоніакових солей, а якщо вони є, слід брати зайвими, виходячи із збільшеної розчинності.

Коли визначають CaCO_3 по розчиненні в соляній кислоті, по осадженні та нейтралізації амоніаком, то в розчині втворюється більший ніж 0,1N розчину амоній-хлориду. Тим то в 150 куб. см розчину має бути зайвиного амоній-оксалату не $(2 \times 10^{-9} : 10^{-9}) : 7 = 3 \times 10^{-4}$ молів або $142 \times 3 \times 10^{-4} = 0,04 \text{ г}$, а в 7-8 разів більше.

За умов зазначених вище в розчині буде щось із 0,4 г амоній-оксалату.

Щоб зайвина амоніаку не впливала як розчинник, слід осаджувати в присутності індикатора (метилоранжу, метилроту).

2. Амоній-оксалат, хоч і зменшує розчинність кальцій-оксалату, проте зовсім її не понижує.² Неосаджувана з розчину частина, очевидно, є ніщо інше, як молекулярна розчинність L_m . Ця розчинність при 25° дорівнює 0,00073 на літр а при 98° — дорівнює 0,00153 на літр.

¹ Н. А. Тананаєв и Х. М. Починюк, О растворимости шавелево-кислого кальция (з ненадрукованої праці).

² Н. А. Тананаєв и Х. М. Починюк, О растворимости шавелево-кислого кальция (з ненадрукованої праці).

Тим то, роблячи дуже точні визначення кальцію, фільтрувати та промивати доцільніше на холоді, надто тоді, коли в розчині є амоній-хлорид. В останньому випадку, фільтруючи гарячі розчини, можна допуститися помилки щось із $0,06\%$.

3. Кальцій-карбонат у воді не розчиняється, а розчиняється тільки в кислотах. Отже, тут слід ознайомитися із способом обчислювати кількість кислоти, потрібної, щоб розчинити відсижку аналізовуваної речовини, а також із способом обчислювати кількість амоніяку, уживаного на нейтралізацію соляної та оксалатної кислоти.

Через те, що молекуля CaCO_3 відповідає двом молекулям HCl та через те, що $\text{CaCO}_3 = M/200$, то, щоб розчинити відсижку CaCO_3 , теоретично потрібно HCl кількістю $2\text{HCl}/200$, а півторачна кількість дорівнюватиме $(2\text{HCl}/200) \times 1,5 = (73/200) \times 1,5 = 0,55$ г газуватого водень-хлориду.

Відповідну кількість концентрованої соляної кислоти ($d = 1,19$, себто $37,23\%$) на грами мають з пропорції:

$$100 - 37,23 \quad x = \frac{0,55 \times 100}{37,23} = 1,48 \text{ г конц. соляної кислоти.}$$

Поділивши знайдену кількість на питому вагу, матимемо об'єм (v) соляної кислоти $v = 1,48 : 1,19 = 1,25$ куб. см. Звідси кількість краплин кислоти, узятю за пробівки, дорівнює $1,23 : 0,25 = 25$.

Отже, щоб розчинити відсижку CaCO_3 , потрібно 25 краплин концентрованої соляної кислоти.

Обчислюючи кількість амоніяку, треба зважати на те, що амоніак потрібний, щоб знеутралізувати соляну та оксалатну кислоти. Як видно з рівняння, соляна кислота, витрачена на розчинення CaCO_3 , під час реакції з оксалатною кислотою знову вивільняється. Отже, амоніак має знеутралізувати всю вжиту соляну кислоту, себто 0,55 г газуватого HCl , що з ним, властиво, і реагує амоніак.

У такому разі вагу газуватого амоніяку можна визначити з пропорції:

$$36,5 (\text{HCl}) - 17(\text{NH}_3) \quad x = \frac{0,55 \times 17}{36,5} = 0,264 \text{ г газуватого амоніяку.}$$

Вагу концентрованого розчину амоніяку ($d = 0,910$, себто 25%) можна визначити з пропорції:

$$100 - 25 \quad x = \frac{0,264 \times 100}{25} = 1,06 \text{ г}$$

а об'єм $v = 1,06 : 0,910 = 1,16$ куб. см.

Щоб знеутралізувати надлишок оксалатної кислоти ($0,5 M/200$) потрібно $0,5 \cdot 2\text{NH}_3 : 200 = 0,085$ г газуватого NH_3 . Звідси вага концентрованого розчину NH_3 дорівнюватиме $0,085 \times 100 : 25 =$

$= 0,34$ г, а об'єм $v = 0,34 : 0,910 = 0,37$ куб. см.

Отже, щоб знеутралізувати соляну та оксалатну кислоти, потрібно $1,16$ куб. см + $0,37 = 1,53$ куб. см, і півторачна кількість дорівнюватиме $1,53 \times 1,5 = 2,3$ куб. см.

На ділі можна брати 2 куб. см.

Обчислити потрібну кількість амоніяку можна швидше, хоч і не так наочно.

Амоніяку потрібно на неутралізацію

$(2\text{HCl} : 200) \times 1,5 + (0,5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : 200)$, себто $\frac{2\text{NH}_3}{200} \times 2 =$
 $= 2\text{NH}_3 : 100 = 0,34$ г газуватого NH_3 , а ця кількість дорівнює, як
показано вище, 1,36 г або 1,5 куб. см конц. NH_3 . Півторачна
кількість дорівнюватиме 1,5 куб. см $\times 1,5 = 2,25$ куб. см.

4. Під час взаємодії кальцій-карбонату з соляною кислотою CO_2 вилучається так енергійно, що забирає з собою часточки розчину та навіть самий порошок CaCO_3 . Окремі краплини розчину (чи навіть порошку) можуть вилітати геть із склянки, а тому можливі втрати; щоб якомога зменшити розбризування та запобігти втраті, порошок заливають тоненьким шаром води, а склянку накривають годинниковим склом. Бульбашки газу, проходячи крізь воляний шар, чимало втрачають на енергії поступовного руху й вилітають з течива менш енергійно. Крім того, годинникове скло затримує й ті краплинки розчину, що могли б вилітати геть із склянки.

5. Щоб збільшити пересиченість та мати більші, а значить і кращі, щоб фільтрувати, кристали, осаджувати доцільно з кислого розчину (так само, як барій-сульфат).

Отже, через те й осаджують оксалатною кислотою, а вивільнену соляну кислоту та зайвину оксалатної кислоти поволі неутралізують амоніяком.

Осаджуючи амоній-оксалатом, надто з амоніякового розчину, можна мати пухкіший осад, який забирає порівняно великий обсяг.

Але осаджувати з кислого розчину краще потрібно, якщо Ca^{++} -йон осаджують у присутності Mg^{++} -йона (приміром, у вапняках, доломітах). Магnezій-оксалат, добре розчинний, у присутності амонійних солей легко осідає з амоніякових розчинів укупі з CaC_2O_4 і вже не можна відмити його мийним течивом. ¹ Інакше кажучи, MgC_2O_4 легко дає явище спряженого осаджування в присутності CaC_2O_4 .

Повільне осаджування CaC_2O_4 з кислого розчину амоніяком застерігає випадання вкупі з ними MgC_2O_4 , помимо того осад, що втворюється, забирає дуже малий обсяг та має виразний кристалічний характер.

6. Осад кальцій-оксалату при більш-менш високій температурі розкладається почасти до CaCO_3 , почасти до CaO . Щоб мати чітку вагову форму, прожарюють при високій температурі. Але, як було зазначено вище, під час прожарювання осаду амоній-оксалату та амоній-хлориду вилучається багато газу.

В час прожарювання осад напочатку слід обережно, щоб застерегти розбризування осаду, себто спочатку треба помалу збільшувати температуру й тільки тоді, коли зникне амоніяковий запах, можна давати дужчого жагу.

7. Одержана вагова форма CaO нестійка на повітрі, бо вбирає в себе воду та CO_2 , а тому зважування, коли провадити його повільно, не може дати точних наслідків.

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

Тим то бритваль з осадом найкраще зважувати в склянці з притертою затичкою. Можна обійтися й без склянки, але тоді зважування проводять так.

Зваживши вперше прожарений осад у закритому покришкою бритвалі, записують важки та прожарюють ще раз (хвилини із п'ять). Остудивши, знов зважують, але попереду поставивши на праву шальку терезів усі важки аж до третього знаку. Тоді становлять на ліву шальку накритий покришкою бритваль з осадом і швидко кінчають зважувати. При швидкому зважуванні, на зміну ваги осаду можна не зважати.

8. Добуток розчинності кальцій-оксалату (при звичайній температурі) $I = 2 \times 10^{-4}$, звідси розчинність у літрі $L_i = \sqrt{2 \times 10^{-9}} = 4,475 \times 10^{-5}$. Розчинність на грами в одній чверті літра (якщо на промивання витрачено чверть літра води) дорівнюватиме $(4,475 \times 10^{-5} \times 146) : 4 = 0,00163$ г, себто доволі таки велика. Річарде потверджує цей висновок,¹ кажучи, що в чистій воді кальцій-оксалат настільки розчиняється, що помилки, які залежать від розчинності, не можна відкидати.

Та й справді, 0,00163 г CaC_2O_4 відповідають 0,00063 г CaO , себто понад 0,6 мг.

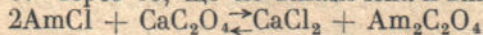
У нашому випадку $W_n = \text{CaO} : 200 = 56 : 200 = 0,2800$ г. Отже, ми втрачаємо, промиваючи холодною водою, 0,6 мг на 0,28 г, себто більше як 0,2%.

Коли промивати гарячою водою, помилка помітно збільшується, добуток бо розчинності $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 95° дорівнює $10,3 \times 10^{-9}$. Значить $L_i = \sqrt{10 \times 10^{-9}} = 10^{-4}$. Звідси розчинність на грами дорівнює $146 \times 10^{-4} : 4 = 0,00365$, а це відповідає 0,0014 г. Ця втрата від розчинності, поділена на 0,28 г, становить 0,5%, а це неприпустимо.

Даний випадок показує, як важливо уникати помилок на відсотки. Абсолютна величина 0,0006 (або 0,0014) здається невимовно малою, але на відсотки вона перебільшує 0,2% (або дорівнює 0,5%, коли промивати гарячою водою). Такої помилки, що виникає тільки від самої розчинності, допускати не можна, бо «помилки визначення» складаються з неминучих похибок при кожній маніпуляції, з яких складається вся техніка вагової аналізи, починаючи від зважування відсипки й кінчаючи прожарюванням та зважуванням прожареного осаду. І всі ці помилки в сумі не мають перебільшувати 0,2—0,3%.

Для того, щоб зменшити розчинність, осад промивають мийним течивом, що містить щось із один відсоток амоній-оксалату.

9. Через те, що не виключена й вимінна реакція:



та через те, що CaCl_2 злітворюється при високій температурі, то промивають, поки видалять усі йони хлору.

¹ Loco citato.

V. Хід визначення

Відсишку $\text{CaCO}_3 = M/200$ зсипають квачиком з годинникового скла в склянку, залишки порошку струшують у склянку також квачиком або змивають водою. Потім відсишку заливають 3—5 куб. см води й накривають склянку годинниковим склом. Далі, обережно підіймаючи годинникове скло наливають з пробівки в склянку, пускаючи стінкою, вираховану заздалегідь кількість соляної кислоти. Тепер, тримаючи згори годинникове скло вказівним пальцем, а великим та середнім стінки склянки, надають течиву легкого обертового руху, поки розчиниться весь кальцій-карбонат. Якщо в CaCO_3 , є нерозчинні домішки, то довідатися про те, чи розчинився кальцій-карбонат можна з того, коли перестануть виходити бульбашки газу.

По розчиненні годинникове скло становлять сторч на горішні краї склянки й зливають тонкою цівкою води з опуклої частини краплинки течива, що пристають до скла, коли вилучується CO_2 . Тоді цівкою води споліскують унутрішні стінки склянки, починаючи згори, поки набереться щось із 50 куб. см. Розчин CaCl_2 у склянці перед тим, як додавати оксалатної кислоти, слід нагріти до кипіння.

Накривши склянку годинниковим склом, у другій склянці, місткістю 50 куб. см, розчиняють оксалатну кислоту ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кількістю $(M : 200) \times 1,5$, зваживши на технічних терезах, і нагрівають розчин, поки закипить. Одержаний гарячий розчин оксалатної кислоти додають до CaCl_2 (при цьому об'єм течива тепер доходить до 100 куб. см) та добре розмішують скляною паличкою. При цьому CaC_2O_4 або зовсім не з'являється, або випадає невелика його кількість у вигляді важкого кристалічного порошку.

Щоб підтримувати розчин гарячим, склянку ставлять на водяний огрівник або на азбестовану сітку над невеликим полум'ям газового пальника, пильнуючи, щоб під час осідання не було поштовхів.

У приладі осаджувати кристалічні осаді розчиняють у 50 куб. см обчислену кількість амоніаку й нагрівають розчин, поки почне кипіти.

Тепер остаточно осаджують кальцій-оксалат, додаючи краплями, енергійно мішаючи скляною паличкою, амоніаковий розчин. Щоб зручніше стежити, коли кінчиться осаджування й мати певність, що амоніаку додано досить, додають до розчину 2-3 краплини метилроту або метилора жу. Додають амоніакового розчину доти, доки зникне рожеве забарвлення та з'явиться жовте (на тлі осаду пожовтіння часто показується просто як знебарвлення рожевої барви). Тоді вже решту амоніакового течива додають швидко. Коли осад геть увесь осяде й течиво над осадом проясниться, гарячий розчин фільтрують, осад змивають гарячим мийним течивом (одновідсотковий розчин $\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), поки геть зовсім виділиться Cl -йон.

Повноту промивання визначають так.

Промивши три рази осад на фільтрі, фільтр сповнюють ще раз мийним течивом. Останню порцію фільтрату, що стікає, щось із 5 куб. см, набирають у пробівку, додають 2-3 куб. см конц. HNO_3^* перемішують, а потім додають щось із 1 куб. см розчину (мало не 0,1) AgNO_3 . Тільки прозорий розчин або, у крайньому разі, легенька опал-спенція є прикмета закінченого промивання.

По промиванні осад сушать, прожарюють у зваженому платиновому бритвалі із зваженою покришкою, спочатку обережно, а потім дужче до сталої ваги (щось із годину на звичайному пальнику та хвилині із 20-30 на лютувальному столі).

Через те, що CaO нередукується від вугілля фільтра, то осад можна прожарювати вкупі з фільтром, навіть не висушивши його попередю. Але при цьому слід додержувати запобіжних заходів, описаних у техніці спалювання та прожарювання осадів.

Через те, що по розчиненні в HCl доводиться потім відмивати його хлором, то доцільніше розчиняти в HN O_3 . На цей раз промивати не пот ібно, а мийного течива вживають тільки на те, щоб змити осад із стінок склянки на фільтр.

5. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

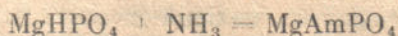
I. Числові характеристики

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

$$I_p = 2,5 \times 10^{-13}$$

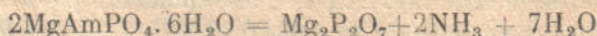
Замість натрій-гідрофосфату можна вжити або $\text{NaAmHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, або Am_2HPO_4 . Для першої соли $M = 199,13$ і $P_n = 0,9957$; для другої соли — $M = 132,11$, а $P_n = 0,6606$.

II. Реакції, покладені в основу методи, можна виразити такими рівняннями:



Осад випадає з шістьма молекулами кристалізаційної води, себто склад його визначає формула — $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Утворення вагової форми з осаду показує рівняння:



III. Суть методи

Підкислений соляною кислотою розчин фосфату обробляють заливою малевієвої соли. Утворений осад, нагрітий до $40-45^\circ$, обробляють краплинами розведеним розчином амоніаку, поки зов-

* $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ важко розчиняється в розведеній нітратній кислоті; через те треба підкислювати фільтрат достатньою кількістю концентрованої нітратної кислоти.

сім осяде $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Потім додають $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ об'єму мідного амоніяку. Осад по осіданні фільтрують, промивають аміяковою (1 : 4) водою, сушать та прожарюють до сталої ваги. Вагова форма— $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

IV. Індивідуальні особливості

1. За осаджувача править $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (або $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

З рівняння взаємодіяння PO_4 та Mg -йонів видно, що відсіпка фосфатної соли $P : M : 200$, а кількість осаджувача дорівнює $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : 200) \times 1,5$.

Щоб знеутралізувати водневий йон гідрофосфату, а також щоб зменшити розчинність осаду, осаджують (кінець-кінцем) в амоніяковому середовищу. Але, як видно, AmOH виділює з розчину магnezійної соли засадний аморфний осад: $\text{MgSO}_4 + 2\text{AmOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{AmCl}$.

Через те, що на осаджування вживають надвишку магnezійної соли, то екуші з MgAmPO_4 може осісти і $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Щоб запобігти цього, осідження провадять (як і в якісній аналізі) у присутності AmCl .

З досвіду знайдено, що для даних умов кількість AmCl має бути разів у чотири більша проти кількості, еквівалентної до вжитої магnezійної соли. Значить, $[(2\text{AmCl} : 200) \times 1,5] \times 4$, себто трохи більше від 3 г.

Щодо амоніяку, то його потрібно стільки, щоб знеутралізувати вжиту соляну кислоту (0,5 куб. см) та щоб знеутралізувати водневий йон гідрофосфату. Через те, що 0,5 куб. см конц. соляної кислоти відповідають $0,5 \times 1,19 = 0,593$ г розчину $\rightarrow (37,23 \times 0,593) : 100 \rightarrow 0,222$ г газуватого HCl , то на неутралізацію 0,222 г HCl потрібно $(0,222 \times 17) : 36,5 = 0,103$ г газуватого NH_3 $(0,103 \times 100) : 25 = 0,41$ г розчину $\text{NH}_3 \rightarrow 0,41 : 0,91 = 0,45$ куб. см конц. розчину амоніяку. Щоб знеутралізувати водневий йон гідрофосфату, амоніяку потрібно $17 : 200 = 0,085$ г газуватого $\text{NH}_3 \rightarrow (0,085 \times 100) : 25 = 0,34$ г розчину $\text{NH}_3 \rightarrow 0,34 \times 0,91 \rightarrow 0,37$ куб. см. Усього амоніякового розчину потрібно $0,45 + 0,37 = 0,82$ куб. см, а півторачна кількість дасть нам остаточний об'єм амоніяку: $0,82 \times 1,5 = 1,23$ куб. см. Округло беруть 1 куб. см і розчиняють у 40 куб. см води.

2. Осад здатний дуже легко давати пересичені розчини, що з них він випадає під впливом енергійного механічного чину (розмішування скляною паличкою).

Надто виразне це явище при осаджуванні з кислого розчину, коли осад випадає в вигляді великого кристалічного порошку, що забирає дуже малий об'єм і добре фільтрується та промивається.

З амоніякових розчинів осад випадає пухкіший і забирає далеко менший об'єм.

Висновок. Осаджувати доцільніше з кислих розчинів: для того вживатимемо 0,5 куб. см концентрованої соляної кислоти. Крім того, розмішувати скляною паличкою слід особливо довго та енергійно, щоб цим допомогти осаду випасти.

3. Досвід доводить, що оптимальна температура розчину, з якого провадять осаджування є температура 40—45°. ¹ На ділі розчин слід нагріти так, щоб склянку з розчином можна було тримати рукою.

4. Осад надзвичайно пристає до стінок склянки там, де до них торкалися під час розмішування скляною паличкою (у місцях дотику втворюються гнізда кристалізації). Жоден з кристалічних осадів не має такого виразного нахилу залишатися на стінках стакану фігури, зроблені кінчиком скляної палички.

Приліпий до стінок осад важко відчищати та змивати.

Поза всім, осад щільно пристає до тих місць у склянці та на скляній паличці, які погано очищені. До погано очищеної скляної палички осад пристає суцільним шаром.

Звідси висновок: розмішуючи скляною паличкою, не слід торкатися до стінок склянки, а паличку треба надго добре очищувати.

5. Осад порівняно добре розчиняється в воді. Добуток його розчинності $L = 2,5 \times 10^{-4}$ (при звичайній температурі).

$$\text{Звідси } L = \sqrt{2,5 \times 10^{-4}} = \sqrt{250 \times 10^{-5}} = 6,3 \times 10^{-5}.$$

На грами, обчислюючи навіть на безводний осад, розчинність дорівнює $6,3 \times 10^{-5} \times 137 = 863 \times 10^{-5}$ в 1 літрі, а в 150 куб. см = $863 \times 10^{-5} \times 6,7 = 130 \times 10^{-5}$ г або 0,0013 г.

Тут не взято на увагу кількість води на промивання, через те обчислена розчинність є зменшена. Поза тим слід зважати й на те, що AmCl помітно розчиняє осад. ²

Отож через те осаджування провадять у присутності великої кількості амоній-гідроксиду: він має йон, однойменний з одним з йонів осаду й, поза тим, надлишок дуже легко можна видалити, прожарюючи осад. Фактично, концентрованого амоніяку буде стільки, щоб він становив $2\frac{1}{2}\%$ в об'ємі, що втворюється наприкінці осаджування, уживаючи для цього 11 куб. см міцного (25%-го) розчину амоніяку на 100 куб. см розчину з якого осаджують. Тим то, коли осаджують у склянці, місткістю 150 куб. см, то розчин аналізовуваної речовини доводять до 100 куб. см, а обчислену кількість амоніяку розчиняють у 35 куб. см. Тоді можна додати, кінчивши осаджувати, 16-17 куб. см конц. розчину амоніяку.

6. Осаджування недоцільно провадити з самого ж початку міцним амоніяком: утворений осад забирає великий обсяг (часом півсклянки) і має аморфний характер.

Осаджувати слід обрахованою кількістю розведеного амоніяку дуже повільно, краплинами.

Спочатку, поки розчин кислий, додаваний амоніяк не допомагає втворенню осаду. Потім осад, що втворюється (у вигляді невеликої каламуті), швидко розчиняється, коли розчин розмішувати. Нарешті, настає такий момент (що його можна назвати «критичним

¹ За Vube (Zeit. f. anal. Ch., 49, стор. 525) вище за 47—48° утворюється моногідрат, а нижче гексагідрат, який важче розчиняється.

² Н. А. Таналаев и П. С. Савченко, О растворимости фосфорно-кислого магния-амония (з ненадрукованої праці).

моментом»), коли втворена каламуть уже не розчиняється при розмішуванні. У цей момент треба припинити додавати амоніяку, а треба намагатися спричинити випадання осаду енергійним розмішуванням, для того треба швидко мішати скляною паличкою то в тому, то в тому (протилежному) напрямі (не торкаючись до стінок склянки). Бувають випадки, коли тільки від самого розмішування випадає головна маса осаду. Якщо по 2-3 хвилинах розмішування осад не з'являється, додають ще одну-дві краплини осаджувача та знов мішають хвилин зо 2, зо 3. Якщо осад з'являється, то мішають доти, доки він перестане більшати (на око).

Отак, додаючи краплинами та енергійно розмішуючи за кожною краплиною протягом двох-трьох хвилин, операцію провадять доти, доки осад почне помітно більшати. Тоді амоніяк можна додавати вже порівняно швидко, не перестаючи енергійно мішати.

Під час падання краплини амоніяку осад виділюється спочатку в вигляді аморфної каламуті, що швидко перетворюється при розмішуванні на кристалічний порошок.

Осад після змулювання (від розмішування) швидко сідає на дно. Таким чином, осаджують спочатку краплинами, що падають одна за другою (поки знеутралізовано кислоту), поки настане критичний момент, тоді осаджують дуже повільно, аж до кінця; наприкінці додають осаджувач суцільним струменем. Увесь процес осаджування триває щось із 30 хвилин.

7. Осад напочатку, коли його нагрівати, порівняно легко топиться, переходячи помаду в нетопку піросіль. Якщо в осаді є грудки вугілля від фільтра, то вони під час топлення осаду вкриваються склуватою плівкою, що перешкоджає кисню з повітря перетворити вугілля, з фільтра на попіл. Вугілля з фільтра, укрите плівкою осаду, незвичайно важко згоряє, навіть коли обробити його концентрованою нітратною кислотою.

Висновок. Фільтр треба спалювати окремо від осаду.

Тому, хто привичка ївє спалювати осад укупі з фільтром, рекомендується по скінченні аналізу, попереду, ніж викидати геть осад з бритваля, розім'яти його скляною паличкою. Якщо всередині осаду є неперегорілі шматочки фільтра, то з палички можна змити краплинами міцної нітратної кислоти крупинки осаду, які пристали до нього, випарити нітратну кислоту на водяному огрівнику, тоді прожарити ще раз, поки згорять геть усі частки вугілля.

8. Білий осад під час прожарювання несподівано може посіріти або навіть потемнішати. Це залежить від того, що амоніяк та амоніякові солі мають піридинові основи, що їхні молекули багаті на вуглець. При неповному згорянні виділяється вуглець. Вуглець має згоріти в CO_2 , хоч би для того й довелося вжити концентрованої нітратної кислоти.

9. Вугілля з фільтра, впливаючи при високій температурі на осад, може частково редукувати його до фосфора; останній дає з платиною стог. У місцях стоплення бритваля легко дає щілини.

Отож не слід допускати довгого взаємодіяння вугілля з фільтром з осадом (при високій температурі) і саме біля дна та біля боків бритваля.

10. Як доводити рівняння розкладу осаду, перетворення осаду в шпосіль іде поруч із ввлученням ввдкї кількїсть водї та амонїяку.

Огож через те напочатку нагрївати слїд обережно, пїкї зникне амонїяковий запах. Щоб мати шпосіль, треба прожарити осад на великому вогні.

Хїд визначення

Вїдсинка фосфатної соли, що дорївнює $M/200$, розчиняється щось у 50 куб. см водї; до одержаного розчину додають 0,5 куб. см солїної кислоти. У невеличкїй склянцї, щось у 50 куб. см водї, розчиняють $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ або $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, кількїстю $(M : 200) \times 1,5$, та $AmCl$, кількїстю $[(2M : 200) \times 1,5] \times 4$. Одержаний розчин магнєзїної соли та амонїй-хлориду додають до розчину фосфїту, при чому осад не втворюється. Нагрївають розчин до $40-45^\circ$. Щось з один куб. см амонїяку розчиняють приблизно в 35 куб. см водї в посудинї осаджувати кристалїчні осадї й нагрївають до $40-45^\circ$.

Спочатку додають розвод еного розчину амонїяку краплинами, якї швидко падають одна по однїй, поки з'явиться осад; осад пївдї розчиняється. Далї осаджують повільнїше. Коли помітять, що втворена каламуть не розчиняється вїд розмішування, намагаються спричинити осад, енергїйно розмішуючи розчин (кожного разу, як падає краплина осаджувача) протягом двох-трьох хвїлїн. Коли осаджування на око закінчено, порцїю амонїяку, що залишилася, можна додавати вже швидко.

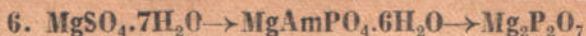
Наприкї ці додають 16-17 куб. см конц. розчину амонїяку (порцїями, по 1,2 куб. см) і енергїйно розмішуючи, інак не бо може випасти аморфний осад $Mg(OH)_2$, що вкриває грубим шаром тоненький шар кристалїчного осаду.

Осадивши осад, прозорий розчин зливають крїзь аналітичний фїльтр; осад зливають на фїльтр із стїнок та дна склянки за допомогою мийного течива, що складається з 9 об'ємів водї та одїного об'єму амонїяку. Миють, поки зникне йон хлору, а це в приємета того, що магнєзїйну сїль геть усею видїлено.

Щоб перевірити повноту промивання, беруть щось із 5 куб. см фїльтрату, добре підкислюють нїтратною кислотою та додають щось із один куб. см розчину $AgNO_3$. Фїльтрат не мусить каламутитись, у противному разї продовжують промивати. Скінчивши промивати, осад сушать, потїм висипають у зважений плягиновий бритваль, а на осад кудяють звуглений заздальєгїд, і по змозі спелїзований фїльтр із слїдами прилиплиго осаду. Бритваль з осадом насамперед прожарюють обережно, а потїм (коли зникне амонїяковий запах) прожарюють на великому полум'ї (навїть на лїотувальному столї).

Прожарений осад має бути геть бїлий. Якщо побїління виникає повільно, то осад обробляють (ї не один раз) нїтратною кислотою.

Треба мати на увазї те, що склянка осаджувати магнєзїй-амонїй-фосфат та паличка розмішувача мають бути надго чистї, мїшати слїд енергїйно, не доторкаючись до стїнок склянки.



I. Числові характеристики

$$M = 246,49; M_{\dots} = 245; P_n = 1,2325; W_n = 1,2274$$

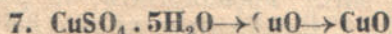
$$\text{Для } \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} — M = 203,34; P_n = 1,0167$$

Як реакції, покладені в основу методу, так і індивідуальні особливості, суть методи та хід визначення ані чим не різняться від описаних вище.

Тут тільки треба додати, що коли аналізують $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, його слід зважувати, через його гігроскопічність, у склянці з притертою затичкою. Відсіпка магnezійної соли дорівнюватиме $M/200$. Кількість осаджувача фосфатної соли дорівнює ($M : 200$) $\times 1,5$.

Через те, що за осаджувача править фосфат, то по осадженні всього Mg^{++} -іона додають наприкінці міцного амоніаку вже швидко, у даному бо разі не має підстав боятися осідання $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Якщо для аналізу беруть магnezій-оксид або магnezій-карбонат, то їх попередно розчиняють у кислоті.

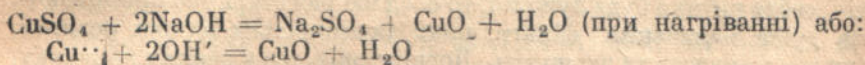
В. Приклади на осаді аморфні



I. Числові характеристики

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

II. Реакції, покладені в основу методи



III. Суть методи

Cu^{++} -іон осаджують їдким лугом при нагріванні в вигляді чорного мідь-оксиду. Мідь-оксид по фільтруванні, промиванні гарячою водою та сушінні прожарюють у порцеляновому бритвалі й зважують. Вагова форма — CuO .

У даному випадку осад (CuO) і вагова форма (CuO) складом своїм однакові.

Хоч під час осаджування їдким лугом, останні легко адсорбуються і їх важко відживати, а по прожарюванні вони не вгвітуються, проте в даному разі єж вати амоніаку на осаджування не можна, бо осад, що втворюється, легко розчиняється у надлишку, даючи $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$.

IV. Індивідуальні особливості

1. Коли осаджувати їдким лугом на холоді втворюється блакитний осад мідь-гідроксиду за рівнянням: $\text{Cu}^{++} + 2\text{OH}' = \text{Cu}(\text{OH})_2$. Коли осаджувати з розчину, нагрітого до кипіння, мідь-гідроксид,

відщеплюючи воду ($\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CuO}$), переходить у мідь-оксид чорного кольору. Осад мідь-гідроксиду має більш слизувату консистенцію, його порівняно погано фільтрувати та промивати.

Чорний осад мідь-оксиду має більш зернисту структуру, добре фільтрується та промивається.

Звідси висновок: осаджуючи Cu^{++} -йон у вигляді CuO слід дбати про те, щоб розчин був достатньою мірою нагрітий та щоб осад, що випадає, мав чорний колір.

2. Як і в усіх випадках осаджування ідкими лугами, осад здатний адсорбувати ідкий луг такою мірою, що його не можна відмити остаточно водою. Інакше кажучи, мийне течиво, що стікає з осаду крізь фільтр, має неутральну на лакмус реакцію, тоді як ідкий луг не весь ще відійшов.

Пояснюється це тим, що осад, у міру промивання, густішає так, що мийне течиво не в силі відмити ідкий луг по всій товщині осаду, а тільки на поверхні тих каналців, що ними воно стікає в фільтрат. Але, коли такий осад, промитий до неутральної реакції, прожарити в бритвалі, а потім прокип'ятити, то реакція буде лужна (фенолфталеїн червоніє). Пояснюється це тим, що від прожарювання осад дуже стискається й до ідкого лугу може потрапити розчинник (всдэ).

Звідси роблять такий висновок: осад по прожарюванні та зважуванні, попереду ніж його викидати геть, кип'ятять з невеликою кількістю води. Якщо о фенолфталеїн, доданий до прозорого течива, почервоніє, себто розчин буде лужний, то осад ще раз старанно промивають крізь дуже маленький фільтр, поки припиниться лужна реакція, знову прожарюють та зважують. Досвід довів, що в деяких випадках, і саме, коли осаджувати з розведених розчинів, у прожареному осаді буває така кількість ідкого лугу, що на неї (по промиванні осаду) треба було витратити щось із 0,5 куб. см децинормальної соляної кислоти.

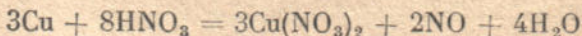
Тим то, в усіх випадках, коли доводиться осаджувати з розведених розчинів (приміром, під час контролі виробництва), на цю особливість осаду слід звертати увагу.

Хоч під час осаджування CuO з міцних розчинів явища остаточної лужності майже ніколи не буває, проте прожарений осад завжди треба випробовувати на присутність ідкого лугу.

3. Мідь-оксид надзвичайно легко редується від вугілля з фільтра за рівнянням:

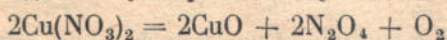


Це доводить той факт, що осад по прожарюванні має коричневий відтінок. Якщо такий осад змочити одною-двома краплями концентрованої нітратної кислоти, то вже на холоді з'явиться бура пара азотIV-оксиду, мідь бо реагує з нітратною кислотою за рівнянням:



NO, що вилучається під час реакції, буріє, сполучаючися з киснем з повітря, і перетворюється на NO₂. А якщо осад складався тільки з самого мідь-оксиду, то бура пара була б не виходила, бо мідь-оксид реагує з нітратною кислотою за рівнянням: $\text{CuO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Коли обробляють нітратною кислотою, то осад спочатку синій від утвореного $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, але пізніш, коли обережно його випарити та прожарити, мідь знову переходить у мідь-оксид за рівнянням:



Висновок робимо такий: осад по спалюванні та сполелюванні фільтра треба змочувати одною-двома краплями нітратної кислоти; потім обережно випарювати й прожарювати.

На наведені вище особливості осаду слід зважати, визначаючи мідь у вигляді мідь-оксиду.

4. Відсипку мідного вітріюлю визначає рівняння:

$$P = M : 2 \times 20 \times 10 = M : 400, \text{ бо } \text{CuO} \text{ є осад аморфний.}$$

Відсипку ідкого натрію знаходять з рівняння:

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

Через те, що ідкий натрій дуже важко розбивати на дрібненькі грудки та зважувати, то доцільніше зважити розмірно велику кількість з таким розрахунком, щоб у 5 куб. см розчину було 0,3 г.

V. Хід визначення

Хід визначення можна побудувати на підставі викладених вище індивідуальних особливостей та загальних тверджень, що стосуються CuO , як осаду аморфного.

Обчислену відсипку висипають з годинникового скла в склянку; крупинки мідного вітріюлю, що пристали до скла, або змахують квачиком, або змивають дестильованою водою. Потім додають до відсипки щось із 10 куб. см гарячої води й ставлять на водняний огрівник або азбестову сітку, а сітку нагрівають невеликим полум'ям газового пальника, або ставлять у гарячу воду (у порцеляновій чашці).

У пробівку наливають 5 куб. см розчину ідкого натрію, нагрівають, поки закипить, і через скляну паличку доливають до розчину відсипки, старанно розмішуючи, щоб мідний вітріюль геть увесь прореагував з ідким натрієм.

Якщо розчин мідного вітріюлю та ідкого натрію достатньо нагріто, то блакитний осад, що втворюється в перший момент змішування розчинів, переходить у чорний.¹ До осаду, що втворюється, додають гарячої води до 150 куб. см, добре розмішують, залишають

¹ Якщо осад навіть при температурі кипіння розчину не чорніє, то це доводить, що в ідкому натрію можуть бути органічні речовини (паві, тощо). Такий ідкий натрій треба попередньо стоїти в срібному або нікелевому (але не платиновому) брязталі, щоб зруйнувати органічні речовини.

паличку в скляниці та накривають склянку годинниковим склом. Зараз же по цьому готують все потрібне, щоб фільтрувати, за вказівками, що їх подано в параграфі про техніку вагової аналізи.

Далі фільтрують, зливаючи течиво геть усе, додають до осаду щось із 15 куб. см гарячої води, добре перемішують і переносять течиво з осадом на фільтр. Тримаючи склянку похило над фільтром, змивають гарячою водою рештки осаду, що пристали до стінок та до дна склянки, на фільтр і промивають гарячою водою, поки зникне лужна реакція.

Після того осад з горішньої частини фільтра змивають по змозі наниз до отвору лійки. Потім лійку з осадом накривають фільтривним папером, висушують у сушильній шафі, а тоді прожарюють у порцеляновому бритвалі, узявши на увагу вказівки, подані в параграфі про техніку вагової аналізи.

Через те, що осад мідь-оксиду легко оксидується вугіллям з фільтра, то його обробляють кількома краплями нітратної кислоти, обережно випарюють і прожарюють до сталої ваги.

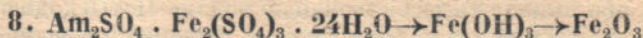
Попереду ніж викидати осад геть, до нього додають 1-2 куб. см води, нагрівають і додають краплю фенолфталеїну.

Якщо під час промивання не пощастило відмити весь їдкий натрій, то по обробленні нітратною кислотою втворюється NaNO_3 , що по прожарюванні переходить у NaNO_2 ; цей нітрит має лужну реакцію й, значить, забарвлює фенолфталеїн у червоний колір. На цей раз осад ще раз промивають гарячою водою, знову прожарюють і зважують.

Якщо фільтровано й промивано осад в Гучевому бритвалі, то обробляти осад нітратною кислотою, очевидно, не потрібно.

Пробу на повноту промивання їдкого натрію роблять, прожаривши та зваживши осад, і наливши в Гучів бритваль гарячої води ра випробувавши фільтрат на фенолфталеїн (або лякмує).

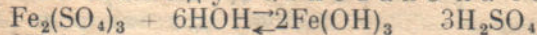
т



I. Числові характеристики

$$M_n = 964,38; M_w = 159,68; P_n = 0,8037; W_n = 0,1331.$$

II. Методу засновано на таких реакціях



Сумарно:

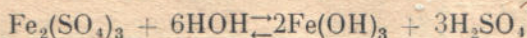


III. Суть методи

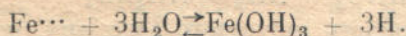
Сульфатну кислоту, яка вивільняється під час гідролізи галуону, неутралізують амоніаком, залізоIII-гідроксид, що осідає, фільтрують, промивають гарячою водою, сушать, прожарюють і зважують. Вагова форма — Fe_2O_3 .

IV. Індивідуальні особливості

1. Солі тривалентного заліза легко підпадають гідролізі за рівнянням:



або:



Як відомо, гідролізі допомагає велике розведення водою та підвищена температура. Коли розчин нагрівати до кипіння, гідроліза заходить так далеко, що навіть з міцних розчинів залізо випадає само по собі або в вигляді основної соли найрізноманітнішого складу.

Осад, що випадає, щільно пристає до дна склянки, має слизову консистенцію, його дуже важко фільтрувати та промивати.

Через те, що, з другого боку, нагрівання є кінче потрібне при всякому осаджуванні, то намагаються поставити осаджування в такі умови, в яких рівновага пересувається з правого боку на лівий до такої міри, що під час нагрівання ніколи не випадає осад. Для того додають кислоти, у даному разі краще конц. нітратної 0,5 куб. см.

2. ЗалізоIII-оксид, хоч і меншою мірою, ніж мідьII-оксид, редується від вугілля з фільтра, а тому й тут кінче потрібно, прожарюючи осад, обробляти його нітратною кислотою.

3. Відсіпка залізового галууну має дорівнювати $M : 6 \times 20 \times 10 = M : 1200$. * За осаджувача вживають амоніяку, як легкої основи й такої, що легко вивітрюється під час прожарювання. Амоніяку треба додавати стільки, щоб його вистачило й на знеутралізацію сульфатної кислоти, яка втворюється в наслідок гідролізу $M/1200$ кількості галууну, і на те, щоб знеутралізувати взяті 0,5 куб. см концентрованої нітратної кислоти.

Через те, що на неутралізацію молекулі галууну потрібно шість молекул амоніяку, то на неутралізацію відсіпки, що дорівнює $M/1200$, потрібно $6\text{NH}_3 : 1200 = 6,17 : 1200 = 0,09$ г газуватого амоніяку. Через те, що питома вага концентрованого амоніяку дорівнює 0,910, а це відповідає 25% розчину, то маємо:

$$\frac{100 - 25}{x - 0,09} = \frac{0,09 \times 100}{25} = 0,36 \text{ г розчину.}$$

Беручи на увагу, що $v = P : d$, маємо те, що об'єм потрібного амоніяку $v = 0,36 : 0,910 = 0,4$ куб. см.

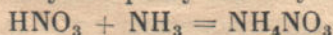
Крім того, треба обчислити об'єм амоніяку, потрібного на неутралізацію 0,5 куб. см доданої до розчину нітратної кислоти ($d = 1,4 : 65,3\%$). Очевидно, 0,5 куб. см нітратної кислоти відповідають $0,5 \times 14 = 0,7$ г розчину HNO_3 .

* Через те, що в розчині молекула галууну розпадається між іншим на два тривалентні йони заліза, то г-еквівалент галууну $E = M/6$.

Щоб знайти кількість безводної нітратної кислоти, складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{l} 100 - 65,3 \\ 0,7 - x \end{array} \quad x = \frac{65,3 \times 0,7}{100} = 0,457 \text{ г}$$

Амоніак неутралізує нітратну кислоту молекула на молекулу:



Щоб знайти кількість газуватого амоніаку, потрібного на неутралізацію 0,457 г безводної нітратної кислоти, складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{l} 65,3 - 17 \\ 0,457 - x \end{array} \quad x = \frac{0,457 \times 17}{65,3} = 0,12 \text{ г}$$

Щоб знати, якій кількості водного амоніаку відповідає 0,12 г безводного амоніаку ($d = 0,910$, себто 25%), складаємо нову пропорцію:

$$\begin{array}{l} 100 - 25 \\ x - 0,12 \end{array} \quad x = \frac{0,12 \times 100}{25} = 0,48 \text{ г розчину NH}_3$$

Звідси потрібний об'єм амоніаку $v = 0,48 : 0,910 = 0,527$ куб. см.

Значить, усього амоніаку, потрібного на неутралізацію сульфатної кислоти, що втворюється в наслідок гідролізу галуни, та на неутралізацію доданих 0,5 куб. см конц. нітратної кислоти треба взяти $0,4 + 0,53 = 0,93$ куб. см. А півторачна кількість водного амоніаку становитиме $0,93 \times 1,5 = 1,4$ куб. см.

V. Хід визначення

Обчислену відсишку залізового галуни кількісно переносять у склянку. Для аналізу беруть кристали, що не звтірилися. У склянку наливають щось із 10 куб. см гарячої води, щоб розчинити відсишку, потім 0,5 куб. см концентрованої нітратної кислоти й ставлять або на водяний огрівник, або на сітку і підігрівають невеликим полум'ям газового пальника або в гарячій воді (у порцеляновій чашці).

Щось із півтора куб. см конц. амоніаку (25%) у пробівці розводять до 5 куб. см і швидко доливають до розчину відсишки. Осад, що втворюється, старанно мішають і розводять гарячою водою до 150 куб. см. Добре розмішують, паличку залишають у склянці й закривають склянку годинниковим склом. Поки осад осідає (протягом 5 хвилин), швидко готують все потрібне до фільтрування й нагрівають ліжку гарячою водою.

По всьому зливають крізь фільтр прозоре течиво геть усе, до осаду додають щось із 15 куб. см гарячої води, розмішують і переносять осад укупі з течивом на фільтр. Рештки осаду змивають із стінок склянки гарячою водою, а тоді промивають осад на фільтрі, поки видалять SO''_4 -іони.

Осад сушать і прожарюють у порцеляновому бритвалі до сталої ваги. Фільтр спалюють окремо від осаду.

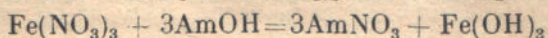
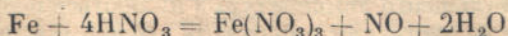
9. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

Як приклад розберемо аналізу залізної (квіткової) дротини.

I. Числові характеристики

$$M_p = 55,84; P_n = 0,0931; M_w = 159,68; W_n = 0,1331$$

II. Метода ґрунтується на реакціях



III. Суть методи

Відсіпку дроту розчиняють у конц. нітратній кислоті ($d = 1,4$ або $1,5$), розведений попередю в воді в відношенні $1:5$, $1:10$, але не міцніш, ніж $1:4$. Розчинивши, додають гарячої води до 10 куб. см, осаджують обчисленою зайвиною амоніяку, добре розмішують, додають гарячої води до 150 куб. см і знову розмішують. Після того паличку залишають у склянці, накривши склянку годинниковим склом. Коли осад осяде (щось хвилин за п'ять), його фільтрують, промивають гарячою водою, сушать і прожарюють до сталої ваги.

IV. Індивідуальні особливості

1. ЗалізоIII-гідроксид осідає з розведених розчинів у вигляді вклюдистого аморфного осаду. Що більше розведений розчин заліза, що більше розведений розчин осаджувача (амоніяку) та що повільніш осаджування, то більше здобуті осади здатні давати кольодні розчини й збільшувати тим наслідки аналізу. Особливо зазначена властивість помітна в розчинах у соляній кислоті, менше—в сульфатних та ще менше в нітратних. Приміром, коли осаджували розведеним амоніяком (0,01N) з розведених розчинів залізного дроту, що містив чистого заліза 99,8%, то одержували з солянокислих розчинів від 100,90 до 101,21%, для сульфатних розчинів від 100,19 до 100,73% та для нітратних розчинів від 100,09 до 100,16%. З концентрованих розчинів швидко осаджування міцним амоніяком дало 99,77—99,83%*.

L. L. de Koninck¹ пояснює перебільшений уміст заліза забрудненням амоніяку від силікатної кислоти, що її видобуває амоніак із скла. Мої дослідження тільки частково потвердили цю думку, бо як у тих випадках, коли силікатна кислота, яка є в амоніяку,

* Докладніш див. N. A. Tananreff, Zur Frage über die Gewichtsbestimmung des Eisens und über die schnelle Auflösung des gegluhten Eisenoxyds. Zeit. f. anorg. Ch., 156 (1924), 184. 188.

¹ L. L. de Koninck, Lehrbuch der chemischen Analyse, Bd. I (1904), 448.

могла збільшити наслідки тільки на 0,2, на ділі збільшення наслідків часом доходило 2⁰%. Правдивіше припустити, що збільшені наслідки є результат адсорбованої води, кількість якої буває то більша, що більша поверхня осажденного залізо III-гідроксиду, себто що виразніший колюoidalний характер осаду.

Таке припущення потверджує зовнішній вигляд осаду та неоднакові наслідки, коли по різному обробляти осад. Якщо осад прожарювати в вигляді порівняно невеликих грудок, то на його поверхні при збільшеній температурі з'являються розколини. Часом часточки осаду вискакували з бритваля. Певна річ, що на поверхні осаду утворюється густа скоринка, яка перешкоджає видалити геть усю воду з внутрішніх частин осаду. Навіть лютувальний стіл у таких випадках зменшує вагу осаду тільки дуже повільно.

Якщо осад залізо III-гідроксиду по спалюванні фільтра, попереду ніж його прожарювати, обробити нітратною кислотою, то одержують менші та ближчі до правдивих цифри. Розчинений у нітратній кислоті осад, по випарюванні вкриває дно та нижню частину стінки бритваля в вигляді тоненької плівки, у наслідок цього вся вода з осаду легко вивітрюється. Звідси висновок: якщо осад, що втворився по осаджуванні з розведених розчинів та по висушуванні на фільтрі, має вигляд великих грудок, то доцільно перед прожарюванням розчинити його в невеликій кількості міцної нітратної кислоти, розчин випарити, залізо III-нітрат, що залишився, прожарити до сталой ваги.

2. Прожарюють звичайно на пальнику Теклю або на Бунзеновому. Прожарювати на лютувальному столі зайва річ, але це не шкодить. Поширену думку про те, що можна прожарювати залізо III-оксид на лютувальному столі, не можна вважати за обґрунтовану. Два осади, що дали по прожарюванні на пальнику Теклю 99,83 та 99,75⁰%, як їх прожаргли на лютувальному столі протягом 1³/₄ години, показали 99,80 та та 99,72⁰%, а по другому прожарюванні на лютувальному столі наслідки майже не змінилися: 99,82 та 99,75⁰%.

3. Якщо залізну дротину розчиняти в міцній нітратній кислоті, швидко настає пасивний стан, і дротина вже перестає розчинятися. А якщо залізну дротину розчиняти в розведеній попереду в 5—10 разів нітратній кислоті, пит. ваги 1,4—1,5 (але не 1,2), то відешка розчиняється дуже швидко (за хвилин 15), але не бурхливо.

4. Відсипка заліза дорівнюватиме $F_2 : 3 \times 20 \times 10 = 56/600$, себто щось із 0,1 г.

За рівнянням, на один г-атом заліза витрачається 4 молекулі, себ то $63 \times 4 = 252$ г нітратної кислоти ($i = 1,4$; 65⁰%). Очевидно, щоб розчинити 0,1 г доведеться витратити $252 \times 0,1 : 56 = 0,45$ г або округло 0,50 г, а півторачна кількість становитиме 0,75 г. Отже, надлишок HNO_3 становитиме 0,25 г. Півторачна кількість (0,75 г) безводної нітратної кислоти відповідатиме $0,75 \times 100 : 65 = = 1,15$ г або, поділивши на пит. вагу (1,4), 0,8 куб. см міцної нітратної кислоти; а це становитиме 16 краплин (з пробівки).

Щоб осадити залізо в вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$, доведеться амоніяку взяти стільки, скільки потрібно його, щоб знеутралізувати кислоту, витрачену на розчинення та взятую понад норму, себто, щоб знеутралізувати всю півторачну кількість нітратної кислоти, себто 0,75 г.

Кількість безводного амоніяку, очевидно, дорівнюватиме $(0,75 : 17) : 63 = 0,2$ г, а кількість розведеного амоніяку дорівнюватиме $0,2 \times 100 : 17 = 1,21$. Поділивши на пит. вагу $= 0,910$, матимемо 1,3 куб. см конц. амоніяку. Півторачна кількість становить 2 куб. см. Отже, щоб осадити залізо в вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з розчину відсипки 0,1 г у 0,8 куб. см конц. нітратної кислоти ($d = 1,4$) треба взяти 2 куб. см міцного розчину амоніяку ($d = 0,910$, 25⁰/₀).

5. У залізній дротині звичайно бувають невеличкі домішки, як от сірка, фосфор, манган та силіцій. Силіцій оксидується в силікатну кислоту, що переходить в осад, коли осаджують амоніяком, а по прожарюванні дає SiO_2 і тим збільшує вагу осаду. Роблячи дуже точні визначення, можна обрахувати вміст силіцію в окремій відсипці й на цій підставі відняти від ваги осаду вагу втвореного SiO_2 . De Koninck¹ рекомендує визначати вагу домішаного силіцій-діоксиду, стоплюючи осад з KHSO_4 , обробивши стоп водою та профільтрувавши. SiO_2 , що не розчинився, промивають і зважують. Решта домішок дуже мало впливає на осад.

6. Водні розчини амоніяку роз'їдають стінки скляної посудини, видобуваючи звідти силіцій-діоксид. Силіцій-діоксид забруднює осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, збільшуючи його вагу по прожарюванні. Тим то при точних визначеннях краще потрібно в окремій пробі, випаривши в плятиновій чашці та прожаривши одержаний сухий залишок, визначити вміст силіцій-діоксиду в амоніяку.²

Щоб уникнути занадто високих наслідків, які залежать від умісту силіцій-діоксиду в амоніяку, дехто рекомендує перегнаний амоніак зберігати в церезинових бутелях, а осаджування провадити в плятиновій чашці.

V. Хід визначення

Відсипку дротини щось із 0,1 г кладуть у маленьку склянку, місткістю 50 куб. см, доливають 4—5 куб. см гарячої води та 0,8 куб. см (16 краплин з пробівки) міцної нітратної кислоти (пит. вага 1,4), накривають склянку годинниковим склом і обережно нагрівають. Залізна дротина починає енергійно розчинятися; розчинення в середньому закінчується за чверть години. Потім опуклу частину годинникового скла змивають над склянкою осаджувати;

¹ Loco citato.

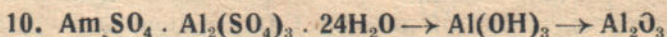
² За de Koninck'ом (loco citato) забруднення амоніяку від силіцій-діоксиду може спричинити збільшення помилок у визначенні заліза, при вазі осаду від 0,2 до 0,3 г на 1⁰/₀. Мені доводилося спостерігати помилки від домішок силіцій-діокаліду в амоніяку, що не перебільшували 0,2⁰/₀. Помилки (в бік збільшення (як 1, а то й на 2⁰/₀), як зазначено вище, залежать від інших причин.

туди ж таки переливають розчин залізоIII-нітрату, обмиваючи тоненькою цівкою гарячої води стінки та дно в склянки, довшни остаточний об'єм розчину до 10 куб. см. У пробівку наливають щось із 2 куб. см міцного амоніяку (25%) і розводять гарячою водою до 5 куб. см. Виливають амоніаковий розчин у розчин залізоIII-нітрату, старанно розмішують, додають гарячої води до остаточного об'єму 150 куб. см і розмішують. Паличку залишають у склянці а склянку накривають годинниковим склом. За п'ять хвилини фільтрують, промивають гарячою водою, сушать, спалюють фільтр, окремо від осаду й прожарюють укупі з осадом у порцеляновому бритвалі до сталої ваги. Доцільніше висушений осад попереду, ніж його прожарювати, розчинити в невеликій кількості міцної нітратної кислоти, кинути туди спалений та по змозі спопельований фільтр, витерти насухо й прожарити.

Точніші результати дають, коли визначають залізо, не осаджуючи його.¹ Для того зважують відсіпку заліза в платиновому бритвалі (щось із 0,1 г), наливають 4-5 куб. см гарячої води та 0,8 куб. см (16 краплин) нітратної кислоти (пит. в. 1,4) Накривають годинниковим склом і, у разі потреби, нагрівають. Закінчивши розчиняти, споліскують годинникове скло, бритваль ставлять над пальником на віддалі 10—20 см і нагрівають на невеличкому чадному подум'ї. Видаливши всю зайвищу нітратну кислоту, сухий залишок прожарюють до сталої ваги й одержуваний залізоIII-оксид зважують.

Усе в значення триває щось із три години.

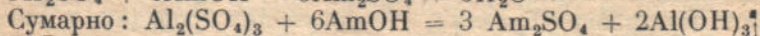
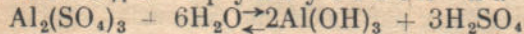
Досвід доводить, що так само можна визначити залізо в розчинах сульфатної кислоти. ЗалізоIII-хлорид, випарюючи з надлишком сульфатної кислоти, перетворюють у залізоIII-сульфат, а потім випарюють насухо та прожарюють.



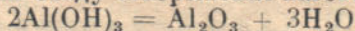
I. Числові характеристики

$M_p = 906,64$; $M_w = 101,94$; $P_n = 0,7553$; $W_n = 0,0841$.

II. Метода ґрунтується на таких реакціях



Після прожарюванні осаду створюється вагова форма:



III. Суть методи

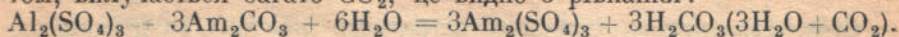
Сульфатну кислоту, вивільнену в наслідок гідролізу алюміній-ного галуна неутралізують амоніяком: алюміній-гідроксид, що осідає, фільтрують, промивають гарячою водою, спалюють мокрий у платиновому бритвалі, прожарюють і зважують.

IV. Індивідуальні особливості

Алюміній-гідроксид, надто коли його осаджувати з розведених розчинів, помітно розчиняється в зайвині амоніяку, даючи амоній-алюмінат. А якщо осаджувати амоній-карбонатом, то такого

¹ N. A. Tananaeff, Zeit. f. anorg. Ch., 136 (1924), 186.

явища не помічається. Щоправда, коли осаджувати амоній-карбонатом, вилучається багато CO_2 ; це видно з рівняння:



У наслідок виділення вуглекислого газу течиво розбризкується, а тому можливі втрати. Тим то хід визначення має бути такий, щоб не було розбризування.

Проте, коли осаджувати з концентрованих розчинів, явища розчинення алюміній-гідроксиду майже не помічається.

2. Відсипка амонійного галуноу (як і залізового) дорівнює $M/1200$. Кількість амоніяку на осадження, як і для залізового галуноу, дорівнює $(6M/1200) \times 1,5 = 0,4$ куб. см. а півторачна кількість — 0,6 куб. см.

V. Хід визначення

Обчислену відсипку незвітрілого галуноу розчиняють у гарячій воді мало не до 150 куб. см, добре розмішують, паличку залишають у склянці й накривають склянку годинниковим склом. Осад осідає за 5 хвилин. Утворений з мідних розчинів осад алюміній-гідроксиду має білий наче крохмаль колір, забираючи невеликий обсяг, швидко осідає, коли його змудити.

Осілий осад фільтрують (нагрівши попередку фільтр з лійкою гарячою водою), промивають осад гарячим двовідсотковим розчином AmNO_3 , один раз декантацією, а далі на фільтрі, спалюють і прожарюють укупі з фільтром, ще вогким, у платиновому бритвалі. Спочатку прожарюють на Бунзеновому пальнику, а потім протягом 15—20 хвилин на лютувальному столі.

Якщо хочуть осаджувати за допомогою Am_2CO_3 , то спочатку до розчину галуноу додають недостатню кількість, а саме 0,3 куб. см, амоніяку, розмішують, а потім 5 куб. см насиченого розчину.

Очевидно, осаджувати амоній-карбонатом неможливо тоді, коли вкупі з алюмінієм у розчині є кальцій.

Одержаний з розведених розчинів осад алюміній-гідроксиду має драгливатий вигляд, дуже повільно осідає, повільно фільтрується й важко його промивати. Тому по деяких посібниках рекомендують фільтрувати осад алюміній-гідроксиду під зменшеним тиском (уживаючи водострумінного смоку), і, щоб фільтр не подрівся, під фільтр рекомендують підкладати платиновий ситчастий конус.

Одержаний при зазначених вище умовах осад алюміній-гідроксиду так легко та швидко (за 20—30 хвилин) фільтрується, що вдатися до розрідження під час фільтрування не має рації.

11. $\text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{AgCl}$

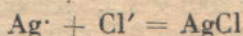
I. Числові характеристики

$$M_p = 74,56; M_w = 143,34 \quad P_n = 0,3728; W_n = 0,7167$$

II. Метода ґрунтується на реакції



або



III. Суть методів

Cl-йон осаджують з кислого нітратного розчину за допомогою срібло-нітрату. Осад AgCl , що осідає, фільтрують, промивають гарячим одновідсотковим розчином нітратної кислоти в Гучевому бритвалі, сушать при 130° до сталої ваги й зважують.

Вагова форма — AgCl .

V. Індивідуальні особливості

1. Срібні солі, надто галогеніди, легко розкладаються на світлі, виділяючи срібло. Звідки висновок: працювати з срібними солями, по змозі, оберігаючи осад від впливу світла.

Осад AgCl від впливу денного світла спочатку стає фіалковим, потім почасти чорніє. Фіалковий відтінок осаду не є прикмета непридатності осаду; почорніння осаду свідчить про те, що він розкладається, такий осад треба викинути геть.

2. Щойно осаджений осад срібло-хлориду під час промивання водою легко дає кольоїдний розчин, висока бо температура та присутність у розчині електrolіту, надто кислоти (якщо тільки вона не розчиняє осад), допомагають коагуляції кольоїду.

3. Осад AgCl не витримує високої температури, потрібної, щоб прожарити осад (осад розкладається, виділяючи срібло).

Зважаючи на те, дістаючи вагову форму, осад сушать у Гучевому бритвалі при 130° — до сталої ваги.

Отже, через те осад срібло-хлориду фільтрують і промивають у заздалегідь виготованому Гучевому бритвалі.

4. Узагалі кажучи, у тих випадках, коли потрібно підкислювати, кислоти додають до розчину відсинок, але в даному окремому випадку цього зробити не можна, бо коли нагрівати розчин калій-хлориду в присутності нітратної кислоти, може вивітрітися HCl у наслідок обмінного розкладу за рівнянням: $\text{KCl} + \text{HNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{HCl}$.

Отже через те нітратну кислоту додають до осаджувача, себто до розчину AgNO_3 . Як би завдання сходило до визначення AgNO_3 , осаджуючи Ag -йон хлоридом, то в такому разі нітратну кислоту за загальним правилом, додають до розчину аналізовуваної речовини, а не до осаджувача.

V. Хід визначення.

Відсинок, що дорівнює $M : 1 \times 20 \times 10 = M : 200$, розчиняють у 10 куб. см гарячої води. Відсинок доцільно розчинити в склянці, з жовтого скла; якщо такої немає, то розчиняють у звичайній склянці, але накривають її ковпаком з чорного паперу, щоб захистити осад від світла.

Осаджувач, кількістю $(M : 200) \times 1,5$, розчиняють у пробівці в 5 куб. см гарячої води, підкисленої 0,5 куб. см = 10 краплинами

концентрованої нітратної кислоти, і доливають до гарячого розчину калій-хлориду.

Старанно розмішують осад, розводять гарячою водою до 150 куб. см, знову розмішують, залишають паличку в склянці, закривають склянку годинниковим склом і становлять у захищене від світла місце.

Осад AgCl осідає повільніше проти інших аморфних осадів; доцільніше через те осаджувати наприкінці робітного дня й залишати осад осідати протягом ночі.

Хоч як добре осад осідає, але на поверхні розчину завжди пливують білі півки срібло-хлориду, але вони не перешкоджають фільтруванню, дуже бо легко фільтруються.

Фільтрують осад крізь Гучів фільтр, зливаючи течиво склянню паличкою, що кінець її треба притулити до внутрішньої стінки бритваля. А якщо тримати кінчик палички над дном бритваля, то течиво, що стікає енергійно паличкою, розмиває азбестову підстелку, яка щільно вкриває дно в бритвалі.

Осад із стінки та з дна склянки, змивають, а також промивають осад у бритвалі гарячою водою, підкисленою нітратною кислотою (1 : 100).

Промивають, поки припиниться в фільтраті реакція на йони срібла.

По промиванні бритваля з осадом ставлять щільно на різку фільтрівного паперу. По тому, як фільтрівний папір перестане вбирати течиво, бритваля з осадом ставлять, підклавши фільтрівного паперу, у сушильну шафу й сушать при 130° до сталої ваги (це забере $2-2\frac{1}{2}$ години).

Остудивши бритваля в ексикаторі (щось із півгодини), його зважують, визначають з різницею вагу AgCl , на підставі знайденої вагової форми обчислюють відсотковий уміст KCl у даному препараті.

12. $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{AgCl}$

I. Числові характеристики

$$M_p = 169,89; P_n = 0,8495; M_n = 143,34; W_n = 0,7167.$$

Суть визначення, індивідуальні особливості та хід визначення такі самі, як і в попередній задачі.

Зміни будуть тільки в тому, що в цій задачі можна підкислити нітратною кислотою розчин відсипки, себто AgNO_3 ; за осаджувача править соляна кислота ($d = 1,19$; $37,23\%$) кількістю $(M : 200) \frac{1}{4} \times 1,5 = 0,27$ г газуватого HCl ; це відповідає $0,27 \times 100 : 37,23 = 0,73$ г конц. соляної кислоти. Поділивши на питому вагу (1,19), матимемо потрібну на осаджування кількість конц. соляної кислоти $0,73 : 1,19 = 0,6$ куб. см.

Відсипка дорівнює $M/200$.

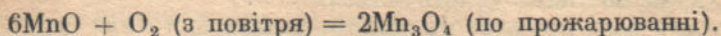
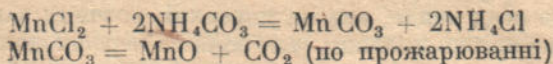
13. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnCO}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$

I. Числові характеристики

$$M_p = 197,91; M_n = 228,79; P_n = 0,4948; W_n = 0,1907$$

II. Хемізм методи

Метода ґрунтується на рівняннях:



За такими самими рівняннями відбувається реакція, коли осаджувати содою.

III. Суть методи

Невтральний розчин з Mn-йоном осаджують амоній-карбонатом або содою. Осад манган-карбонату, що втворюється, фільтрують з гарячого розчину, промивають холодною водою, прожарюють при високій температурі й зважують. Вагова форма — Mn_3O_4 .

IV. Індивідуальні особливості

1. Усі кисневі сполуки мангану, коли прожарювати їх на лютувальному столі, себто при дуже високій температурі, 900—1000°, переходять в Mn_3O_4 . Прожарювання при нижчих температурах спричинює появу в осаді манганIII-оксиду, неоднакової кількості, як до температури. Остання обставина, очевидно, була причиною спірних поглядів різних досліджувачів, які могли прожарювати при неоднакових температурах.

2. МанганII-оксид дуже важко редукується до металю, а тому спалювати осад можна вкупі з фільтром. Тільки наприкінці прожарювання доцільно змочити осад нітратною кислотою.

3. Частина манган-карбонату виділюється під час осаджування в вигляді надзвичайно тонкого осадку, що легко може проходити крізь фільтр, а в фільтраті його легко можна виявити, коли випарити в чашці до найменшого об'єму; тоді він виділюється в вигляді невеличких пластивців.

Але коли фільтрують крізь густий (або подвійний) фільтр, то в фільтраті манган виявити не можна.¹

4. Коли осаджують содою, то вона спряжено осідає вкупі з осадом і цілком її не можна відмити, а через те збільшується вага про-

¹ Про визначення мангану в вигляді Mn_3O_4 , осаджуючи його в вигляді карбонату, див. Tamm, Zeit. f. anal. Chem. (1872), 425; Fresenius, Quant. Analyse, § 78; Friedheim und Brüche, Zeit. f. anal. Chem., 38 (1899), 690; Gooch and Austin, Zeit. f. anorg. Chem. VI (1898), 264.

жареного осаду. Звідси висновок — осад по прожарюванні та зважуванні промивають гарячою водою, а потім знову прожарюють і зважують.

5. Осаджуючи амоній-карбонатом, треба мати на увазі, що продажний препарат складається переважно з бікарбонату, тому, обчислюючи кількість осаджувача, треба виходити з бікарбонатної формули.

Тоді вага осаджувача дорівнюватиме $2,79 = 158 \times 400 = 0,4$ г, а півторачна кількість дорівнюватиме 0,6 г; це розчин (у 5 куб. см), близький до насиченого. Тим то, щоб спростити всю операцію, можна брати 5 куб. см насиченого на холоді розчину. Щодо соди, то її відсіпка дорівнюватиме $(106 : 400) \times 1,5 \cong 0,4$ г. Беручи на увагу гігроскопічність соди, доцільніше взяти щось із 0,5 г.

V. Х і д визначення

Обчислену відсіпку розчиняють у 10 куб. см гарячої води й додають 5 куб. см насиченого на холоді¹ амоній-карбонату (або 0,6 г Na_2CO_3 в 5 куб. см гарячої води).

Коли осаджують амоній-карбонатом, осадження треба проводити в склянці, напівнакритій годинниковим склом.

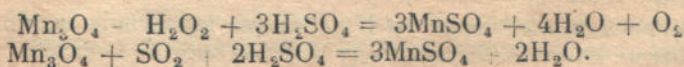
Додавши осаджувача, добре розмішують. У разі потреби, змивають стінки склянки та годинникове скло тоненькою цівкою гарячої води.

До добре розмішаного осаду додають гарячої води до об'єму щось із 150 куб. см, розмішують і дають осаду осісти. За 5—10 хвилин фільтрують і промивають гарячою водою, поки припиниться в мийній воді лужна реакція.

Ще вогкий осад укупі з фільтром, фіксуючи фільтр конусом догори, кладуть у платиновий бритваль, обережно висушують на невеличкому полум'ї. Висушений осад прожарюють спочатку не дуже, поки звуглиться фільтр, а потім дуже сильно, на лютувальному столі або в електричній печі, в межах $900\text{—}1000^\circ$, прожарюють до сталої ваги, охолоджують і зважують.

Якщо осаджувано содою, то до зваженого осаду додають щось із півбритваля води й нагрівають, поки закипить. Якщо зовсім прозоре течиво (що не має твердих крупинок осаду) забарвлює лякумосовий папірець у синій колір, його зливають крізь фільтр, а осад ще раз промивають гарячою водою та ще раз прожарюють.

Дуже корисно осад (по визначенні) обробити півторачною зайвиною сульфатної кислоти в присутності водень-пероксида або водного розчину сіркаIV-оксиду. Тоді осад розчиняється, утворюючи манган-сульфат за рівняннями:



¹ Loco citato.

Розчин випарюють і залишок прожарюють (докладніш див. у параграфі про визначення мангану в вигляді манган-сульфату), поки втвориться безводний манган-сульфат, який і є, очевидно, нова вагова форма.

Очевидно, наслідки, обчислені на підставі обох вагових форм (Mn_3O_4 і $MnSO_4$), мають бути однакові.

С. Приклади на аналіз без осаджування

(Визначення лужних металів)

Катіони лужних металів не втворюють типових осадів певного складу, що по фільтрації, промиванні та прожарюванні дали б вагову форму.

То му катіони лужних металів у вигляді розчинних солей випарюють насухо, сушать або прожарюють до сталої ваги. Здобута отак та прожарена до сталої ваги сіль і править за вагову форму, що на її підставі визначають відсотковий уміст.

Звісно, при такому способі визначення лужних металів поруч з їхніми солями в розчині не може бути (крім амоніаку) ніяких інших нелетких солей.

Отже, щоб визначити лужні солі, уживають речовини, в якій крім лужних та амонійних солей, немає жодних інших нелетких солей, або ж беруться до аналізу лугів, видаливши попередю кількісно всі інші катіони (як це роблять, прим, у силікатах).

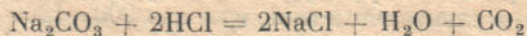
Як приклад розберімо нижче визначення соди (або поташу).

14. $Na_2CO_3 \rightarrow NaCl \rightarrow NaCl$

I. Числові характеристики

$M_p = 106$; $P_n = 0,5300$; $M_w = 58,46$; $W_n = 0,5846$

II. Метод ґрунтується на таких реакціях



III. Суть методи

Відсіпку соди в платиновій мисочці або в платиновому бритвалі розкладають півторачною зайвиною соляної кислоти; здобутий розчин випарюють насухо, прожарюють до сталої ваги й зважують. Залишок є $NaCl$, що й править за вагову форму; на підставі її обчислюють відсотковий уміст.

IV. Індивідуальні особливості

1. Сода гігроскопічна; через те її не можна зважувати відкриту на годинниковому склі. Найкраще соду відважувати в склянці з притертою затичкою. Очевидно, точно зважити обчислену відсіпку не можна; але й для того, щоб зважити бодай приблизно, доводиться

подекілька разів відкривати ампулу й відсипати та досипати порошок соди; а від того вбирається вогкість. Щоб уникнути цього, можна робити так. На годинникове скло за допомогою технічних терезів відважують обчислену відсіпку. Таку саму на око кількість соди швидко сиплюють в ампулу й закривають притертою затичкою. Потім на аналітичних терезах точно відважують відсипану кількість соди, не закриваючи вже покриття. Навіть і на погане око відваженої кількості соди вистачить на визначення.

2. Якщо дорівняти NaCl до кристалічного осаду, то відсіпка соди має дорівнювати $M/200$. Отже, ця відсіпка буде еквівалентна відсіпці CaCO_3 . У такому разі й півторачна зайвина соляної кислоти буде така сама, як і обчислена для CaCO_3 ; себто 1,25 куб. см або 25 краплин.

3. Випарений на водяному огрівнику насухо осад треба, щоб видалити остаточно вогкість, злегка прожарити. Але кристали кухенної соли завжди мають материчний розчин; через те, коли кристалики дуже нагрівати, вони тріскаються, вискакують з чашки або з бритваля й цим спричинюють непевні наслідки (від утрати). При швидкому охолодженні також можливе розтріскування.

Щоб по змозі уникнути цього, роблять так.

Випарений насухо залишок NaCl накривають годинниковим склом (а коли платиновий бритваль — платиновою покриття), становлять у сушильну шафу й помалу підвищують температуру до $280^\circ\text{--}300^\circ$. При підвищеній температурі нагрівають протягом мало не чверти години.

Далі швидко становлять чашку (або бритваль) на трикутник і нагрівають обережно на полум'ї газового пальника, водячи полум'ям по дну чашки. Полум'я тримають на одному місці доти, доки з'явиться густочервона пляма. Тоді раптом переводять полум'я на сусіднє місце, нагріваючи його так само до густочервоного жару. Отак нагрівають усе дно, уникаючи великого нагріву (до ясночервоного жару), це бо може спричинити вивітрювання кухенної соли, а, значить, і втрати її.

Прожарений залишок знову становлять у сушильну шафу й помалу зменшують температуру.

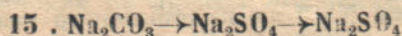
Після цього охолоджують в ексикаторі й зважують.

V. Хід визначення

Узяту відсіпку щось із $M/200$ висипають у платиновий бритваль або чашку, змивши частки соди, що поприлипали, водою. Заливають відсіпку тоненьким шаром гарячої води, поки розчиниться. Накривають чашку (або бритваль) годинниковим склом, і, піднісши скло, помалу додають обчислену кількість соляної кислоти. Коли геть зовсім перестане вилучатися вуглекислий газ, змивають тоненькою цівкою води опуклу частину скла й випарюють насухо на водяному огрівнику. Тоді накривають чашку годинниковим склом (а бритваль покриття), становлять у сушильну шафу й помалу під-

вищують температуру до 280—300°; при цій температурі тримають щось із чверть години. Потім прожарюють чашку до температури червоного жару, як описано вище, знову становлять у шафу й поволі зменшують температуру. Кінець-кінцем чашку із залишком охолоджують в ексикаторі (протягом не менш як 5 хв) і зважують.

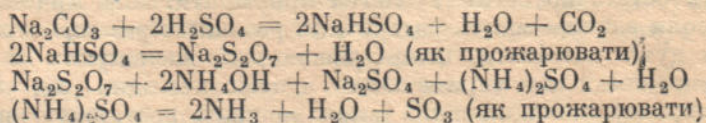
За прикладом соди, визначають поташ, уважаючи на те, що він ще гігроскопічніший проти соди.



I. Числові характеристики

$$M_p = 106; P_n = 0,5300, M_w = 142,06; W_n = 0,710?$$

II. В основу методи покладено такі реакції



III. Суть методи

Обчислену відсіпку в платиновій чашці (або бритвалі) розчиняють у якнайменшому надлишку соди, потім обережно додають півторачну кількість сульфатної кислоти. Воду випарюють на водяному огрівнику, а зайвину сульфатної кислоти видаляють спочатку обережно, а тоді більш-менш сильно прожарюючи. Піросіль, що втворюється, змочують міцним амоніаком до запаху, знову випарюють і потім прожарюють, поки розкладеться амоній-сульфат. Здобутий залишок зважують і на підставі одержаної ваги обчислюють відсотковий уміст.

IV. Індивідуальні особливості

Про те, яку брати відсіпку, сказано докладно при визначенні соди в вигляді NaCl. Центральна частина визначення є переведення соди в Na₂SO₄. Шлях для того такий.

Спочатку обчислюють півторачний надлишок H₂SO₄, що, очевидно, дорівнює (H₂SO₄ : 200) × 1,5 = 0,735 г; поділивши на питому вагу (1,84), маємо: 0,735 : 1,84 куб. см або 0,4 : 0,05 = 8 краплин концентрованої сульфатної кислоти.

Таку кількість кислоти й додають до відсіпки соди.

Випарювання на водяному огрівнику не дає сухого залишку через те, що сульфатна кислота кипить тільки при 340°. Тим то, наприкінці випарювання залишається вогкий від H₂SO₄ залишок. Щоб усунути надлишок H₂SO₄, чашку спочатку нагрівають на великому полум'ї й трохи віддалившись від нього. Залишок помалу тужавіє (утворюється NaHSO₄), а як дужче нагрівати, то знову

розпливається (топиться NaHSO_4). При ясночервоному жарі вивірюється SO_3 у вигляді важкої білої пари. Залишок є ніщо інше, як піросіль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, що дуже важко розкладається на Na_2SO_4 та SO_3 (і при тому так, що може зникнути частина натрій-сульфату). Легше розкладання відбувається тоді, коли до остигнутої піросоли додати міцного амоніаку (краплинами) до запаху. Тоді, по випаруванні насухо Am_2SO_4 , що втворюється, уже легко розкладається на NH_3 та SO_3 . Залишається Na_2SO_4 .

V. Хід визначення

Відсіпку соди, що дорівнює $M/200$, насипають у платинову чашку та заливають гарячою водою, поки розчиниться. Накривають чашку годинниковим склом. Обчислену кількість сульфатної кислоти (8 краплин) розводнюють і, піднісши скло, потроху додають до розчину соди. Коли перестане виходити CO_2 , годинникове скло змивають, а чашку становлять на водяний огрівник. Коли розчин випарує мало не насухо (залишається вогка пляма від H_2SO_4), то нагрівають на полум'ї, починаючи з маленького й кінчаючи великим полум'ям, поки з'явиться біла пара (від SO_3). Тоді бритваль остиджують і додають краплинками конц. амоніаку до запаху. Випарюють і злегка прожарюють, поки розкладеться геть увесь Am_2SO_4 , а про це довідуються з того, що перестав виходити біла пара. Потім прожарюють стінки чашки (щоб остаточно видалити сліди Am_2SO_4), остиджують в ексикаторі й зважують.

Видалення надлишку сульфатної кислоти є нудна операція, що не завжди виходить у початківця. Але визначати соду в вигляді Na_2SO_4 є певніша операція, ніж у вигляді NaCl .

Так само, як соду визначають і поташ у вигляді K_2SO_4 .

16. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4$

I. Числові характеристики

$$M_p = 197,91; M_n = 150,99; P_n = 0,9895; W_n = 0,7550$$

II. Метода ґрунтується на реакції



III. Суть методи

Обчислену відсіпку в платиновій чашці або бритвалі розчиняють у якнайменшій кількості води, а потім додають півторачну проти обчисленої кількість сульфатної кислоти. Становлять на водяний огрівник. Коли вода випарує, нагрівають на голому вогні, поки виїде зайвина сульфатної кислоти (а значить, і HCl). Одер-

жаний залишок зважують і на підставі ваги обчислюють відсотковий уміст.¹

IV. Індивідуальні особливості обмірковано в параграфі про визначення мангану в вигляді Mn_2O_4 .

1. Тут ми тільки зазначимо, що обчислюючи відсіпку манган-сульфату, ми дорівняли його до кристалічного осаду.

2. Через те, що відсіпка манган-сульфату (0,98953 г) еквівалентна відсіпці соди (0,5300, див. попередній параграф), то й сульфатної кислоти доведеться взяти стільки ж, себто 8 краплин (0,4 куб. см).

3. По прожарюванні до цілковитого видалення сульфатної кислоти та до сталої ваги безпосередньо втворюється безводний манган-сульфат. Манган-сульфат понад 500° починає розкладатися. Тим то або, за Блюмом,¹ прожарюють в електричній печі при $450\text{—}500^\circ$, або, і це простіш, за Гучем та Австіном,¹ прожарюють, умістивши бритваль із залишком у великий порцеляновий бритваль (див. мал. 14). Нагрівають до червоного жару тільки дно в порцелянового бритвала, дійшовши сталої ваги залишку. Якщо нагрівати полум'ям безпосередньо бритваль, то тим самим спричинюють місцеве перегрівання, а в наслідок його манган-сульфат частково розкладається; про це дізнаються з бурого забарвлення.

4. За Кногге,¹ безводний манган-сульфат дуже гігроскопічний, а тому по [прожарюванні бритваль із залишком становлять в ексикатор. Зважують, по змові, швидко накривши бритваль покришкою.

V. Х і д [визначення

Відсіпку манган-хлориду, що дорівнює $M/200$ та що її беруть в ампулі з притертою затичкою, сиплють у платиновий бритваль і розчиняють у якнайменшій кількості гарячої води. Обчислену кількість сульфатної кислоти (8 краплин) розводнюють та додають до розчину соди. На водяному огрівнику випарюють мало не насухо (залишається вогка пляма від сульфатної кислоти). Тоді нагрівають на деякій віддалі від полум'я, спочатку дуже обережно, а потім наближаючи до бритвала вогонь, поки з'явиться біла пара. Потім бритваль стерлять (на азбестове кільце або трикутник) у великий порцеляновий бритваль і, не закриваючи бритвала, нагрівають дно його, поки зникне біла пара. Тепер закривають покришками обидва бритвали й нагрівають далі спідній бритваль до червоного жару, поки матимуть сталу вагу залишку. Залишок має бути білого кольору. По прожарюванні бритваль із залишком ставлять в ексикатор і по остуджуванні зважують.

¹ Проте, як визначають манган у вигляді сульфату, див. Н. Rose, Pogg. Ann., 110 (1835), 125; Volnard, Ann., 198 (1819), 328; Zeit. f. anal. Ch., 20 (1881), 225; Fresenius, Quant. Annal., § 78, § 109; Gooch und Austin, Zeit. f. anorg. Ch., § 17 (1898) 264; Friedheim und Brüche, Zeit. f. anal. Ch., 38 (1899), 687; Knorre, Zeit. f. angew. Ch., 14 (1901), 1152; Blum, Zeit. f. anal. Ch., 53 (1914), 212; Hullet, Fischer und Kiessling, Zeit. f. anal. Chem., 61 (1922), 91.

Якщо виявляється, що відсіпка дорівнює теоретично обчислений (0,9895 г), а вагова форма дорівнює 0,7475, то $C_n = 100 \times \times 0,7475 : 0,7550 = 92,00\%$.

Паристі визначення

Під паристими визначеннями тут ми розуміємо визначення в електроліті катіона та аніона; це дає правдивішу уяву про чистоту даного продукту, відсотковий бо вміст, знайдений на підставі визначення катіона, потверджує тотожність з відсотковим умістом, знайденим на підставі визначення аніона.

Приміром, коли ми знайшли в заводському продукті 99,55% мідного вітріолу осаджуючи Cu-йон у вигляді CuO та 99,45%, осаджуючи SO₄-йон у вигляді BaSO₄, то ми можемо твердити, що в продукті в середньому є 99,50% і до того ж твердити з більшою певністю, ніж на підставі визначення тільки в вигляді CuO або тільки в вигляді BaSO₄.

Узагалі кажучи, щоб визначити відсотковий уміст чистого препарату в заводському продукті, краще потрібно робити паристі визначення, контролюючи свою працю тотожністю наслідків паристого визначення.

У відповідальніших випадках треба робити два визначення катіона та біати пересічне з них і два визначення аніона, виводячи також пересічне з них. Паристе визначення, зроблене при таких умовах, особливо цінне.

Для того, щоб не робити двох відсіпок, звичайно роблять так: насамперед, у розчині відсіпки осаджують один йон, а потім у фільтраті другий. Проти цього можна навести таке міркування. У розчин вводяться акцетори (лужні або амоніакові солі тощо), які або збільшують розчинність осаду, або спряжено з ним осідають, і від нього не можна їх відмити.

Поза тим, поки не закінчено одне визначення, не можна починати другого; треба чекати кінця фільтрування й промивання, щоб узятися до осаджування з фільтрату другого йону. Це позбавляє цінного під час аналітичної праці паралелізму та зв'язаного з ним прискорення темпу роботи.

Треба відзначити ще одну можливу незручність: часом фільтрат так розводиться, що з нього не можна одержати належної кількості осаду, не випарувавши попередю та не зменшивши об'єму розчину.

Через те, щоб зробити паристі визначення, доцільно робити так. Беруть десятиразову відсіпку, обчислюючи її з аморфного осаду. (Для кристалічного осаду це становитиме п'ятиразову відсіпку).

Щоб осадити аморфні осадки, беруть піпетюю 10 куб. см і осаджують за правилами для аморфних осадків. У другу склянку наливають 20 куб. см (а це становитиме нормальну відсіпку для кристалічного осаду), розводять до 100 куб. см і осаджують за правилами для кристалічних осадків.

Щоб пояснити сказане, розберімо три приклади:

1. Обидва осадки аморфні; визначення CuCl₂ · 2H₂O. Відважують (M : 400) × 10, розчиняють у мірній колбі, місткістю 100 куб. см. Беруть, щоб визначити Cu-йон у вигляді CuO та щоб визначити Cl-йон у вигляді AgCl по 10 куб. см. Роблять рівнобіжне осаджування. Через те, що AgCl осідає повільно, спочатку фільтрують, промивають, сушать прожарюють CuO. Поки прожарюється або охолоджується CuO, беруться фільтрувати AgCl.

2. Обидва осадки кристалічні. Визначення MgSO₄ · 7H₂O. Відважують (M : 200) × × 10, розчиняють у колбі місткістю 100 куб. см. Беруть по 10 куб. см у дві склянки й розводять до 100 куб. см. В одній склянці осаджують BaSO₄. Поки осідає, беруться осаджувати MgAmPO₄ · 6H₂O.

3. Один осад аморфний, а другий — кристалічний. Визначення CuSO₄ · 5H₂O.

Відважують (M : 400) × 10 і розчиняють у колбі, місткістю 100 куб. см. Щоб осадити Cu-йон у вигляді CuO, беруть 10 куб. см у другу склянку, щоб визначити SO₄-йон у вигляді BaSO₄, наливають 20 куб. см (це відповідає M/200, себто відсіпці для кристалічних осадків), розводять до 100 куб. см і осаджують BaSO₄. Поки осідає осад BaSO₄, осаджують і обробляють осад CuO.

У всіх розібраних випадках беруть великі відсіпки (при CuSO₄ · 5H₂O більш як 6 г), і це дозволяє провадити зважування з точністю до третього десяткового знаку, себто швидко, і все ж таку відсіпку можна вважати за теоретично обчислену відсіпку, а це дає можливість застосувати, обчислюючи відсотковий уміст, спрощену формулу: $C = 100 \times W \cdot W_n$