

Як визначають карбонатну кислоту

Карбонатну кислоту визначають двоюким способом: або з різниці, або вуглекислий газ, що вилучається, збирають і зважують.



Мал. 16.

1) Перший спосіб простий, швидкий, але неточний, виконують його за допомогою особливих приладів різноманітних своєю конструкцією. Один з таких приладів подано на мал. 16.

Суть визначення сходиться на те, що відсіпку карбонату розкладають кислотою (соляною, сульфатною, нітратною), при чому вуглекислий газ, що втворюється під час реакції, випускають з апарата геть. Різниця в вазі апарата перед початком та наприкінці реакції покаже кількість вуглекислого газу; цю кількість показують на відсотки проти взятої відсіпки.

Хід визначення

У посудину *A* сиплють відсіпку (щось із один грам) карбонату й наливають трохи води; у посудинці *B* є кислота, щоб розкласти карбонат.

Кислоти беруть такої, щоб сіль, яка втворюється по реакції, розчинялася в воді. Узагалі вживають переважно соляної кислоти. У *B* є концентрована сульфатна кислота сушити газ.

Перед початком спроби зважують увесь апарат з відсіпкою, водою, кислотою для розкладення та кислотою сушити. Визначення починають з того, що трохи відкривають крант *Г*, щоб кислота вливалася в апарат окремими краплинками та щоб газ виходив повільно. Коли реакція припиняється, спускають усю кислоту і закривають крант. Тоді нагрівають на водяному огрівнику приблизно до 50° , сполучають прилад в *Д* з водострумним смоком (або аспіратором) і просмоковують протягом кількох хвилин повітря. По цьому апарат остиджують і зважують.

Щоб мати точні наслідки, апарат ще раз нагрівають і ще раз пропускають крізь нього повітря.

Вага прилада має бути стала.

2) Адсорбційний спосіб визначати вуглекислий газ, за Фрезеніусом,¹ провадять у приладі, показаному на мал. 17.

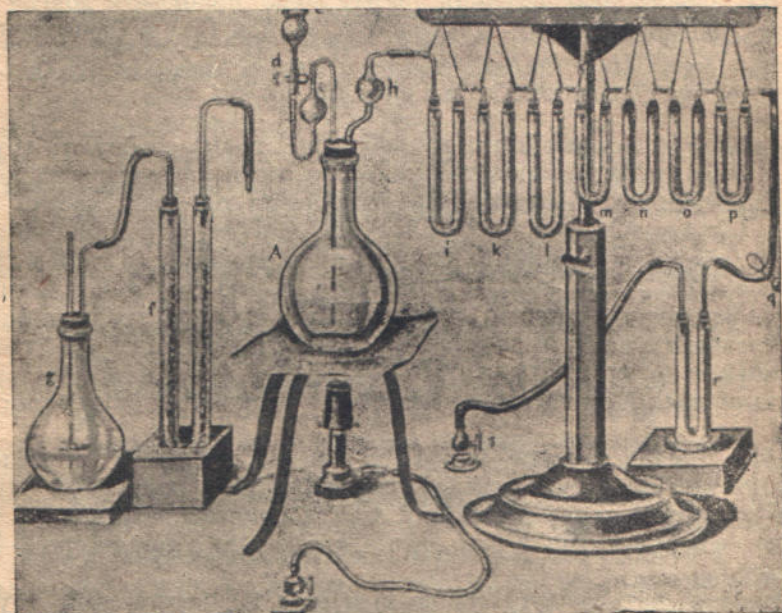
Прилад складається з таких частин.

Колба *A*, місткістю 150—300 куб. см, закрита двічі продірваною гумовою затичкою. Крізь один отвір у затичці проходить

¹ R. Fresenius, *Enleitung zur quantatiwen chemischen Analyse*, 1875, стр. 449.

скляна трубка ll' , двічі зігнута з кулястим розширенням (с). За допомогою гумової трубки з затискачем d трубка bb' може сполучатися або з лійкою e , або з натронною трубкою, сповненою натронним вапном і сполученою з колбою g , що в ній є розчин лугу.

Крізь другий отвір у затичці проходить друга скляна трубка, зрізана на нижньому кінці навскіс, з кулястим розширенням h . В V-уватій трубці i (17 см заввишки та 16 мм завширшки), у се-



Мал. 17.

редньому вигині її є трохи CaCl_2 . Дві інші трубки k та l завбільшки однакові з трубкою i , але трубка k сповнена геть уся кальцій-хлоридом, трубка l сповнена грудками пемзи, напосними зневодненим мідним вітриодем.¹

Трубки m , n , o і p однакові завбільшки (11 см заввишки та 12 мм завширшки), трубка m має кальцій-хлорид, трубка n та o на $\frac{5}{6}$ сповнені грубозернястим натронним вапном, а верхня $\frac{1}{6}$ частина сповнена грубозернястим кальцій-хлоридом. Кальцій-хлорид у горішній частині трубок має затримувати воду, яка втворюється під час узаємодії CO_2 з NaOH :



Трубка p має в надвірньому коліні натронне вапно, а в середньому коліні — кальцій-хлорид. Трубки i , k , l та m мають вбирати вугле-

¹ Грудки пемзи обробляють при кипінні протягом кількох хвилин насиченим розчином мідного вітриолю, потім виймають та сушать до зневоднення мідного вітриолю.

кислий газ, що вилучається під час реакції; трубка *p* з кальцій-хлоридом та натронним вапном оберігає трубки *n* та *l* від углекислого газу та водяної пари з повітря.

Трубки *n* та *o* заткнута звичайним корком і залито менделєєвською замазкою (далеко кращі трубки з притертою затичкою).

Решту трубок замкнута або кавчуковими затичками, або звичайним корком, але залитим менделєєвською замазкою.

Отак одного разу зібраний апарат може працювати довгий час. Часто доводиться міняти тільки вміст трубок *i* та *n* (почасти й *o*).

Хід визначення

У колбу *A* сиплять відсипку (щось із 1 грам), зважують трубки *n* та *o* і сполучають усі частини апарата, як показано на малюнку. Тоді перевіряють герметичність сполучення окремих частин апарата. Для цього висмоктують з апарата повітря за допомогою аспіратора (або водострумінного смоку *s*) крізь трубку *г* (в якій є трохи води); трубка *г* сполучена з апаратом гумовою трубкою з затискачем *q*. Затискач *q* під час висмоктання повітря треба відкрити (а затискач *d* має бути закритий). Якщо герметичність сполучення є цілковита, то через воду в трубці *г* бульбашки проходять тільки короткий час. А якщо герметичність не цілковита, бульбашки помітно весь час.

Коли прилад готовий, беруть трохи більшу проти обчисленої кількість соляної кислоти, невеличкими порціями наливають у лійку *e* і регулюють її приплив у колбу *A* за допомогою затискача *d* так, щоб через воду в трубці *г* бульбашки проходили з швидкістю 3-4 на секунду.

Виливши всю кислоту (та споліснувши її), сполучають трубку *f* з *d* і пускають повільним темпом водострумінний смок. Одночасно нагрівають течиво в колбі *A* мало не до кипіння.

Повітря пускають щось протягом чверти години, а тоді трубки *n* та *o*, що зовсім охололи, ¹ у ваговій кімнаті зважують. Збільшена вага покаже кількість вуглекислого газу; його показують на відсотки.

При повторних спробах міняють кальцій-хлорид у трубці *i*, трубку *n* сповнюють свіжим препаратом, ладнаючи її на місце *o*, а трубку *o* на місце *г*.

Для того, щоб не міняти часто частину апарата, де провадиться адсорбція, доцільно замість трубок *n* та *o* вживати калій-апарата (з конц. розчином їдкого лугу); праворуч нього прикріплено V-увату трубку з грудками їдкого лугу.

Кальцій-хлорид, що ним сповнюють трубки, не мусить мати кальцій-оксиду. Через те, крізь трубки з кальцій-хлоридом перепускають вуглекислий газ, щоб кальцій-оксид перетворити на кальцій-карбонат, а потім надлишок вуглекислого газу вгортають, перепускаючи сухе повітря, і тільки тоді вживають їх на обладнання апарата.

¹ Під час вбирання вуглекислого газу натронна трубка *n* помітно нагрівається.

II. АНАЛІЗА НЕВИЗНАЧЕНИХ СПОЛУК

Під невизначеними сполуками ми розумітимемо такі, що їхні складники не мають закономірних співвідношень, так що на підставі визначеного відсоткового вмісту одного складника, ми не можемо обчисленням визначити відсотковий уміст решти складників. Поза тим, відсотковий уміст складників невизначених сполук може хитатися в якнайширших межах: тоді, як уміст одного складника визначається кількадесятьма відсотками, уміст інших складників дає десяті та соті частки відсотка. Приміром, у силікатах вміст Al_2O_3 доходить до 40⁰/₀, а вміст CaO або MgO може показувати десяті та соті частки відсотка. У стопі вміст Sn доходить до 80—90⁰/₀, а вміст Pb дає 0,2—0,3⁰/₀.

Для невизначених сполук часом характерні є численні складники (від півдюжини, а то й понад десятю), що, будучи в розчині, правлять за акцепторів під час осаджування кожного з решти складників. Послідовне визначення складників припускає осадження та відділення кожного з них від усієї решти складників. Техніка відділення, зв'язана з назбируванням фільтратів, що в них також проводять осаджування, щоб відділити осад, є дуже характерна для аналізу невизначених сполук.

Назбирування фільтратів зв'язане з назбируванням у них електролітів, що їх уживають, осаджуючи, а часом і розчиняючи, осад. Введені електроліти не ставляться індиферентно до осаду: вони або збільшують його розчинність, або спряжено з ним осідають.

Очевидно, до аналізу невизначених сполук не можна застосувати загальних правил вагової аналізи; при аналізі невизначених сполук ми не можемо здобути осаду належної (щодо об'єму та структури) якості; осад, що їх здобувають під час аналізу невизначених сполук (себто в присутності акцепторів), ніколи не бувають чисті: від нас залежить мати осад, не забруднений осаджувачем, але здобути осад чистий (себто вільний від акцепторів) у присутності акцепторів ми не можемо.¹ Якщо в присутності акцепторів не можна здобути чистого осаду, то намагаються звести до мінімуму наслідки спряженого осаджування. Один з найпоширеніших способів, що веде до цієї мети та що його формулював Moser,² полягає ось у чому. Дають осісти знечищеному осаду й декантують прозорий розчин (у разі потреби крізь фільтр), видаляючи тим самим головну масу акцепторів. Осад розчиняють у відповідному розчиннику й знову осаджують вже при мінімумі акцепторів й здобувають чистіший осад.

Треба зауважити, що останній спосіб не можна застосувати до нерозчинних осадів. Акцептори зазначеним способом не завжди можна видалити. Розчиняючи осад та нейтралізуючи його потім, ми

¹ Пригадаймо даремні намагання Van't Kruys'ові здобути чистий осад $BaSO_4$; він зміг тільки запропонувати спосіб очищувати знечищений осад, але виявилось, що його спосіб є дуже сумнівний, і ніхто його не застосовує (див. *Zeit. f. anal. Ch.*, XLIX (1910), 393.

² L. Moser, *Zeit. f. anal. Ch.*, LIX (1920), 1.

вводимо електроліти, які не завжди індиферентні до осаду, себто вони можуть збільшувати його розчинність або спряжено з ним осідати.

Отож через те в величезній кількості випадків не вдаються до очищення осадів, але опрацьовують такі умови осаджування для будь-якого окремого випадку, що, не задовольнивши в деталях суворих вимог, кінець-кінцем дають правдиві наслідки. Очевидно, на цей раз правдиві наслідки ґрунтуються на взаємній компенсації помилок, які одна одну виключають.

Отож, як наслідок з цього маємо ту своєрідну рецептурність, таку властиву ваговій аналізі, яка на багатьох справляє гнітюче враження.

За інерцією ця рецептурність торкнулася й визначених сполук, що для них можна зформулювати загальні твердження.

В об'ємній аналізі осади не правлять (по прожарюванні) за вагову форму, що на ній ґрунтується обчислення відсоткового вмісту. Тимто об'ємна аналіза не цікавиться знецищенням осаду від акцепторів. Для об'ємної аналізи важливе кількісне взаємодіяння між осаджувачем і осаджуваною речовиною.

Отож, методологічно правильніше провадити аналізу невизначених сполук методами об'ємної аналізи.

Швидкість та майстерність об'ємноаналітичних визначень з давніх давен змушували аналітиків давати перевагу об'ємноаналітичним методам проти вагових. Але, якби об'ємноаналітичні методи були марудніші проти вагових, з погляду методологічного було б правильніше провадити аналізу невизначених сполук методами об'ємної аналізи.

Уже тепер численні складники невизначених сполук можна визначати методами об'ємної аналізи, але недостатня кількість цих метод, до того ж не завжди перевірених довгим колективним досвідом багатьох хеміків, є причиною того, щоне визначені сполуки й досі аналізують методами вагової аналізи.

Нижче, подаючи методи вагової аналізи, ми, по змозі, зазначимо й теперішні об'ємноаналітичні визначення.

Безсумнівне є те, що перевід аналізи невизначених сполук на рейки об'ємної аналізи є завдання сьогоднішнього дня.

Нижче подано аналізу й таких сполук, що основна їхня маса є визначена сполука, але вона знецищена численними домішками, які потрібно систематично відділювати одну від одної й від яких залежить назбирування фільтратів та всього іншого, що є властиве для певних сполук.

§ 1. Аналіза вапняку (долеміту)

Основну масу вапняку складає кальцій-карбонат з домішкою магнезій-карбонату, SiO_2 та глини, залізоIII-оксиду та алюміній-оксиду, кальцій-сульфату, луґу та органічних речовин.

Для доломітів характерний є уміст великої кількості магнезій-карбонату. Склад їх відповідає формулі: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

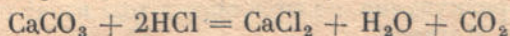
Домішки в доломітах ті самі, що й у вапняках.

Між вапняками й доломітами є багато переходів у вигляді доломітових вапняків, що для них характерний є неоднаковий уміст магнезій-карбонату.¹

Склад вапняків (та доломітів) і визначає хід аналізу їх.

Хід аналізу

На годинниковому склі відважують 10 000 г тонко споршкованого вапняку, насипають у порцелянову чашку, заливають на кілька міліметрів водою й накривають зверху годинниковим склом. Обережно піднісши годинникове скло, додають потроху концентрованої соляної кислоти, поки перестануть виходити бульбашки вуглекислого газу. Попереду вкривають водою порошок вапняку, через те, що бульбашки газу, який вилучається, далеко менше розбризкуються на всі боки. Доцільно обчислити з деяким запасом кількість соляної кислоти, виходячи з припущення, що вапняк є чистий кальцій-карбонат. На підставі рівняння:



складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{r} 100 \text{ г (CaCO}_3\text{)} - 71 \text{ г (2HCl)} \\ 100 \qquad \qquad \qquad - x \\ x = \frac{71 \times 10}{100} = 7,1 \text{ г газуватого HCl} \end{array}$$

Якщо до нашого розпорядження є соляна кислота, питомої ваги = 1,19, себто округло 37%, то 7,1 г газуватого HCl відповідає 19,2 г соляної кислоти.

100 г соляної кислоти містять 37 г газув. HCl

x містить 7,1 г газув. HCl

x = 19,2 г соляної кислоти.

Поділивши одержану кількість на питому вагу, матимемо об'єм:

$$v = 19,2 : 1,19 = 16,14 \text{ куб. см}$$

Приміром, запевна, півторачна зайвина дорівнюватиме $16,14 \times 1,5 = 24$ куб. см. Обчислену кількість і додають до вкритого водою вапняку. Коли пухирці газу перестають виходити, водою змивають з годинникового скла та з боків мисочки краплини, що втворилися через розбризкування течива, і становлять на водяний огрівник, додають 5 куб. см бромові води (щоб окисувати солі двовалентного заліза до солей тривалентного) і випарюють насухо. До сухого залишку додають стільки соляної кислоти, щоб увесь залишок був наповнений нею, і чекають хвилин із 15. Тоді додають щось

¹ Про втворення вапняків, їхні гауники, мінералогічний склад див. статтю проф. В. Н. Червинського, Краткий геологический очерк известняков (Н.З.Г. Э. И. сахарн. пром. т. IV, стор. 143 (1927). Там таки «Химико-аналитическое исследование известняков» Н. А. Тананаева.

із 100 куб. см гарячої води, добре розмішують, дають, щоб осад осів, та фільтрують у мірчу колбу, місткістю 500 куб. см. У розчин переходить усе, крім SiO_2 та глини. Ці сполуки переносять на фільтр, змиваючи із стінок та дна чашки гарячою підкисленою соляною кислотою водою й промивають тою самою водою.¹ Фільтрат охолоджують до звичайної температури, доводять до риски, затикають колбу затичкою й розмішують. Одержаний розчин уживають на дальше дослідження.

Ще вогкий фільтр кладуть конусом догори в платиновий бритваль і нагрівають бритваль навколо в горішній його частині. Фільтр швидко висихає, потім звуглюється. Тоді накривають бритваль покришкою, нагрівають протягом півгодини на Бунзеновому пальнику та хвилину із 10—15 на дутті. Прожарюючи, слід зважати на два моменти.

1. Нагрівати вогкий фільтр зісподу не можна, уміст бо енергійно розбризкується. Нагрівання горішньої частини бритваля допомагає повільному висушуванню фільтра та спопелюванню.

2. Вогкий фільтр з осадом кладуть не на бік, а конусом догори, часом випадкове розбризування не спричинить тоді втрат осаду, бо осад зверху вкритий фільтром.

Прожаривши, осад аважують та обчислюють відсотковий уміст проти цілої відсіпки.

Визначення Fe_2O_3 та Al_2O_3

З запасного розчину беруть піпетною 100 куб. см і наливають у склянку, місткістю 150—200 куб. см. Розчин нагрівають до кипіння й додають амоніакового розчину до легкого амоніакового запаху. Велика зайвина амоніяку шкодить, бо $\text{Al}(\text{OH})_3$ помітно розчиняється в амоніяку. Додавши амоніяку, розчин розмішують, видимають ротом повітря над розчином і знову розмішують. Тільки по цьому поява амоніакового запаху є прикмета того, що амоніяку вжито надлишок. По цьому осаду дають осісти, фільтрують крізь аналітичний фільтр у склянку, місткістю 250 куб. см. Змивають осад із стінок склянки гарячою водою й промивають доти, доки припиниться реакція на хлор-йон. Фільтрат, набраний у пробівку об'ємом 5 куб. см та підкислений нітратною кислотою, не мусить давати каламуті від AgNO_3 . Осад мокрий переносять у зважений порцеляновий бритваль і прожарюють, як зазначено вище, до сталої ваги. Слід мати на увазі, що залізо-III-оксид може легко редукуватися від діяння вугілля з фільтра. Тим то корисно по десятихвилинному прожарюванні бритваль остудити, додати одну-дві краплини концентрованої нітратної кислоти, обережно випарити, нагріваючи бритваль у горішній частині, а далі прожарювати до

¹ Воду промивати слід підкислити, інакше бо в наслідок гідролізу залізо-III-гідроксид, що утворюється ($\text{Fe}^{+++} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$), може залишитися на фільтрі вкупі з SiO_2 , збільшивши його вагу).

сталої ваги. Здобути вагу осаду Fe_2O_3 та Al_2O_3 (вагова форма) помножають на п'ять¹ та обчислюють відсотковий уміст проти цілої відсишки.

Визначення CaSO_4

До фільтрату (по фільтруванні $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та $\text{Al}(\text{OH})_3$ додають одну — дві краплини метилоранжу, а тоді соляної кислоти доти, доки розчин забарвиться в ясний червоний або рожевий колір. Через те, що BaSO_4 помітно розчиняється в амонійних солях, зокрема в NH_4Cl , а також у соляній кислоті та через те, що сульфат-йон, якщо й буває в вапняку, то в мізерній кількості, то актору BaCl_2 беруть велику зайвину. Тим то відважують на технічних терезах щось із один г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, розчиняють у пробівці в 15 куб. см гарячої води й по малу додають до нагрітого до кипіння розчину, де є сульфат-йон. Осад з'являється не відразу, за кілька годин. Остаточне осаджування відбувається за 12 годин. Через те доцільно залишити осад осідати на цілу ніч.

У присутності йонів заліза та алюмінію осаджувати BaSO_4 не можна, при тому бо відбувається дуже виразне явище спряженого осаджування. Барій-сульфат, осаджений у присутності йонів тривалентного заліза та старанно промитий і прожарений має рожевий колір від домішок Fe_2O_3 . Ані водою, ані кислотою відмити домішку до осаду залізової сполуки не можна.

Якщо за 12 годин осад не втвориться, то висновують, що сульфат-йону в розчині немає. А якщо осад утворився, то його фільтрують, промивають холодною водою, поки зникає в мийній воді реакція на хлор-йон, прожарюють у плятиновому або порцеляновому бритвалі й зважують.

Від діяння вугілля з фільтра барій-сульфат редукується до BaS , але якщо прожарювати в відкритому поставленому похило бритвалі, то BaS знову оксидується до BaSO_4 .

Визначення кальцію та магнезії¹

Осаджуючи кальцій-йон у вигляді $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у присутності магnezій-йона слід мати на увазі, те, що магnezій-оксалат порівняно добре розчиняється в воді сам по собі, дає яскраво виявлене явище спряженого осаджування, переходячи в осад укупі з $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, що від нього його відмити не можна.³

У наслідок цього одержані результати для CaCO_3 будуть перебільшені, а для MgCO_3 — знижені. Щоб запобігти спряженому осаджу-

¹ Помножаємо на п'ять через те, що визначення Fe_2O_3 та Al_2O_3 узято 100 куб. см, себто п'яту частину відсишки.

² Про об'ємноалітичне визначення кальцію та магнезії (з різниці) див. Н. А. Тапанав Н. З. Г. Э. И. сахарн. пром., т. IV (1927); також Г. А. Папченко, Укр. хим. ж. (1930).

³ Див. Th. Richards, Ch. Coffrey та Н. Bisbee, Zeit. f. anorganische Chemie, XXVIII (1901), 71.

ванню, слід осаджувати оксалатною кислотою з кислого розчину, тільки поволі неутралізуючи розчин амоніяком. Тоді в розчині триватиме мало не до самого кінця осаджування кисла реакція, кальцій-оксалат поволі буде осідати, а магnezій-йон перебуватиме в розчині в вигляді $MgCl_2$, себто, в вигляді дисоційованої сполуки. Але й при такому способі осаджувати, деяка кількість магnezій-йона може перейти в осад. Тим то осад кальцій-оксалату доцільно розчинити в соляній кислоті та знову знеутралізувати амоніяком. У присутності вже невеликої кількості магnezій-йона осад $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ буває чистий. Відповідно до всього зазначеного вище техніку осаджування кальцій-оксалату можна виконати так.

На визначення кальцію та магnezію беруть 100 куб. см початкового розчину й видаляють амоніяком залізо й алюміній, як зазначено вище. Амонійний фільтрат нагрівають, поки вийде геть NH_3 , бо, коли далі додавати соляної кислоти, то втворюється багато NH_4Cl , який помітно розчиняє осад $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ та $MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$.

Видаливши амоніак, додають одну - дві краплини метилоранжу та соляної кислоти, поки індикатор почервоніє.

На технічних терезах відважують півторачну проти обчисленої кількості оксалатної кислоти, припустивши, що вапняк є чистий кальцій-карбонат та взявши на увагу те, що на визначення вжито 100 куб. см, себто 2 г, вапняку.

$$100 \text{ г } (CaCO_3) - 126 (H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$$

$$2 \quad \quad \quad x$$

$$x = 2,53 \text{ г.}$$

Півторачна кількість дорівнюватиме $2,53 \times 1,5 = 3,78$ г або округло — 3,8 г. Відважену кількість оксалатної кислоти розчиняють у гарячій воді й додають до нагрітого до кипіння розчину з кальцій-йоном. Випадає частина CaC_2O_4 у вигляді густих кристалів, що швидко осідають наспід. Далі помалу неутралізують амоніяком з прилада осаджувати кристалічні осад. Якщо такого прилада бракує, то можна робити так. П'ять куб. см 25%-го амоніяку розводять до 50 куб см. Над нагрітим до кипіння розчином становлять лійку з подвійним (звичайним) фільтром. На фільтр помалу наливають амоніякового розчину стільки, щоб краплини падали з швидкістю чотирьох краплин на секунду. Одночасно енергійно розмішують. Коли розчин геть увесь пожовтіє та помітно пахнутиме амоніяком, додавати його перестають. Осаджувати корисно на водяному огрівнику, у крайньому разі, на сітці, що під неї поставлено пальник з невеличким полум'ям. Велике полум'я спричинює велике нагрівання; а від того бувають поштовхи.

Коли осад осяде, течиво декантують через невеликий фільтр геть увесь. Осад розчиняють у соляній кислоті, додають 0,5 г оксалатної кислоти та неутралізують амоніяком. Далі осад промивають, переважно, за допомогою декантації, гарячим одновідсотковим розчином амоній-оксалату, поки вийдуть з осаду геть усі хлор-йони. Відкриваючи хлор-йон срібло-нітратом, треба зважати на те, що срібло-

оксалат є важко розчинний осад і тому до розчину AgNO_3 треба спочатку додати міцної нітратної кислоти а тоді вже досліджуваног о фільтрату. Промитий осад розчиняють у соляній кислоті й зливають у мірчу колбу місткістю 100 куб. см, фільтр з невеличкою кількістю осаду обробляють у склянці соляною кислотою, а розчин зливають у ту саму колбу крізь маленький фільтр і промивають доти, доки об'єм фільтрату дійде 100 куб. см. Потім беруть піпетою 25 куб. см, переносять у склянку, додають трохи $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та нейтралізують амоніяком. Як осад осяде, його фільтрують крізь аналітичний фільтр і промивають гарячим одновідсотковим розчином амоній-оксалату. Промитий осад можна прожарити вогкий, але додержують застережень підвищуючи температуру, осад бо, розкладаючись, як ми про це раніш довідалися,¹ вилучає водяну пару та газ; це, якщо реакція відбуватиметься бурхливо спричинить утрати осаду.

Щоб остаточно розкласти осад до CaO , потрібна дуже висока температура. Прожаривши протягом півгодини на звичайному пальнику, прожарюють ще в півгодини, накривши покришкою, на люгувальному столі. Кальцій-оксид на повітрі нестійкий, вбирає бо в себе H_2O та CO_2 . Тому зважувати слід у великій старованій склянці з притертою затичкою. Якщо такої склянки немає, то можна робити так. Прожаривши та остудивши в ексикаторі, осад зважують і знову прожарюють протягом 10-15 хвилин. Накритий покришкою бритваль охолоджують в ексикаторі. Перед зважуванням на праву шальку кладуть усі важки до третього десяткового знаку. Потім на ліву шальку становлять накритий покришкою бритваль і швидко знаходять четвертий знак.

Обчислюючи, треба зважати на те, що на осаджування вжито $\frac{1}{20}$ частину цілої відсіпки.

Визначення магнезію

В амоніяковому фільтраті від $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаджують магnezій-йон у вигляді $\text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Оса джуючи цей йон, треба зважати на такі моменти:

1. У вапняках магнезію буває розмірно небагато.
2. Розчин кінець-кінцем утворюється дуже розводнений.
3. У розчині є багато амонійних солей, що помітно розчиняють осад.

4. У воді осад добре таки розчиняється, але в $2\frac{1}{2}\%$ -ім розчині амоніяку практично не розчиняється.

5. Осад дає надзвичайно легко пересичені розчини, що з них він випадає від сильного механічного чину.

У зв'язку з зазначеним, техніку визначення магнезію можна намітити таку. На технічних терезах відважують один грам $\text{NaAmHP O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або 1,7 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, розчиняють у

¹ Див. визначення $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}$

50 куб. см води й нагрівають до 40 — 45°. Розчин з магnezій-іоном також нагрівають до 40—45°. Тоді з прилада осаджувати кристалічні осад (або через подвійний фільтр на лійці) помалу додають розчину фосфату (одну краплину щосекунди) та енергійно розмішують; щойно з'явиться невеличка каламуть, припинають додавання фосфату й енергійно розмішуючи паличкою, намагаються спричинити якнайбільше випадання осаду. Потім знову додають розчину фосфату. Коли осад перестане випадати, решту осаджувача вже швидко додають, увесь час розмішуючи. Щоб зменшити розчинність осаду, треба додати міцного (25%-го) амоніяку щось із $\frac{1}{3}$ від цілого об'єму розчину. Суто кристалічний осад доволі таки швидко осідає, але, щоб осадити його геть увесь, треба чекати щось годин із 6 (або навіть залишити на ніч).

Часом магnezій-іону буває так мало, що по додаванні всього осаджувача, осад спочатку не випадає.

У такому випадку про присутність магnezію висновують за 12 годин.

Осаджуючи $MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$, треба уникати під час розмішування торкатися паличкою до стінок склянки, тоді бо в цих місцях надзвичайно щільно пристає осад. Якщо осад не можна змити із стінок склянки, то його треба розчинити в якнайменшій кількості соляної кислоти, додати кілька краплин фосфату та надлишок амоніяку. Осад, що оце тепер осів, легко можна змити мийним течивом.

Щоб мати мийне течиво, міцний амоніак розводжують трьомачотирма об'ємами води. Промивають, доки видалять хлор-іон.

Прожарюючи осад, слід зважати на індивідуальні особливості осаду $MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$, описані при визначенні фосфатів (див. стор. 75).

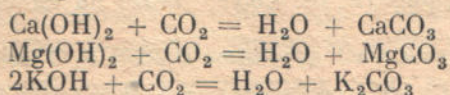
Згадані особливості осаду визначають таку техніку оброблення осаду. По промиванні осад сушать при 105—110°, доки осад почне легко відставати від стінок фільтра, скоро фільтр відхилено від лійки до середини. Висушений осад якнайповніш переносять у бритваль, фільтр згортають трубочкою, обмотують платиною дротиною й спалюють, тримаючи над бритвалем. Коли фільтр згорить і вугіль перестане тліти, скидають тою чи тою мірою спопельовану масу в бритваль і додають кілька краплин нітратної кислоти змочуючи нею зітлілі частки вугілля та самий осад. Обережно нагрівають горішню частину в бритвалі, видаляють нітратну кислоту та знов обробляють нітратною кислотою, поки згорить усе вугілля. Потім, збільшивши жар, нагрівають спочатку на Бунзеновому пальнику, а далі дуттям. Довгість прожарювання залежить від кількості осаду.

Прожарений осад має бути зовсім білий.

Визначення лужних металів

Десять грамів подрібненого вапняку прожарюють у бритвалі, уміст переносять у склянку, змивають гарячою водою, доводячи

об'єм її мало не до 100 куб. см. Потім, не фільтруючи осаду, перепускають у розчин при температурі кипіння струмінь вуглекислого газу доти, доки бульбашки на кінці газовивідної трубки вкриватимуться білою плівкою. Коли перепускати вуглекислий газ, відбуваються такі процеси:



Близька до кипіння температура потрібна для того, щоб не втворювалися розчинні кальцій-та магнезій-гідрокарбонати.

Швидко осад осяде, фільтрують його в платинову або порцелянову чашку, випарюють насухо, додають 10 куб. см води та кілька краплин насиченого розчину амоній-оксалату, щоб остаточно осадити кальцій-йон. Випарюють насухо, обробляють сухий залишок невеликою кількістю води й фільтрують крізь маленький ($d = 2$ см) фільтр у порцеляновій бритвалі, знову випарюють та прожарюють, при чому $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ перетворюється на K_2CO_3 , а MgC_2O_4 — на MgO .¹ Новий сухий залишок, що створився, знову обробляють якнайменшою кількістю води, фільтрують (та промивають) крізь маленький фільтр у зважений платиновій бритвалі. До фільтрату додають кілька краплин конц. соляної кислоти, випарюють і прожарюють, поки почне червоніти бритваль. У прожареному залишку є KCl : його й зважують.

Визначення CO_2

Вуглекислий газ визначають або в звичайному Гайсслеровому приладі, або, коли точно визначають, за Фрезеніусом (див. мал. 17). Перший спосіб є швидкий, але не точний, другий, — якщо його старанно робити, — дає велику точність, але забирає багато часу. Тим то краще робити висновки про кількість CO_2 на підставі знайденої об'ємним способом кількості CaCO_3 і MgCO_3 . До Фрезеніусова способу вдаються в тому разі, коли об'ємну аналізу з тих чи тих міркувань зовсім виключено при аналізі вапняку.

Прожарювання вапняку та визначення «втрат під час прожарювання» не дає надійної підстави (зважаючи на те, що в вапняках бувають органічні домішки) зробити висновки про кількість CO_2 , вони тільки підпомагають приблизно перевірити наслідки, здобуті на підставі визначення CaCO_3 та MgCO_3 .

Визначення вогкості

Десять грамів тонко споршкованого вапняку в зклянці з притертою затичкою сушать при $100\text{--}110^\circ$ до сталої ваги. Висушивши зклянку затикають затичкою, остуджують в ексикаторі й зважують.

Усі наслідки стосуються до висушеного вапняку.

¹ Магнезій-оксид, прожарений, практично не розчиняється в воді; магнезій-карбонат помітно розчиняється в воді, а тому чимала його кількість переходить у фільтрат.

Обчислення наслідків аналізу

1. *Вогкість*. Відважено 10,0000 г вапняку; по висушуванні залишилося 9,950 г. Утрата 10 г—9,95 г = 0,05 г. Отже, вогкість = 0,5%.

Усе обчислення слід робити на 9,95 г, себто на висушену речовину.

2. CaCO_3 . Вагова форма CaO дорівнює 0,2638 г. Узято на аналізу 25,00 куб. см. себто одну двадцяту відсіпки. Значить, цілій відсіпці відповідатиме $0,2638 \times 20 = 5,2760$ г CaO , звідси

$$56 \text{ г}(\text{CaO}) - 100 \text{ г}(\text{CaCO}_3)$$

$$5,2760 - x$$

$$x = 9,4215 \text{ г} \text{ CaCO}_3$$

$$\text{Значить, } C = (9,4215 \times 100) : 9,95 = 64,68\%$$

3. MgCO_3 . Виявилось, що вагова форма $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ дорівнює 0,0380 г. Узято на аналізу 100 куб. см, себто п'ята частина відсіпки. Відносно цілої відсіпки — $0,0380 \times 5 = 0,1900$ г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Звідси $222,72 (\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \rightarrow 168,64 (2\text{MgCO}_3)$

$$0,1900 - x$$

$$x = 0,1434 \text{ г}$$

Отже,

$$C = (0,1434 \times 100) : 9,95 = 1,44\%$$

4. $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$. Виявилось, що вагова форма дорівнює 0,0120 г. У цілій відсіпці $0,01200 \times 5 = 0,0600$ г, себто 0,6%.

5. CaSO_4 . Вагова форма BaSO_4 дорівнює 0,0072. Відносно цілої відсіпки $0,0072 \times 5 = 0,0360$ г.

Звідси:

$$233,47 (\text{BaSO}_4) - 136,14 (\text{CaSO}_4)$$

$$0,0360 - x$$

$$x = 0,0210 \text{ г.}$$

Значить,

$$C = (0,0210 \times 100) : 9,95 = 0,21\%$$

6. *Лужні метали*. Виявилось, що вагова форма KCl дорівнює 0,0149 г. Припускаючи, що лужний метал дано в вигляді калій-силікату, матимемо, перерахувавши 0,0154 г, себто 0,15%.

Через те, що частина кальцію зв'язана в SO_3 у вигляді CaSO_4 , то кальцій-карбонату відповідно буде менше:

$$94,68 - 0,21 = 94,47$$

Тепер порівняймо здобуті наслідки проти висушеної відсіпки:

Кальцій-карбонат	94,47
Магnezій-карбонат	1,44
SiO_2 та глина	2,90
Fe_2O_3 та Al_2O_3	0,60
CaSO_4	0,21
Силікат лугу	0,15
Утрати під час прожарювання та органічні речовини	0,23
	100,00%

На прикладі аналізу вапняку ми обізналися з випадком подвійного осаджування кальцію для того, щоб мати його якнайчистішим, вільним від магнезії.

По суті, аналізуючи типові вапняки, які мають небагато магнезії, можна обмежитися одноразовим осаджуванням, якщо осаджування провадити помалу оксалатною кислотою з кислого розчину, неутралізуючи амоніаком.

При аналізі доломітових вапняків з великим умістом магнезії, а надто типових доломітів, дворазове осаджування конче потрібне.

Спрощена аналіза вапняку (доломіту)

Дуже часто не визначають у вапняках CaSO_4 та лужних металів, визначення бо їх забирає багато часу.

Дальше спрощення можна зробити так. Відсипку прожарюють у плятиновому бритвалі (щоб визначити втрати під час прожарювання); прожарену відсипку розчиняють у соляній кислоті, усе це переносять у порцелянову або плятинову чашку й випарюють насухо. Сухий залишок змочують соляною кислотою, чекають хвилин із 10-15, додають кілька куб. см води й обробляють амоніаком до запаху.

Розводять до 50 куб. см гарячою водою й фільтрують. Алюміній-оксид та залізоIII-оксид прожарюють укупі з SiO_2 . Якщо хочуть окремо визначити оксиди алюмінію та заліза, то осад гідроксидів цих металів розчиняють на фільтрі соляною кислотою, промивають гарячою водою, а в фільтраті знову осаджують амоніаком.

У першому фільтраті визначають кальцій і магнезій.

Кількість відсипки для аналізу вапняку визначає завдання.

Приміром, коли цікавляться вмістом у вапняку тільки кальцій-карбонату, то можна взяти $M/100$, себто нормальну відсипку. А якщо надають ваги домішками, що їх буває дуже небагато, то відсипку відповідно збільшують.

Здається, найдоцільніше буває визначати кальцій в окремій нормальній відсипці, а визначаючи домішки, уживати великої відсипки (приміром, 2 г). У фільтраті осаджують кальцій, але не визначають, а тому й не збирають кількісно на фільтр. Фільтрат же, осадивши кальцій, використовують, щоб осадити магнезій.

Осад гідроксидів на фільтрі розчиняють у соляній кислоті. Нерозчинений залишок (та глину), що залишився на фільтрі, прожарюють та зважують.

У фільтраті осаджують залізоIII- та алюміній-гідроксиди. Якщо хочуть визначити окремо залізо та алюміній, то в фільтраті, осадивши та відфільтрувавши залізоIII-гідроксид і алюміній-гідроксид осаджують SO_4 -йон.

§ 2. Аналіза бабіту

До складу бабіту звичайно входять: цина, стибій, мідь та, як домішка, оливо. Але часто вміст олива доходить кількадесяти відсотків. Часом, як невеликі домішки, бувають сліди цинку та бісмуту.

Неодмінна домішка є ще сліди заліза.

Суть методи в тому, що розчинений стоп перетворюють на лужний і обробляють надлишком натрій-сульфіду. Мідь та оливо осідають у вигляді CuS та PbS , а цина та стибій переходять у розчин у вигляді тіосолей Na_2SnS_3 і Na_3SbS_4 . Розклавши тіосоли та розчинивши осаджені сульфід металів у соляній кислоті, цину й стибій відділюють за оксалатною метою й визначають цину в вигляді SnO_2 , а стибій у вигляді Sb_2S_3 . Сульфід міді та олива розчиняють у нітратній кислоті, оливо осаджують і визначають у вигляді PbSO_4 , а мідь осаджують у вигляді CuO або CuS і визначають у вигляді CuO .

Хід аналізу

Для аналізу беруть відсіпку щось із 0,3 г. Розчиняють weakими способами. Можна розчинити в гострій воді. Якщо в стопі припускають присутність чималої кількості олива, то доцільно розвести гостру воду разів утроз водою.

Можна залити стоп міцною соляною кислотою (5-10 куб. см) і додавати краплинами водень-пероксиду: хлор, що вилучається, забарвлює течиво в брунасто-жовтогарячий колір і допомагає стопу швидко розчинитися. Цей спосіб добрий при невеликій кількості олива (а надто, коли олива зовсім немає).

У тому разі, коли в стопі олива є багато, стоп заливають тоненьким шаром води й обробляють конц. нітратною кислотою. Коли, у міру того як стоп розкладається, назбируються білі кристалики $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, що їх легко можна відрізнити від аморфного мулуватого осаду метастанатної та метастибіятної кислоти, то невеличкими порціями додають води, поки кристал розчиняється.

Здавалося б природним відокремити осад метастанатної та метастибіятної кислоти від розчину оливо- та мідь-нітрату й тим начало (мало не вдвоє) прискорити та спростити аналізу.

А втім зробити цього не можна через гостре виявлене явище спряженого осаджування: усі акцептори (зокрема оливо й мідь), що бувають у розчині, під час осаджування метастанатної кислоти частково переходять в осад, і їх не можна відмити ані водою, ані кислотою. Тим то доводиться вдаватися до довшого ходу аналізу. Щоправда, при цьому доводиться також наражатися на інші випадки спряженого осаджування, що про них казатимемо далі. По тому, як відсіпка розчинилася геть уся (під впливом гострої води або соляної кислоти та водень-пероксидату), або частково в вигляді мідь- та оливо-нітратів, а решту переведено в осад у вигляді метастанатної та метастибіятної кислоти, годинникове скло змивають тоненькою цівкою води; змивають також стінки склянки. Здобутий дуже кислий розчин обробляють їдким лугом до виразної лужної реакції, нагрівають до кипіння й додають дуже нагрітого розчину Na_2S невеликою зайвиною.

При цьому осідають оливоII- та мідьII- сульфід; цина та стибій переходять у розчин у вигляді Na_2SnS_3 та Na_3SbS_4 .

Проте при цьому слід зауважити, що вкуші з PbS майже завжди (часом дуже невелика кількість) осідає й цина, певно, у вигляді нерозчинної тіостанатної соли оливо. З другого боку і оливо частково переходить у розчин.¹ Значить, на цей раз маємо щось подібне до спряженого розчинення.

Таке саме спряжене розчинення помічаємо й на мідь-сульфаті: у присутності тіостибіятної та тіостанатної соли помітна кількість мідьII-сульфіду переходить у розчин і, коли розчин підкислити знову, випадає в осад у вигляді CuS.

Оливо- та мідьII-сульфіди відфільтровують у конічну колбу (300—500 куб. см), від тіосолей і переносять на фільтр. МідьII-сульфід, що взагалі, важко фільтрується, залюбки переходить у кольоїдний стан і проходить крізь фільтр. Щоб запобігти цьому, треба промивати гарячим п'яти-, а ще краще, десяти- відсотковим розчином амоній-нітрату. Осад промивається порівняно швидко, фільтрат утворюється чистий.

Промивають доти, доки вийде геть увесь натрій-сульфід: лужний розчин оливової соли не мусить давати з мийним течивом чорного осаду або великого потьмарення (від PbS). Промитий осад сушать у сушильній шафі.

Оброблення фільтрату

Гарячий фільтрат обробляють соляною кислотою до цілковитого розпаду тіосолей; про це дізнаються з того, що перестас випадати осад. Енергійно мішають і становлять на водяний огрівник, поки осяде осад (цю операцію доцільно пристосувати до кінця робітного дня, щоб осад зовсім добре осів протягом ночі). Осад може випасти зовсім чорного кольору (замість жовтого або ясного жовтогарячого) від оливоII- та мідьII-сульфідів, що випадають іноді буквально в вигляді слідів; відкрити їх далі, видаливши цину та стибій, не можна.²

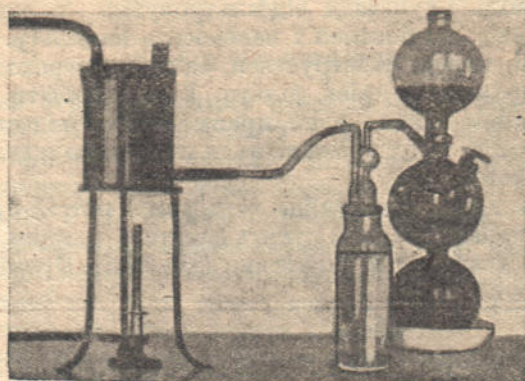
Зовсім прозоре течиво сифонують (можна відсисати й піпетою) і виливають геть. До осаду додають 10 куб. см міцної соляної кислоти й нагрівають до кипіння, додаючи невеличкими порціями кристаліки бертолетової соли, поки почне відчуватися запах хлору. Осад швидко розчиняється; наповерх випливають грудки сірки, що можуть захопити з собою невелику кількість цина- та стибій-сульфідів. Притискуючи ці грудки паличкою до стінки, у міру можливості подрібнюють їх, намагаючись геть зовсім розчинити сульфідні металів. Якщо сірки вилучається багато, її треба відфільтрувати; фільтрат збирають у конічну колбу, місткістю 300—500 куб. см.

¹ Не тільки в даному випадку, але, здається, узагалі буває таке явище тоді, коли цину та оливо відокремлюють одне від одного, виливаючи натрій-сульфідом; див. N. A. Tananaeff, *Zeit. für anorg. Chem.* 167 (1927), 341.

² Поки осідає осад, можна, звісно, братися обробляти осад PbS та CuS.

До фільтрату додають розчину щось із десять г оксалатної кислоти (щоб відокремити стибій від цини за Клярковим способом), розчин нагрівають до кипіння й перепускають сірководень. Іноді протягом декількох хвилин осад не з'являється; потім утворюється каламуть, і швидко починає з'являтися виразний жовтогарячий осад.

Під час осаджування розчин підтримують при температурі, близькій до кипіння. По закінченні осаджування, себто коли сірководень не спричиняє появи осаду в горішньому прозорому шарі течива,



Мал. 18. Прилад прожарювати Sb_2S_3 .

осаджування припиняють. Осад дають осісти, підтримуючи течиво нагрітим, і фільтрують через заздалегідь приготований та зважений Гучів бритваль.

Промивають гарячим п'яти- або десятивідсотковим розчином амоній-нітрату. Промивають, поки кілька краплин фільтрату не даватимуть легкого посинення з оливо-плюмбатом. Наприкінці промивають двічі гарячою водою (щоб видалити амоній-нітрат).

Вагова форма, що в вигляді її визначають стибій, є Sb_2S_3 , чорного кольору. Щоб жовтогарячий осад, що складається з Sb_2S_3 та сірки, перетворити на чорну, густішу видозміну, стибій-сульфід треба промити й вогкий осад висушити, а потім дуже нагріти при температурі 280° в атмосфері вуглекислого газу в окремому приладі (мал. 18). Для цього роблять таке.

Гучів бритваль укупі з вогким осадом становлять на річку з клаптиків фільтрівного паперу та трохи притискують доти, доки із спідньої частини бритваля папір перестане вбирати течиво.

Тоді бритваль становлять у прилад; ¹ прилад накривають і починають перепускати вуглекислий газ, поки все повітря буде витіснено. Тепер становлять запалений пальник під прилад і нагрівають, поки температура дійде $280-290^\circ$. При такій температурі

¹ Бритваль становлять на азбестове кільце, прикріплене всередині прилада.

перепускають вуглекислий газ щось із годину. Наприкінці не повинно вже відчуватися запаху перегонюваної сірчаної пари (не SO_2).

Далі нагрівання припиняють і продовжують перепускати газ, доки весь прилад охолоне.

Тоді бритваль становлять в ексікатор і за півгодини зважують. Відсотковий уміст обчислюють на підставі вагової форми.

Фільтрат від стибійІІІ-сульфіду має багато оксалатної кислоти, що в присутності її цина не випадає в осад у вигляді SnS_2 , коли пропускатися сірководень.

Для того, щоб осадити цинку в вигляді SnS_2 , треба зоксидувати всю оксалатну кислоту. Це роблять так. На конічну колбу накладають невелику лійку з короткою відрізаною трубкою. Окремо готують при нагріванні міцний розчин $KMnO_4$. У дуже нагріте течиво крізь лійку (мал. 19), спочатку якнайменшими порціями, додають розчину $KMnO_4$. Темп додавання хамелеону пристосовують до сили спінювання течива від вуглекислого газу, що вилучається. Якщо енергійно додавати, течиво шумує так, що викидає лійку й виливається геть. Розчину перманганату додають, доки припиниться виділення бульбашок газу та доки розчин забарвиться в рожевий колір, який не зникає. Намагатися знищити крупинки манган ІV-оксиду немає рації, вони бо зникнуть самі під час дальших операцій.

Оксидувавши оксалатну кислоту, лійку приймають, змивають у неї надвірні стінки та внутрішню частину трубки, споліскують стінки в конічній колбі, доводять розчин до кипіння й, не припиняючи нагрівання, перепускають у розчин струмінь сірководню.

Спочатку випадає жовтий осад, що від утвореної сірки має сіруватий відтінок.

Коли перестане випадати цина ІІ-сульфід, припиняють пускання сірководню й не остиджуючи розчину, дають йому осісти.

Крізь аналітичний фільтр зливають прозорий (або майже прозорий) розчин, переносять на фільтр осад і промивають його гарячим десятивідсотковим розчином амоній-нітрату.

Промитий осад укупи з фільтром, ще вогким, конусом догори кладуть у зважений порцеляновий бритваль, обережно нагріваючи, сушать його, потім, збільшуючи нагрівання, фільтр спалюють. Остудивши бритваль, звуглений фільтр змочують одною-двома краплями насиченого розчину амоній-нітрату (або конц. нітратною кислотою), обережно випарюють і нагрівають. Так повторюють кілька разів, поки згорить вугіль. Тоді додають краплину насиченого розчину амоній-карбонату, ¹ обережно випарюють і потім про-



Мал. 19.

¹ Сульфат, що втворюється під час оксидациі сірки, коли його обробити амоній-карбонатом, перетворюється на амоній-сульфат, який легко розкладається від прожарювання.

жарюють на великому вогні до сталої ваги. По прожарюванні втворюється вагова форма складу SnO_2 ; на підставі її роблять обчислення цини в стопі.

Оброблення осаду

Висушений осад сульфідів олова та міді відокремлюють по можливості від фільтра й кидають у склянку. Фільтр згортають у трубочку, обмотують дротинкою, спалюють та спопельовують над склянкою. Попіл кидають у склянку. Осад заливають якнайменшою кількістю конц. нітратної кислоти. Як злегка нагрівати, осад легко переходить у розчин, при чому частина сірки та невеличкі часточки вугілля з фільтра можуть залишитися не окисдованими.

Не зважаючи на них, додають міцної сульфатної кислоти щось із десяти куб. см, накривають годинниковим склом і ставлять склянку на подвійну сітку з прокладкою з порцелянового трикутника.

Як нагрівати до температури, близької до температури кипіння сульфатної кислоти, нітратна кислота вивітриється,¹ рештки сірки та вугілля остаточно окисдуються. Якщо над розчином назбируються бурі азотові оксиди, годинникове скло підносять і видувають їх ротом. Нагрівати продовжують, доки над розчином з'явиться біла важка пара сульфат-ангідриду; вона є прикмета того, що нітратну кислоту геть видалено. Тоді розчин остуджують, споліскують годинникове скло та стінки в склянки й розводять розчин приблизно до 100 куб. см. Осідає оливо-сульфат, у розчин переходить мідь-сульфат. Коли осідає оливо-сульфат, його фільтрують від холодною розчину й промивають холодною водою.² Фільтр з осадом сушать, спалюють і прожарюють у зваженому порцеляновому бритвалі. Через те, що оливо-сульфат дуже легко редукується від вугілля з фільтра, слід обробляти осад нітратною кислотою. Наприкінці додають краплину розведеної сульфатної кислоти, [випарюють і прожарюють до сталої ваги, поставивши бритваль у другий більший бритваль на азбестовому кільці. Безпосередньо прожарювати осад у бритвалі не всякому щастить, оливо-сульфат бо легко розкладається під час прожарювання, відщеплюючи SO_3 , а осад по краях робиться червоний від мані].

Найкраще фільтрувати та прожарювати осад оливо-сульфату в Ічевому бритвалі, звісно, у порцеляновій сорочці (мал. 11). Cu -йон з фільтрату від оливо-сульфату осаджують або в вигляді CuO (їдким натрієм), або в вигляді CuS (сірководнем).

Щоб осадити в вигляді CuO , потрібно багато їдкого натрію, щось із 15 г, щоб знеутралізувати вжиту сульфатну кислоту (10 куб. см заважають 18,4 г, а це відповідає $(80 \times 18,4) : 98 \cong 15$ г). Проте осаджують Cu -йон у вигляді CuO охочіше, зважаючи на ве-

¹ Нітратну кислоту слід видалити, вона бо перешкоджає осідати оливо-сульфатові, дуже збільшуючи його розчинність.

² Оливо-сульфат порівняно добре розчиняється ($I_p = 10^{-8}$), а тому промивати його треба холодною водою.

лику простіть та швидкість ходу аналізу. Щоправда, при цьому осідають і сліди заліза (та цинку, якщо його виявлено при якісній аналізі).

До гарячого розчину мідь-сульфату додають гарячого концентрованого розчину 16 г (з надлишком) їдкого натрію (у всякому разі до лужної реакції). Осад, що осідає, фільтрують, промивають гарячою водою, сушать, спалюють фільтр окремо й прожарюють з осадом у порцеляновому бритвалі. Зважаючи на те, що мідь II-оксид легко редукується, слід обробляти осад нітратною кислотою. Вагова форма — CuO .

Якщо осаджувати їдким натрієм не можна, то осаджують сірководнем. Осад, що осідає, фільтрують і промивають гарячим п'ятивідсотковим розчином амоній-нітрату.

Осад мідь II-сульфіду прожарюють так само, як і мідь II-оксид.

Доволі таки поширена думка, що ніби під час прожарювання мідь II-сульфіду втворюється мідь-сульфат, який не розкладається від прожарювання; від того збільшується відсотковий уміст міді.

Проте E. W. Dörfurt та U. Rhein у своїй праці¹ довели помилковість такої думки. Вони посилаються на те, що температура дисоціації лежить при 563° , а основний мідь-сульфат $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ розкладається при 702° . Тим то, коли дуже прожарювати, має втворитися чистий мідь II-оксид. Своєю працею згадані досліджувачі довели, що спостережене збільшення ваги пояснюється не мідь-сульфатом, який залишається (коли осаджувати CuS з розчину мідь I-хлориду та вжити мембранового фільтра, автори не знаходили в прожареному осаді сульфату), а вуглецем з фільтра. Волокна фільтра завжди залишаються при грудках осаду й під час звуглювання дають вуглець, що його пощастило авторам визначити, спалюючи в кисні.

Звідси виходить, що фільтрування та прожарювання мідь II-сульфіду краще провадити в Іучевому бритвалі (звісно, у порцеляновій сорочці).

На підставі знайдених вагових форм SnO_2 , Sb_2S_3 , PbSO_4 та CuO обчислюють кількість цини, олива та міді й показують їх проти відсинки на відсотки.

Прискорені способи аналізу бабіту

Найприродніший, що сам собою, сказати б, напрошується спосіб прискореної аналізу бабіту є той, що обробляють остружку стопу (щось із 1 г) 10 куб. см конц. нітратною кислотою, охолоджуючи якнайбільше склянку, поки стоп геть увесь розкладеться. Тоді додають щось із 100 куб. см води, кип'ятять протягом мало не п'яти хвилин і фільтрують. На фільтрі метастанатна та метастибіятна кислоти, а в фільтраті — оливо-та мідь-нітрати.

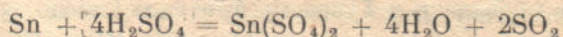
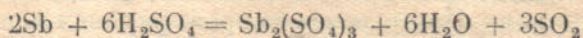
Такий спосіб начимало прискорює аналізу. Але ані цей спосіб, ані його різноманітні варіанти не дають чистого осаду метастанат-

¹ Zeit. f. anal. Ch., LXIV (1924), 380.

пої та метастибієтної кислоти: промитий осад, оброблений зайвимо натрій-сульфіду, завжди дає густий чорний осад (оливо-та мідь II-сульфідів).

Коли підсумувати все сказане про явище спряжености під час аналізу бабіту, то можна прийти до такого висновку: дуже часто цина переходить в осад укупі з PbS та Sb_2S_3 і осідає вкупі з $PbSO_4$, коли розвести розчин у сульфатній кислоті; з другого боку, мідь і оливо спряжено розчиняються вкупі з тіосолями цини та стибію й, коли руйнуються ці тіосоли (від підкислення), випадають в осад укупі з SnS_2 та Sb_2S_3 ; коли стоп обробляють нітратною кислотою, частина олива та міді переходить у розчинний стан. Усе це характеристично для вагової аналізи невизначених сполук.

Отже, тоді природне намагання опрацювати й об'ємні способи аналізу бабіту, які до того ж в їй прискорені способи. Суть усіх тих способів у тому, що стоп (остружку), розчиняють у міцній сульфатній і соляній кислотах. У розчин метали переходять у вигляді Cu^{++} , Pb^{++} , Sb^{+++} та Sn^{++++} -йонів. Йон тривалентного стибію титрують розчином перманганату. Потім, видаливши стибію і редукувавши Sn^{++++} -йон до Sn^{++} -йон, цей останній визначають йодометрією. Щождо олива та міді, то їх визначають або ваговим способом, або електролітичним, або об'ємноаналітичним (прим., мідь йодометрією), амож кольориметрією. Властиво кажучи, об'ємноаналітичним способом визначають, головню, стибію та цину, при тому в основному роблять так. Щось із 0,5 г бабіту в конічній колбі, місткістю 250 куб. см, обробляють десятьма куб. см конц. сульфатної кислоти (пит. вага 1,84) при нагріванні. Розчинивши стоп, кип'ятять хвилину із п'ять, щоб видалити сульфід-ангідрид, що втворюється під час реакції:



Додають 50 куб. см води та 25 куб. см соляної кислоти, пит. вага 1,19, і знову кип'ятять хвилину із п'ять. Додають близько 100 куб. см води; додають 10 куб. см Райнгардтової суміші (або 5 куб. см насиченого розчину манган-сульфату) і охолоджують під крантом.

Розводнюють, охолоджують та додають манган-сульфату тільки для того, щоб застерегти, по змозі, оксидацию соляної кислоти від перманганату.

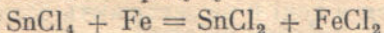
По охолодженні титрують децинормальним розчином перманганату, обчислюють відсотковий уміст стибію й одночасно уміст на грами стибію проти вжитої відсипки. Коли виявиться, що стибію менше, ніж 0,15 г, то решту додають у вигляді $Sb_2(SO_4)_3$ до відтитрованого розчину. Потім увесь розчин переливають у конічну склянку місткістю 500 куб. см, обмивши стінки склянки якнайменшою кількістю соляної кислоти 1 : 1 (тобто на один об'єм соляної кислоти, пит. вага 1,19, беруть один об'єм води).

Далі в розчин насипають щось із 2 г заліза, споршкованого (*Ferrum reductum*), і нагривають, поки залізо розчиниться.

Поки залізо розчиняється, перепускають струм вуглекислого газу. Залізо виділює в осад увесь стибій:



Чотиривалентна цина редукується до двовалентної:



Через те, що цина II-хлорид енергійно оксидується від кисню з повітря, то конче потрібно редукцію й титрування провадити в струмені вуглекислого газу.

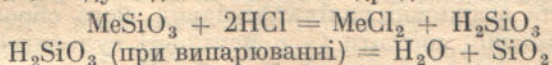
Коли геть усе залізо розчиниться, зовсім холодний розчин титрують децинормальним розчином йоду.

Доцільно титр перманганату визначати з чистого стибію, а титр йоду — з чистої цини, по можливості, при тих самих умовах, при яких титрують цину та стибій у стопі.

Оливо та мідь визначають в окремій відсіпці способом, описаним вище, коли описувано вагову аналізу бабіту. Як описаний, так і численні інші варіанти об'ємноаналітичного визначення стибію та цини не дають сталих наслідків, через те доводиться часто вдаватися до вагової аналізу бабіту.

§ 3. Аналіза силікатів

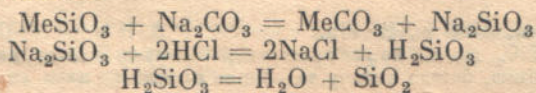
Під силікатами розуміють солі силікатної кислоти. Солі лужних металів цієї кислоти розчиняються в воді. Солі решти металів у воді не розчиняються. Алеж є чимало силікатів, що розкладаються тільки від сильних кислот. Під розкладанням розуміють таке діяння кислоти (соляної, сульфатної та нітратної) на силікати, що в наслідок його всі основи, які є в силікаті, сполучаються з сильними кислотами та дають солі, а радикал силікатної кислоти перетворюється на саму силікатну кислоту; кислота ця, як її випарювати насухо, утрачає воду й дає силікат-ангідрид за схемою:



Силікат-ангідрид дуже мало розчиняється в воді й у кислотах. Через те, що солі сильних кислот, що втворюються під час розкладання силікату, розчиняються в воді або в кислотах, то легко можна SiO_2 відокремити від розчинних солей і аналізу цих солей провадити за типом невизначених сполук, які розчиняються в воді або в кислотах.

А втім, є багато силікатів, що не розкладаються безпосередньо від кислот, але їх треба розчинити, попереду стопивши з содою. Через таке стоплення втворюється лужний силікат, що дуже легко розкладається від кислот.

Якщо під MeSiO_3 розуміти не розкладаваний від кислот силікат, то розкладання його содою, а далі кислотою можна виобразити таким рівнянням:



Крім соди (або ще краще — соди-поташу) запропоновано інші речовини розкладати силікати (стоплюванням), а саме: оливоII-оксид, оливо - карбонат, бісмут-нітрат, боракс, боратний ангідрид. Сода та поташ через те кращі розкладати силікати, що солі калію та натрію розчиняються в воді й не заважають осаджуванню катіонів, що бувають у розчині, а значить, не потребують видалення цих катіонів з розчину, тим часом оливо, бісмут, боратну кислоту доводиться з розчину видаляти, а це загаює хід аналізу.

Вище сказано, що силікатна кислота помітно розчиняється в кислотах. За Гільдебрандом,¹ кількість силікат-ангідриду, що переходить у фільтрат, хитається в межах 1—3% від цілої її кількості. Спостереження доводять, що подекуди ця кількість буває далеко більша. Через те фільтрат, видаливши з нього SiO_2 , знову випарюють насухо, щоб більшу частину силікат-ангідриду, що перейшла в фільтрат перетворити на нерозчинний силікат, а кількість, що залишилася в розчині довести до мінімуму. Отже кількісно не щастить перевести силікат-ангідрид у нерозчинний стан, завжди трохи його залишається в розчині; з розчину він може осісти (та й то не весь) укупі з алюміній- та залізоIII-гідроксидами (коли осаджують їх амоніяком). Збільшення температури сушіння (приміром, до 200°) зменшує розчинність силікат-ангідриду, але зате збільшує забруднення його від нерозчинних оксидів. Солі заліза, алюмінію (та титану) при збільшеній температурі великою мірою підпадають гідролізі ($\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$), при тім летка кислота, що втворюється під час гідролізи, виходить геть з рівноваги, а гідроксид зневоднений, що залишається частково (або основна сіль), уже важко розчиняється в кислотах. Але навіть сушіння при температурі водяного огрівника не усуває домішок до силікат-ангідриду. *Хоч при яких умовах переводити силікат-ангідрид у нерозчинний стан, усе ж таки не щастить добути його зовсім чистий.* Тим то, прожаривши та зваживши силікат-ангідрид, його обробляють надлишком флюоридної кислоти (у присутності сульфатної кислоти), при тім SiO_2 перетворюється на леткий SiF_4 . По випарюванні та прожарюванні дістаємо залишок, щось із 0,5% від цілого SiO_2 .² Таким чином, безводний силікат-ангідрид ніколи не щастить добути чистим від оксидів металів, які входять у склад силікатів, так само, як не щастить мати чистою метастанатну кислоту під час розчинення стопу в нітратній кислоті (див. аналізу бабіту).

До описаних властивостей силікат-ангідриду треба додати ще одну особливість його: силікатна кислота із стану драглистого дуже повільно переходить у безводний стан, як сухий порошок; фільтрується та промивається також дуже помалу: дворазове випарювання насухо й дворазове фільтрування та промивання забирають 12—14 годин.

¹ Химия силикатов, 1926 г., 88 стр.

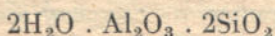
² Якісна аналіза SiO_2 , що у її не раз прогадив, а аналізуючи калієні, неодмінно показує дуже мало алюмінію, багато титану та обмаль заліза.

Цим пояснюються численні спроби прискореної аналізи силікатів; до таких спроб належать і спроби об'ємноаналітичного визначення силікат-ангідриду.¹

Як конкретний приклад нижче ми розберемо аналізу каоліну.

Аналіза каоліну

Каолін є продукт розкладу скалинцевих гірських порід. Головний складник каоліну є каолініт; склад його показує така формула:



За Зеґером, силіцій частково може заміщуватися титаном, алюмінієм, залізом, а водень лужними металами.

Окрім того, у каоліні завжди бувають домішки, зв'язані з походженням його, себто: кварц, лосняк та скалинець.

При хемічній, так званій сумарній, аналізі каолін визначають такі складники: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , $\text{K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})$, SO_3 , утрату під час прожарювання (утрата мало не націло визначається через летку конституційну воду), вологу гігроскопічну.

Готування речовини до аналізу

Для аналізу силікату взагалі, а каоліну зокрема, потрібна надзвичайно подрібнена речовина. Недосить подрібнена речовина довго розкладається при стоплюванні з содою, або коли її обробляють флюоридною кислотою; буває й так, що силікат узагалі геть зовсім не розкладається й аналізу в такому разі доводиться вважати за невдачу. Тим то, на подрібнення речовини, що її доводиться стоплювати з содою (або з содою-поташем) або оброблювати флюоридною кислотою, треба звертати якнайсерйознішу увагу.

Якщо речовина має великі грудки, її подрібнюють спочатку на дрібненькі грудки в Абіховій ступці, а потім, узявши якнайменшу пайку, розтирають на тоненький порошок в агатовій ступці. Якщо брати більші пайки, то їх узагалі не можна подрібнити належним способом в агатовій ступці. Подрібнюючи треба кожного разу брати пайку не більшу за половину горошини; старанно розтерти, насипати на годинникове скло, узяти нову пайку, знову розтерти й так робити доти, поки на годинниковому склі набереться потрібна до аналізу (з невеличким надлишком) кількість речовини. Розмішану споршковану речовину випробовують на ступінь подрібнення: невеличку пайку подрібненої речовини беруть між пальці,² указівним та середнім (біля нігтевої частини) і розтирають. Під час розтирання не повинно відчуватися окремих навіть найменших крупинок. Якщо такі крупинки відчуються, то розтирають удруге (узагалі за один раз нелегко дійти потрібного подрібнення).

¹ Див., приміром, праці Н. А. Тананаєва и А. К. Бабко, Об'ємноаналитическое определение кремнекислоты в стекле (Укр. х. ж. 1930, 87 стор.)

² Що краще на язик та між зуби.

Визначення гігроскопічної вологи

Один грам подрібненої речовини відважують в ампулі й сушать у сушильній шафі при 105—110° до сталої ваги (це забирає щось із годину часу).

Порошок має розподілитися по всьому дну рівним шаром (тим то, щоб визначати вологу, треба давати перевагу низькій ампулі, але широкій). Під час сушіння ампулю треба ставити на одному рівні з кулькою термометра. Покришку ампулі кладеться поруч на годинниковому склі (на чистій скляній платівці або фільтрувальному папері). Можна поставити кришку на відкриту ампулю боком (сторч): отвори по обидва боки покришки доволі великі для того, щоб водяна пара вивітрювалася.

Скінчивши сушити, ампулю ставлять в ексикатор, поруч — покришку (або зверху — сторч); коли ампуля вихолоне¹ її щільно накривають покришкою і зважують. Різниця в вазі порошку до сушіння та по сушінні (до сталої ваги) показує гігроскопічну вологу; її показують на відсотки від цілої відсипки.

Якщо каолін вогкий, то, щоб визначити вологу, його розрізують на маленькі (до 1 міліметра) куснички, зважують в ампулі 1 грам і сушать до сталої ваги.²

При масовій аналізі, щоб уникнути багаторазових зважувань, визначають час, що протягом його найвогкіший з даної серії взірць набирає сталої ваги. Протягом цього часу сушать і решту взірців, не вдаючись до повторного зважування, щоб визначити сталу вагу.

Утрати під час прожарювання

Відсипку спорошкованого каоліну, щось із 1 грам, попереду зважують у плятиновому бритвалі прожарюють спочатку обережно (хвилин із 10-15), потім на великому вогні до сталої ваги, цього доходять часом за 1 годину.

При тім вивітрюється вся хемічно зв'язана вода:



Поза тим, під час прожарювання згоряють органічні речовини, що їх трохи буває в каоліні.

Різниця в вазі порошку до та по прожарюванні показує втрату від прожарювання; утрату цю показують на відсотки проти висушеної відсипки.

Якщо це велика зважена ампуля, то, поставивши в неї плятиновий бритваль з відсіркою, визначають гігроскопічну вологу, а вийнявши з ампулі, бритваль прожарюють і визначають утрату від прожарювання.

¹ Якщо ще нагріту ампулю накрити покришкою, то під час охолодження всередині ампулі тиск меншає, і покришка часто (але далеко не завжди) щільно приєднується й буває, що її не можна зняти. Ампуля тоді забирає багато часу на те, щоб зняти з неї покришку, або навіть вона зовсім пропадає.

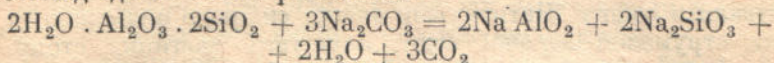
² По деяких заводських лабораторіях вогкий каолін розрізують на куснички до півсантиметра завбільшки, відважують 10 г і сушать протягом одної години, уважаючи, що так можна дійти сталої ваги. Таке визначення викликало справедливі рекламні від споживачів каоліну.

Отже для двох визначень використовують одну й ту саму відсіпку.

Визначення SiO_2

Визначення силікат-ангідриду провадять, заздалегідь розклавши каолін з содою або ще краще мішаниною соди з поташем, така бо мішанина легше топиться, ніж сама сода, а тому й розкладання відбувається легше.

Розклад іде за таким рівнянням:



Коли обробляти стоп соляною кислотою, лужний силікат та натрій-алюмінат легко розкладаються, при тім алюміній переходить у розчин як алюміній-хлорид, а силікатна кислота, випарен а насухо переходить у силікат-ангідрид. У розчинний стан переходять і домішки — залізо, кальцій, магnezій та титан.

На діль топлення провадять так.

Призначену для розкладу мішанину соди та поташу насамперед зневоднюють, порошок увесь добре розтирають у порцеляновій ступці, беручи 6 частин розтертого порошку на 1 частину каоліну.

Якщо сумішки соди та поташу заздалегідь не зневоднити, то зневоднення та зв'язане з ним грудкування відбувається під час розкладання каоліну. Утворені грудки захоплюють частину каоліну (і взагалі силікат), і розкладання націло не відбувається. У платиновому бритвалі відважують 1 г каоліну, досипають до нього, щось із 5 (з одважених 6) грамів зневодненої та спорошкованої сумішки поташу із содою, добре розмішують платиновою дротинкою або чистою скляною паличкою. Паличку (або платинову дротинку) «споліскують» шостою частиною порошку (поташу з содою), насипають порошок у бритваль і накривають зверху суміш каоліну з поташем-содою.

Тоді бритваль обережно постукують дном об стіл, щоб уміст його трохи збився, становлять його на трикутник так, щоб $\frac{2}{3}$ бритваля були нижчі від трикутника й нагрівають на полум'ї пальника, пильнуючи за вмістом. Деякі силікати розкладаються так легко, що розтоплена на дні бритваля маса швидко підноситься вгору до рівня трикутника й тут застигає як поясок; поясок цей потім важко буває відокремити від бритваля.

Тим то, коли помітять поверх суміші щілини, що крізь них може підвестися розтоплена маса, пальник приймають з-під дна бритваля й починають нагрівати бритваль збоку. Розтоплена з боків маса опускається наслід, і топлення йде рівномірніше.

Коли перестануть виходити бульбашки вуглекислого газу й суміш почне топиться спокійно, тоді бритваль накривають покришкою, дуже нагрівають (на лютувальній лямпі) ще з чверть години: розкладання каоліну потребує високої температури.

По розкладі каоліну покришку знімають, беруть щипцями (якщо на них немає платинових наконечників) за ту частину стінки брит-

валя, яка не розпечена до червоного жару (інакше бо кінчики щипців злутуються з бритвалем) і швидко занурюють (на $\frac{2}{3}$) бритваль у холодну дистильовану воду. Через швидке охолодження стоп відстає від стінки бритваля, а тому його легко можна виїняти з бритваля. Потім беруть порцелянову чашку, перекидають над нею бритваль і натискують на нього великим та вказівним пальцями правої й лівої руки в чотирьох діаметрально протилежних точках. По черзі й *легко* натискуючи на бритваль у різних місцях, змушують стоп трохи відійти від стінки бритваля так, що він випадає геть з бритваля в чашку. Натиснувши злегка скляною паличкою та подіявши струменем гарячої води, змушують частинки стопу, що щільно пристали до бритваля, відійти від стінок його. Потім у бритваль наливають гарячої розводненої соляної кислоти й накривають його покриткою.

Стоп у порцеляновій чашці заливають гарячою водою й дегерують на водяному огрівнику, час від часу розминаючи скляною паличкою. За чверть години, накривши чашку годинниковим склом, до стопу, укритого водою, невеличкими пайками додають міцної соляної кислоти; при тім дбають, щоб не було втрат у наслідок бурхливого виділювання вуглекислого газу.

Для того доцільно доливати соляну кислоту скляною трубочкою, з відтягненим у капіляр кінчиком через носик порцелянної чашки, не підносячи (або ледве піднявши) годинникове скло. Соляну кислоту додають до тих пір, поки перестане виділюватися вуглекислий газ навіть тоді, коли розмішувати пластівці силікатангідриду (на це потрібно 12—15 куб. см кислоти). Коли стоп геть увесь розкладеться, чашку ставлять на водяний огрівник; зливають у чашку вміст бритваля; змивши добренько водою, приймають годинникове скло; паличку залишають у чашці, бо нею часто доводиться розмішувати розчин. Саме наприкінці випарювання втворюється плівка, що перешкоджає дальшому випарюванню. Через те плівку цю роздушують паличкою. Наприкінці випарювання втворюються грудки драглистої силікатної кислоти. Грудки ці весь час роздушують паличкою. Коли грудки висохнуть настільки, що їх уже важко роздушувати паличкою й вони вже не пристають до неї, їх роздушують агатовим або порцеляновим (без щілин та заглибин) товкачиком, поки висохла маса перетвориться на дрібний порошок. Товкачик до кінця операції не виймають з чашки.

Коли сухий залишок, що робиться ясножовтим, перетвориться на тонкий порошок, з товкачика знімають прилиплі частки соляною кислотою, направляючи її на товкачик краплинами із скляної трубочки. Коли весь товкачик вимито, доливають до сухого залишку стільки кислоти, щоб він був вогкий, при тім ясножовтий, мало не безколірний, порошок робиться жовтогарячим.¹ Потім накривають годинниковим склом і залишають чашку стояти при звичайній тем-

¹ Залізо III-хлорид у присутності надлишку міцної гарячої соляної кислоти набуває інтенсивного жовтогарячого кольору.

пературі мало не на півгодини. За цей час оксиди та основні солі частково переходять у хлориди.

За півгодини в чашку наливають 50 - 70 куб. см гарячої води, становлять на водяний огрівник та добре розмішують. Накривають годинниковим склом і чекають, поки осяде силікатна кислота.

Потім крізь аналітичний фільтр фільтрують у склянку (150 куб. см) прозоре течиво, залишок промивають попереду в чашці, а потім на фільтрі гарячою розводненою соляною кислотою (1 : 10). Промивати кислотою конче потрібно, інакше бо алюміній - та залізоIII-гідроксиди, що втворюються від гарячої води в наслідок гідролізи залишаються вкупі з силікат-ангідридом.

Коли осад промити 5-6 разів соляною кислотою, беруться промивати його гарячою водою, поки зникне реакція на хлор.

Лійку з фільтром становлять у сушильну шафу, а розчин із склянки зливають у ту саму порцелянову чашку (звісно, споліснучи стінки склянки водою) і знову випарюють на водяному огрівнику. Отаким, списаним вище, способом сухий залишок перетворюють на тонкий порошок і залишають на водяному огрівнику мало не на цілу годину. Тоді сухий порошок змочують міцною соляною кислотою й чекають 15 хвилин.¹ Потім додають близько 50 куб. см гарячої води, становлять на водяний огрівник і добре таки розмішують паличкою.

Фільтрують крізь маленький фільтр у мірчу колбу, місткістю 250 куб. см.* Коли весь силікат-ангідрид перенесено з чашки на фільтр, фільтр промивають гарячою підкисленою соляною кислотою водою, поки на фільтрі зникне жовте забарвлення залізоIII-хлориду.

По тому промивають гарячою водою, поки зникне в мийній воді реакція на хлор. Фільтрат у колбі часто дає опалесценцію. За Лешательє, це пояснюється тим, що крізь фільтр проходить найтонші частки силікат-ангідриду. Є деякі підстави зробити й інше припущення, а саме: у фільтрат проходить титанII-оксид.

Маленький фільтр з осадом кладуть на платиновий бритваль, на бритваль містять, загорнувши отвір конусом догори, великий фільтр з головною масою силікат-ангідриду. Спочатку нагрівають бритваль обережно, поки звуглиться та перетвориться на попіл фільтр, потім з силою прожарюють на лютувальній лямпі не менш, як з півгодини, в усякому разі до сталої ваги.

Як сказано вище, прожарений залишок SiO_2 ніколи не буває чистий: до нього завжди домішано трохи алюміній-, титанII- та залізоIII-оксидів. Щоб визначити кількість чистого силікат-ангідриду, залишок змочують одним-двома куб. см води, додають два куб. см 40% флюоридної кислоти й випарюють насухо на водя-

¹ Довгість чекання збільшує розчинність силікатної кислоти.

* Фільтрат доводять до розмірно великого та точно фіксованого об'єму, щоб скористати одну відсілку для низки визначень. Це має особливо велику вагу, зважаючи на те, що способи відокремлювати силікат-ангідрид від решти складників силікату бувають задовгі.

ному огрівнику. Потім додають ще два куб. см флюоридної кислоти та дві краплини міцної сульфатної кислоти й знову випарюють, поки вийде весь надлишок флюоридної кислоти (зникає характеристичний кислотний запах). Решту сульфатної кислоти видаляють, спочатку обережно потім дужче нагріваючи на полум'ї (на лютувальному столі). Зваживши прожарений залишок, віднімають вагу його від ваги знечищеного силікат-ангідриду. Рівниця в вазі покаже вагу чистого прожареного силікат-ангідриду, SiO_2 ; його показують на відсотки проти цілої відсипки.

Прожарений залишок оксидів алюмінію, титану та тривалентного заліза, що залишилися в платиновому бритвалі, стоплюють з уятеро більшою кількістю (на око) соди-поташу; стоп розкладають соляною кислотою й переливають усе (не забувши споліснити стінки бритваля водою) у колбу, уміст колби доводять до риски водою, добре закорковують і перемішують.

Отак одержують 250 куб. см течива й у ньому визначають алюміній, залізо, титан, кальцій, магnezій та сульфат-йон.

Деякі аналітики вважають за зайве визначати домішки при SiO_2 , указуючи на те, що кількість домішок скомпенсовано кількістю силікат-ангідриду, що переходить у фільтрат, а там він осідає (хоч і не весь) укупі з алюміній-, залізоIII- та титан-гідрооксидами.

На це можна пристати, коли залізо та титан визначати в окремій відсипці (кольориметрійно) але втрата алюмінію, якщо старанно вести роботу, може при тому доходити 0,1—0,2%.

Визначення Al_2O_3 , Fe_2O_3 та TiO_2

З колби беруть 50 куб. см розчину в склянку, випарюють на подвійній сітці з прокладкою з трикутника до об'єму 5-10 куб. см, додають концентрованого амоніяку невеличкий надлишок, старанно перемішують і потім розводять гарячою водою до 50 куб. см. Осідають алюміній, залізоIII- та титан-гідроксиди. Осадивши, нагрівають на сітці, а більш того кип'ятити розчин з осадом не потрібно. Можна, щоб течиво не охололо, поставити склянку на водяний огрівник. Осад має осісти за 5 хвилин. Готують лійку з аналітичним фільтром, прогрівають лійку (наливаючи на фільтр) гарячою водою та швидко фільтрують. Промивають гарячим двовідсотковим розчином амоній-нітрату, поки припиниться реакція на хлор. Що швидше фільтровано та промивано осад алюміній-, залізоIII- та титан-гідроксидів (як й узагалі всякий аморфний осад), то краще. По промиванні вогкий ще осад укупі з фільтром звуглюють та спалюють на попіл фільтр, а потім сильно прожарюють (на лютувальній лямпі) до сталої ваги. Цілий осад є вага Al_2O_3 , Fe_2O_3 і TiO_2 . Щоб визначити вагу Al_2O_3 , треба окремо визначити вагу Fe_2O_3 і TiO_2 ; це роблять так.

Відважують на технічних терезах 15 г ідкого натрію й розчиняють у склянці, місткістю 100—150 куб. см, у якнайменшій кількості води та доливають з колби (шпетою) 50 куб. см розчину. Кислий розчин зараз же знеутралізовується, алюміній переходить

у розчин, а титан та залізо III-гідроксиди осідають. Осад фільтрують та двічі промивають гарячою водою. Щоправда, осад дуже знечищений від алюміній-гідроксиду (та ідкого лугу). Щоб очистити його, роблять таке. Фільтр з осадом становлять над чистою склянкою (місткістю 100 куб. см), де розчинено близько п'яти г ідкого натрію. Тоді на фільтр з осадом крапають з капілярної трубочки гарячою розводненою (1 : 1) соляною кислотою. Осад розчиняється, розчин стікає в склянку, і там знову осідають залізо III- та титан-гідроксиди, а домішка алюмінію переходить у розчин. Фільтр кілька разів промивають гарячою водою, й крізь нього ж фільтрують осілі залізо III- та титан-гідроксиди. Осад цих гідроксидів можна вважати практично за чистий від алюмінію, але він знечищений ще лугом. Тим то осад на фільтрі ще раз розчиняють у гарячій розведеній (1 : 1) соляній кислоті, при тім розчин має стікати в склянку, а на дні склянки має бути щось із два куб. см міцного амоніяку. Коли осад розчиниться, фільтр добре промивають гарячою водою. У склянці осідають зовсім чисті залізо III- та титан-гідроксиди (тільки в тому разі, коли амоніак був вільний від силікат-ангідриду). Гідроксиди фільтрують крізь той самий фільтр, остаточно промивають гарячою водою й ще вогні прожарюють у порцеляновому бритвалі. Зважують осад Fe_2O_3 і TiO_2 .

Віднявши добуту вагу від ваги першого осаду, мають вагу Al_2O_3 . Через те, що на визначення Al_2O_3 вжито п'яту частину відсіпки, то вагу Al_2O_3 помножують на п'ять і позначають його на відсотки проти відсіпки.

Хоч такий спосіб визначати Al_2O_3 і можна вважати за точний, але він неощадний, потребує бо великих витрат ідкого натрію. Щождо хронометражу, то він, не зважаючи на велику кількість осаджувань та розчинень, невеликий. Швидше вдасться об'ємноаналітичний спосіб за Ціммерманом-Райнгардтом; про цей спосіб див. у підручнику об'ємної аналізи.

Останніми часами поширюється кольориметрійний спосіб визначати залізо та титан; про це сказано нижче.

[Визначення] CaO

Фільтрат (з мийною водою), що втворився по відокремлюванні алюміній-, залізо III- та титан-гідроксидів, випарюють на подвійній сітці з прокладкою з трикутника до 50 куб. см, додають соляної кислоти до виразно кислої реакції. Через те, що в багатьох силікатах, зокрема в каоліні, буває дуже мало кальцію, а в розчині буває доволі таки багато амоній-хлориду, то, щоб осадити кальцій-йон уживають велику зайвину оксалатної кислоти, а саме — мало не 1 г, розчиняють її в невеликій кількості води при нагріванні й виливають у розчин з Ca -йonom. Додають кілька краплин метилоранжу, а потім додають ще міцного амоніяку. Якщо від перших краплин амоніяку, осад через невелику кількість у розчині Ca -йону, не з'являється, то амоніяку додають швидко, поки червоне забар-

влення перейде в жовте. Якщо й тоді не з'явиться виразної каламуті, то, щоб зовсім відокремити осад, склянку з розчином залишають на ніч.

А якщо від першої краплини з'явиться помітна каламуть, то амоніаком осаджують повільно, краплинами, енергійно мішаючи склянкою паличкою. Через те, що в розчині є чимало амонійної соли, кальцій-оксалат сідає повільно з розчину, годин за шість. Довге та енергійне мішання розчину, зв'язане із змулюванням осаду, дає можливість скоротити час осаджування до 2 годин (якщо кальцію багато).

Якщо сподіваються на велику кількість магнезії, а добутий осад доволі таки величенький, то його розчиняють у соляній кислоті та знову осаджують амоніаком, як це зазначено при опису аналізу вапняку.

Утворений осад фільтрують крізь аналітичний фільтр, промивають холодним одновідсотковим розчином амоній-оксалату, поки вийде хлор-йон, і мокрий ще осад спалюють у платиновому бритаї. Знайдену вагу прожареного осаду СаО помножують на п'ять і позначають на відсотки від цілої відсипки.

Визначення MgO.

Фільтрат від кальцій-оксалату випарюють до 50 куб. см. Магnezій-йон осаджують у вигляді $MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$. Завелика кількість амонійних солей, що збільшують розчинність осаду, гальмує кількісне осаджування магnezій-йону протягом короткого часу та без великої зайвни осаджувача (у вигляді фосфату).

Тим то для осадження беруть щось із один грам $NaAmHPO_4 \cdot 4H_2O$ або 1,7 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, розчиняють у невеликій кількості води й додають до розчину. Якщо по розмішуванні не з'являється осад або з'являється він у вигляді невеличкої каламуті, додають десятивідсоткового амоніяку, близько $\frac{1}{3}$ від цілого об'єму, і про присутність магnezій-йону довідуються тільки за 12 годин.

А якщо після доданого фосфату з'являється велика каламуть, то її розчиняють у соляній кислоті, а потім помалу осаджують амоніаком, як це докладно зазначено в параграфі про визначення фосфатів. Осаджують при температурі 40-45°.

По осадженні додають $\frac{1}{3}$ об'єму десятивідсоткового амоніяку й залишають осідати протягом 6 годин.

Осад промивають розчином (1 : 4) амоніяку, поки припиниться реакція на хлор-йон. Осад спалюють, узявши на увагу все, що сказано при опису визначення фосфатів.

Вагова форма — $Mg_2P_2O_7$; на підставі її обчислюють вагу MgO, вагу цю помножують на п'ять і обчислюють на відсотки проти відсипки.

Якщо вміст кальцію та магnezії в каліні (та й узагалі в силікаті) невеликий і хочуть мати помітнішу кількість їх в осаді, то беруть на аналізу 100 або навіть 150 куб. см розчину й у ньому

визначають кальцій з магнізієм (видаливши попереду залізо III-, титан-та алюміній-гідроксида, що залишаються невизначені).

А в фільтраті, визначивши алюміній, залізо та титан, осаджують сульфат-йон.

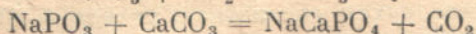
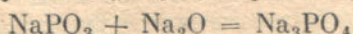
Визначення SO_3

SO_3 визначають або в фільтраті, визначивши алюміній - залізо III- та титан-гідроксида, або ж (якщо в цьому фільтраті визначають кальцій та магнізій) беруть нову пайку 50 куб. см (або 100 куб. см). У цьому разі спочатку видаляють, осаджуючи амоніаком, алюміній, залізо та титан. В обох випадках амоніаковий фільтрат підкислюють до легкої кислій реакції, додають ще щось із 0,5 куб. см міцної соляної кислоти, нагрівають розчин, поки почне кипіти й додають до нього гарячого розчину одного грама барій-хлориду. У каоліні сульфату буває дуже мало, а тому про остаточне осадження можна дізнатися тільки за 12 годин.

Осад $BaSO_4$ фільтрують на холоді й промивають холодною водою. Спадюють мокрий і прожарюють у похило поставленому платиновому бритвалі. Одержану вагу $BaSO_4$ перераховують на SO_3 , помножують на п'ять (якщо вжито 50 куб. см) або на 2,5 (якщо вжито 100 куб. см). Знайдену кількість SO_3 обчислюють на відсотки від цілої відсіпки.

Визначення SiO_2 з різниці¹

Суть методи в тому, що, випиваючи флюоридною кислотою на силікат, силіцій відокремлюють у вигляді SiF_4 . Флюориди, що залишаються, оксалатною метою переводять в оксиди й карбонати. Залишок стоплюють з відваженою кількістю натрій-метафосфату, при тім утворюються фосфати.



Охолодивши стоп зважують. Віднімають вагу бритваля та Na_3PO_4 . Одержана вага залишку менша проти відсіпки. Різниця покаже кількість видаленої, як SiF_4 , силікатної кислоти. Визначаючи різницю на відсотки, можемо визначити SiO_2 на відсотки, роблячи всі маніпуляції в одному бритвалі, не вдаючись до осаджування, фільтрування тощо.

Натрій-метафосфат можна приготувати з чистого препарату натрій-амоній-гідрфосфату ($NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$).

Сіль силують у платинову чашку (або бритваль, це не так вигідно) і на невеличкому вогні нагрівають. При тому сіль надимаючись топиться й розкладається за рівнянням:



Коли з розтопленої соли бульбашки газу починають вилучатися швидко, бритваль розжарюють на гарячому вугіллі, поки зовсім

¹ N. A. Tananaeff und F. I. Pertschik. Ze't f. anal. Chem., 88 (1932), 348.

припинитися вилучення бульбашек газу. Потім розтоплену масу виливають на грубе скло або на будь-яку чисту відполіровану металічну поверхню.

Коли маса охолоне, її ламають на невеличкі кусники, збирають кусники в банку (або ампулу) з притертою затичкою й переходять в ексикатор над кальцій-хлоридом.

Готувати натрій-метафосфат з нечистих препаратів натрій-амоній - гідрофосфату або з нечистої фосфатної кислоти та ідного натрію (певною кількістю) не можна, бо від стоплювання добутих таким чином препаратів бритваль легко топиться.

Хід визначення SiO_2 на підставі згаданого буде такий. Один грам відсишки надрібно розмеленого заздалегідь силікату в платиновому бритвалі змочують трохи водою, а потім обробляють п'ятьма куб. см флюоридної кислоти. Бритваль становлять на водяний огрівник і, щоб силікат швидше розклався, уміст бритваля часто перемішують платиновим шпадлем.

Якщо від п'яти куб. см флюоридної кислоти силікат не розклався, а про це довідуються, водячи по дну бритваля платиновим шпадлем, то треба ще раз додати близько п'яти куб. см флюоридної кислоти. Десяти куб. см майже завжди досить буває, щоб розкласти один г силікату.

Уміст бритваля випарюють насухо на водяному огрівнику.

Усіх металів, що залишилися в бритвалі не можна визначити в вигляді флюоридів, флюориди бо мають несталій склад. Досягти сталої ваги їх дуже важко через те, що при не дуже високій температурі флюориди деяких металів починають вивітрюватися. Тому металі треба перетворити на стійкіші сполуки, приміром, на оксиди, видаливши флюор-йон. Щоб видалити флюор-йон, у бритваль додають спорашковану кристалічної оксалатної кислоти (3-4 г). Усе це перемішують шпадлем (або зовсім чистою склянною сухою паличкою), шпадель змивають сухою оксалатною кислотою. Потім бритваль накривають покришкою й становлять у сушильну шафу, нагріваючи спочатку при $120-130^\circ$, а далі температуру підносять до $190-200^\circ$.

При такій температурі вся оксалатна кислота вивітрюється. Оксалатну кислоту доцільно додавати два рази по два г. Коли видаляють оксалатну кислоту в сушильній шафі, покришка із спідньої (часом навіть і з верхньої) сторони вкривається червоними голчастими кристалами, які при дальшому нагріванні зникають.

Під час оброблювання оксалатною кислотою флюор-йон вивітрюється в вигляді HF , а металі втворюють оксалати. Видаливши оксалатну кислоту, прожарювати бритваль, щоб перевести оксалати в оксиди, недоцільно, при тому бо може втворитися вугіль, якого пізніш важко позбутися. Краще перетворювати оксалати на сксиди в присутності натрій-метафосфату.

Точну відсишку (2-3 г) натрій-метафосфату накладають у бритваль, становлять його на малий вогонь Бартелевого пальника й регулюють так, щоб метафосфат розтоплювався не відразу, а повільно.

При таких умовах вуглець II-оксид та вуглець IV-оксид вилучуються не дуже бурхливо, розбризування не буває, і вугілля не втворюється.

Пізніш (коли перестануть виходити бульбашки газу) бритваль прожарюють на великому вогні до сталої ваги. У бритвалі дістають прозору склувату масу; вага її складається з ваги суми всіх оксидів та ваги вжитої відсіпки.

Від одержаної ваги віднімають вагу вжитого натрій-метафосфату й мають вагу всіх оксидів, окрім SiO_2 , а з різниці від відсіпки, узятої на аналізі, дістають вагу видаленої силікатної кислоти та втрату силікатів під час прожарювання, якщо така втрата була. Кількість видаленої силікатної кислоти тоді легко обчислити на відсотки.

По закінченні аналізи стоп з бритваля видалають прокип'ятивши бритваль у воді або в розводненій соляній кислоті. Розчиняється стоп помалу, часом доводиться виколупувати з бритваля рештки стопу скляною паличкою.

Треба зауважити, що описану методу за даних умов не можна застосовувати до тих силікатів, що в них уміст алюміній-оксиду перебільшує 15%.

Отже описану методу покищо ще не можна застосовувати до каоліну.

Приклад на обчислення:

Відсіпка силікату дорівнює 1,000 г.

Виявилось, що втрата під час прожарювання дорівнює 0,64%.

Відсіпка натрій-метафосфату дорівнює 2,1244 г.

Конечна відсіпка (укупі з метафосфатом) дорівнює 2,3689 г.

Від остаточної загальної ваги віднімаємо вагу NaPO_3 , себто 2,1244 г, маємо вагу всіх оксидів, окрім SiO_2 , 2,3689 г—2,1444 г = 0,2445 г.

Якщо вагу всієї решти оксидів відняти від ваги відсіпки, то, очевидно, матимемо вагу SiO_2 та втрату при прожарюванні: 1,005 г—0,2445 г = 0,7560 г, це на відсотки від ужитої відсіпки дасть 75,56%.

Віднімаючи відсоток утрати при прожарюванні, матимемо відсоток SiO_2 : 75,56—0,64 = 74,92%.

Якщо вміст алюміній-оксиду в силікаті не перебільшує 15%, то різниця в наслідках проти визначення ваговою методою хитається від 0,7 до 0,22%, при 19% алюміній-оксиду різниця доходить до 0,55—0,95%.

При визначенні SiO_2 у глинах, в яких є 25% алюміній-оксиду, різниця доходить до 1,15 і 1,40%.

Дистиляційна метода визначати вогкість¹

Суть дистиляційної методи визначати вогкість ось у чому. Відсіпку досліджуваної речовини кладуть у дистиляційну колбу, туди ж наливають течива, що не змішується з водою та хемічно не реагує

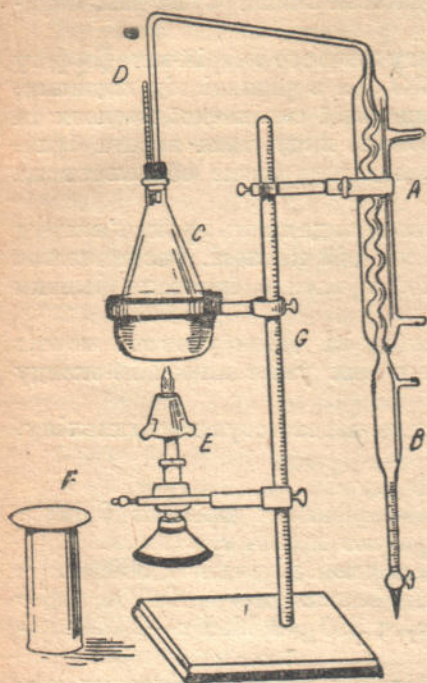
¹ Н. А. Тананаев и В. Литошенко.

з досліджуваною речовиною. Таким течивом можуть бути—шпиги-нар, гас, толуол, ксилол тощо. Із згаданих течив ксилол є найкращий. Потім провадять дистиляцію; у наслідок дистиляції вода, що є в досліджуваній речовині, переганяється вкупі з паром робітного течива. По конденсації пари в холоднику дистилят збирають у мірний посуд (бюрету), там вода, що має більшу питому вагу, сідає на споді, а перегане робітне течиво стоїть над шаром води. З відсіпки речовини та з кількості переганної води в бюреті обчислюють вогкість досліджуваної речовини.

Для визначення ладнають прилад (мал. 20), що складається з Ерленмаєрової колби (місткістю 250—300 куб. см); холодника з зігзагватим форштосом (це на чимало зменшує довжину холодника) та з бюрети. Бюрета вгорі розширена, це кінце потрібно, коли переганяють великий об'єм (води та робітного течива).

Поруч із сполучною трубкою від колби до холодника прикріплюють у корку термометр на 150° так, щоб кулька термометра припала на паровий простір колби. Переганяючи колбу становлять на пісковий ogrivnik (краще на електричний ogrivnik), щоб уникнути швидкого піднесення температури та можливого вибуху, а це надто небезпечно, коли працюють з палим течивом.

Поруч із сполучною трубкою від колби до холодника прикріплюють у корку термометр на 150° так, щоб кулька термометра припала на паровий простір колби. Переганяючи колбу становлять на пісковий ogrivnik (краще на електричний ogrivnik), щоб уникнути швидкого піднесення температури та можливого вибуху, а це надто небезпечно, коли працюють з палим течивом.



Мал. 20. Прилад визначати вологу в каолинах і глинах за дистиляційною метою.

[A—холодник; B—бюрета; C—колба;
L—термометр; E—Бунзенів паливник;
F—термостат; G—штатив.

Перед спробою весь посуд старанно вимивають міцною сульфатною кислотою, але пізніш (споліснувши водою) теплим спиртовим розчином лугу. Кінець-кінцем колбу добре споліскують водою й сушать.

Відсіпку каоліну чи глини відважують просто в сухій колбі, наливають ксилолу, сполучають колбу з холодником, підставляють під холодник бюрету й зараз же починають переганяти.

Спочатку температура підноситься швидко, приміром, до 90—95°, потім спинається й стоїть на одному рівні, поки вся вода переганиться. Температура кипіння суміші лежить нижче точки кипіння обох течив. Потім температура швидко підноситься й стоїть на точці кипіння робітного течива, при роботі з ксилолом при температурі 137—138°. Але навіть при 138° виходять краплинки води, помітні в бюреті.

Через те про кінець перегону не можна дізнатися з усталеної температури, у даному випадку з температури кипіння ксилолу, а правдивіше за кінець перегону вважати кількість перегнаного з колби течива ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{5}$ об'єму). Якщо перегнати такий об'єм, води в колбі вже не залишається. Перегнане течиво в бюреті звичайно буває каламутне (від змішування ксилолу з водою).

Досвід довів, що це буває тільки із свіжопереганим ксилолом. При дальшому переганянні ксилол з водою не змішується. Через те для перегону слід уживати не свіжого ксилолу, а такого, який був уже в роботі, і тоді поправку на об'єм води, що її вбирає ксилол, робити не потрібно.

Прочитуючи кількість переганої води на бюреті, треба вводити в бюрету до нульової поділки воду й 0,5 куб. см ксилолу, у присутності бо ксилолу меніск води має інший рівень, а це потребує поправки.

Вирішне значення при описуваній методи має чистота апаратури, а надто бюрети. Якщо під час переганяння краплини води пристають до бюрети, то це є вже прикмета того, що бюрета забруднена, спробу треба вважати за невдачу, матимемо бо помилку.

Метода щодо швидкості та точності цілком придатна й на каолінових виробнях. Апаратура доволі простенька, дешева, устаткування нескладисте, можна його переносити на перше-ліпше місце в виробні. Визначення може провадити який завгодно робітник. Обчислення доволі простенькі.

Приклад

У сухій колбі взято відсипку 28,0176 г на аналітичних терезах, на відсипку наліято приблизно 150 куб. см * ксилолу, який був у роботі. У чисту бюрету наливають до нульової поділки води та 0,5 куб. см ксилолу. Колбу становлять на пісковий ogrivnik, сполучають з холодильником, вправляють термометр і підставляють під пісковий ogrivnik пальник. За 5-7 хвилин температуру доводять до кипіння. Переганяння триває 10-12 хвилин. За дві-три хвилини течиво встається і тоді прочитують покази бюрети та вимірюють температуру течива. Відсипки більші понад 20-30 г не слід брати, тоді бо під час кипіння течива бувають дуже поштовхи.

Обчислення :

Відсипка — 28,0176 г.

Об'єм переганої води 1,22 куб. см; температура її 16°.

1 куб. см при 15° важить 0,9983 г.

1,22 куб. см при 15° важать 1,2179 г.

$$\text{Відсоток, } C_{H_2O} = \frac{1,2179 \times 100}{28,0176} = 4,35\%$$

Ваговий спосіб визначати вогкість дав 4,42%.

* На відсипку 20-30 г треба брати ксилолу 150 куб. см.

При температурах близьких, до 15° , надто коли вогкості багато, можна не перераховувати об'єма на вагу.

Кольориметрія

Кольориметрія має завдання визначати відсотковий уміст досліджуваної речовини (невідомої концентрації) через порівняння її забарвлення, що його спричинює додавання будь-якого реактиву, із забарвленням, спричиненим тим самим реактивом тої самої речовини відомої концентрації. Речовину, що концентрація її нам невідома й що з забарвленням її порівнюють забарвлення досліджуваної речовини, заведено називати стандартною. Можливість визначати через порівняння забарвлень ґрунтується на тому факті, що між концентрацією барвного розчину речовини й інтенсивністю забарвлення розчину є певна залежність. Якщо при одному й тому самому шарі (вишина стовпа) забарвленого течива інтенсивність забарвлення зменшується вдвоє, то це значить, що концентрація його зменшилася вдвоє; якщо, не м'яняючи концентрації, ми збільшимо вдвоє стовп течива, то інтенсивність забарвлення більшає також удвоє. Значить, щодо одної тої самої забарвленої речовини між інтенсивністю забарвлення, з'явного з одного боку, та концентрацією барвного розчину речовини, а також вишиною стовпа розчину, з другого боку, є проста пропорціональність. Але пропорціональність стає іншою, скоро ми схочемо зформулювати залежність між концентрацією й вишиною стовпа розчинів, однаково забарвлених. Якщо два забарвлених розчини мають однакову інтенсивність забарвлення при однаковій вишині стовпа, то ми робимо висновок, що концентрація барвного розчину речовини в них однакова. А якщо при однаковій величині стовпа в розчині № 1 забарвлення слабше проти забарвлення розчину № 2, то, щоб порівняти забарвлення розчину № 1 з забарвленням розчину № 2, стовп розчину № 1 треба збільшити (інтенсивність бо забарвлення пропорціональна вишині стовпа). Якщо виявилось, що розчин № 1 має таку саму інтенсивність, як і розчин № 2 при вдвоє більшій вишині стовпа, то, звісно, концентрація барвної речовини в ньому вдвоє менша, ніж у розчині № 2. Якщо, навпаки, розчин № 2 має однакову інтенсивність забарвлення при вишині стовпа втрьох меншій проти стовпа розчину № 1, то робимо висновок, що концентрація розчину № 2 втрьох більша проти концентрації розчину № 1. Ці відношення формулює Беєрів закон: *концентрації двох однаково забарвлених розчинів обернено пропорціональні вишині їхніх стовпів.*

Тут припущено, що барвна речовина в обох розчинах одна й та сама (не однакова тільки концентрація їх), а значить, однаковий і їх колір. Беєрів закон можна формулювати й інакше: добуток концентрації забарвленого розчину на вишину стовпа є величина стала. Якщо означимо концентрацію розчину № 1 літерою C_1 , а вишину стовпа літерою h_1 , концентрацію розчину № 2 літерою C_2 і вишину стовпа — h_2 , то матимемо:

$$C_1 h_1 = C_2 \cdot h_2.$$

Припустімо, що розчин № 2 — стандартний, себто його концентрація (C_2) відома; висину h_1 та h_2 ми завжди можемо виміряти, тобто вони також відомі. Звідси відому нам концентрацію (C_1) розчину № 1 можна визначити з рівняння:

$$C_1 = C_2 \cdot h_2/h_1$$

Але Беєрів закон застосовується до кольориметрійних досліджень тільки тоді, коли обидва розчини практично виготовано при однакових умовах і, передусім, температурних. Коливання температур двох розчинів припускається тільки в межах 3° . Та або та міра кислотности або лужности, присутність соли впливають на інтенсивність забарвлення, ба навіть на її відтінки. А тому, щодо цього слід додержувати однаковости умов (тобто треба вирівняти концентрацію кислотности, лужности, а також тих чи тих солей).

Каламуть у розчині має зліквідувати фільтрування; але в такому разі кінче треба фільтрувати (щоб додержати однакових умов) і стандартний розчин, під час бо фільтрування відриваються волокна фільтра, а вони можуть вплинути на адсорбцію барвного розчину речовини.

Якщо стовп одного розчину занадто вже великий проти стовпа другого розчину, то надмірно чутливі будуть ті відтінки, які не мають відношення до порівнюваного забарвлення, значить, вони псуватимуть спостережене забарвлення.¹ Тим то треба пильнувати, щоб досліджуваній і стандартній розчини були приблизно однакові своєю концентрацією; приміром, щоб їх концентрація (а значить і порівнювані стовпи) різнилися між собою не більш, як 1 : 2.

Техніка кольориметрійного визначення

Техніку кольориметрійного визначення можна провадити двома способами. За першим способом однакового забарвлення доводять при однаковій висині стовпів розчину. Міняють тільки концентрацію стандартного розчину так, щоб порівняти його забарвлення з забарвленням досліджуваного розчину. Через те, працюючи за тим способом, можна вживати найпростішого кольориметра, що складається з двох зовсім однакових пробівок, управлених у дерев'яний (або металевий) штатив; з заднього боку у штатива (за пробівками) є стінка (тло), пофарбована в білий колір або обклеєна білим папером.

Пробівки завдяжки мають бути 25-30 см, а діаметром — 2,5 - 3 см. В одну пробівку наливають мало не до вінців певний об'єм досліджуваного розчину, забарвленого відповідним реактивом. У другу пробівку наливають того самого реактиву та таку саму кількість, а потім наливають дистильованої води з тими самими (такою ж

¹ Якщо, приміром, досліджуваній на титан розчин ледве забарвлений у брунастий колір від органічних речовин, то при великій grubині досліджуваного шару брунасте забарвлення, показуватиметься інтенсивніше, а значить дуже впливатиме на жовте забарвлення, що ми його спричинюємо під час кольориметрійного дослідження (обробляючи розчин водень-пероксидатом). А в тонших шарах суто жовте забарвлення виявитиметься яскраво.

жількістю) солями (кислотами або лугами), як і в першій пробівці, довівши рівень розчину в другій пробівці до рівня розчину в першій пробівці. Потім у другу пробівку додають краплинами з мікробюрети стандартного розчину, доки при перемішуванні з'являтиметься забарвлення, зовсім однакове з забарвленням розчину в першій пробівці.

Перемішують скляною паличкою (опускаючи й витягаючи її) з зігнутих спіраллю кінцем.

За забарвленням у пробівках стежать збоку, проти білого тла.

Знаючи об'єм стандартного розчину, витраченого на втворення потрібного забарвлення та помножаючи на нього концентрацію стандартного розчину, тим самим визначаємо кількість досліджуваної речовини в певному об'ємі розчину першої пробівки. Звідси можна обчислити, скільки досліджуваної речовини є в цій відсишці, а це дає можливість визначати й відсотковий уміст досліджуваної речовини.

Згаданий спосіб ґрунтується на тому принципі, що інтенсивність забарвлення пропорціональна концентрації. Спосіб простий, але не такий точний, як поданий нижче.

За другим способом однакове забарвлення доходять, змінюючи співвідношення між вишиною стовпів досліджуваних розчинів, значить, коли вишина стовпів неоднакова, а концентрація стандартного розчину лишається незмінна. Працюючи за цим способом, найкраще вживати прилада, що зветься кольориметр Дюбоско. Схематична конструкція кольориметра та хід проміння в ньому показано на додатному малюнку.

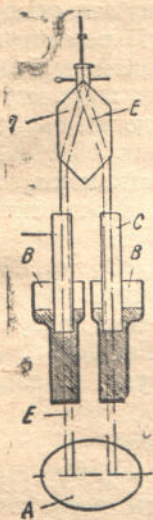
A — дзеркало, *B* — дві однакові посудини з забарвленим течивом (порісковано), *C* — два однакові циліндри з платівками, розміщеними в суворорівнобіжних площинах, *D* — скляна призма, *E* — світлове проміння, яке, відбиваючись від дзеркала, проходить крізь течиво в посудинах *B*, потім крізь циліндри *C*, далі збігається у призмі *D* так, що проміння з правої посудини потрапляє в ліву половину окуляра (у вигляді півкола), а з лівої посудини — у праву половину окуляра (у вигляді другого півкола).

Готовий кольориметр Дюбоско показано на малюнку 21. Поруч з кольориметром стоїть охоронний покривець, звичайно він буває на кольориметрі й захищає його посудини та циліндри від зовнішніх впливів.

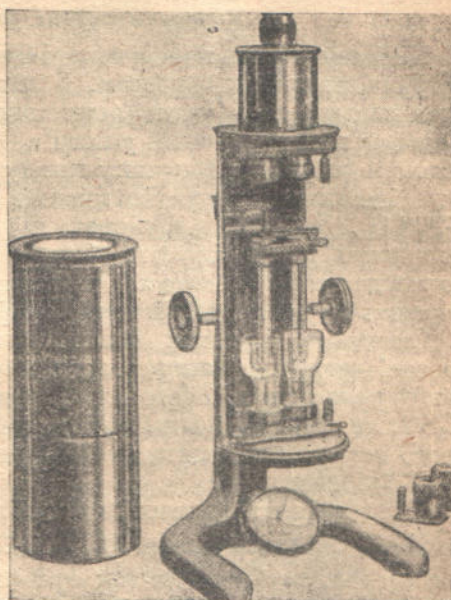
Працюючи з кольориметром Дюбоско, роблять так. Насамперед орієнтують кольориметр на джерело світла так, щоб утворилося зовсім рівномірно забарвлене поле зору. Для цього скористовують або розсіяне денне світло, або краще електричну лампу (спеціально встатковану), що є при кольориметрі.

Уживаючи триба, підіймають зовсім обидва циліндри за допомогою санок, висувають одну з посудин, знімають її й наливають в неї до риски (не вище) одне з порівнюваних щодо забарвлення течив. Посудину становлять на санки й пересувають на місце. Те саме роблять і з другою посудиною, наливши в неї друге порівнюване

течиво. Одягають кожух. У посудину потрапляє тільки те світло, що його відбиває дзеркало. Тоді за допомогою триба опускають циліндри в течиво й фіксують їх на такій віддалі від дна посудини,



Мал. 21.



Мал. 22. Кольориметр Дюбоско.

щоб два неоднаково забарвлених півкола злилися в одне, зовсім однаково забарвлене коло. Це означає, що величину стовпів обох забарвлених течив так підбрано, що течива показуються забарвленими в один колір. Щоб визначити величину стовпів порівнюваних течив уживають міліметрової скали (з ноніусом) позад апарата. За допомогою цієї скали визначають вишину стовпів (тобто глибину забарвлених течив) з точністю до 0,1 мм.

Потім трибом переміщують циліндри, обидва півкола забарвлюються неоднаково інтенсивно. Переміщенням циліндрів доводять того, щоб обидва півкола злилися в одне однаково забарвлене коло. Прочитують удруге й беруть пересічне з двох показів. Тоді посудини переміщують (одну на місце другої). Прочитують два рази, беручи пересічне. Середня величина з двох пересічних показів і береться на увагу, щоб довідатися про вишину стовпа забарвленого течива.

Якщо для досліджуваного течива в одній посудині вишина стовпа дорівнює h_1 , а в другій посудині для стандартного розчину з відомою концентрацією C_2 вишина стовпа дорівнює h_2 , то невідому концентрацію C_1 одержимо з Беєрової формули:

$$C_1 = C_2 \cdot h_2/h_1$$

Знайшовши концентрацію, дізнаємося про вміст шуканої речовини в цілому об'ємі, а значить, у відсотці, а це вможливило визначення відсоткового вмісту.

Кольориметрійне визначення заліза

Щоб визначати кольориметрійним способом залізо, насамперед готують стандартний розчин. Для цього відважують стільки залізного галуноу, щоб мати (розчинивши в 1 літрі) розчин з 0,0001 г в одному куб. см. Точний вміст Fe_2O_3 в одному сантиметрі визначають ваговим способом. Відсіпку галуноу розчиняють в одному літрі десятивідсоткової сульфатної кислоти з доданими до неї перед тим 50 г $KNaCO_3$. Для цього в літрову колбу намагають 50 г $KNaCO_3$ та доливають десятивідсоткової сульфатної кислоти, поки сода-поташ розклядеться. Тоді намагають відсіпку галуноу, розчиняють її й доливають до риски тої ж таки сульфатної кислоти.

Стандартний розчин заліза мусить мати K_2SO_4 та Na_2SO_4 , ці бо солі завжди бувають у досліджуваному розчині. Залізо визначають кольориметрійним способом як залізоIII-тіоціанат, а між тим K_2SO_4 та Na_2SO_4 послаблюють забарвлення $Fe(CNS)_3$. Якщо до цього останнього додати доволі сульфатного луку, то забарвлення його бліднішає.

Це пояснюється тим, що реакція



є обернена, тобто надлишок сульфатної кислоти пересуває рівновагу ліворуч, а це зв'язано із зменшенням кольоровості розчину.

Виготувавши стандартний розчин, беруться визначати залізо в досліджуваній речовині. Для того відважують 1 г каоліну (узагалі силікату) і стоплюють з уп'ятеро більшою кількістю $KNaCO_3$. Стоплену масу обробляють 50 куб. см гарячої води, поки розчиниться надлишок $KNaCO_3$, а головна маса зробиться пухкою. Тоді помалу додають десять куб. см міцної сульфатної кислоти. Коли перемішати, утворюється зовсім прозорий розчин.¹ Розчин зливають (або змивають) у мірчу колбу, місткістю 100 куб. см, доводять водою до риски та перемішують.

Визначаючи залізо за першим способом, у пробівку наливають 50 куб. см досліджуваного розчину; у другу пробівку наливають десятивідсоткової сульфатної кислоти з доданим до неї задалегідь $KNaCO_3$ (50 г на літр). Потім в обидві пробівки наливають по 5 куб. см десятивідсоткового розчину калій-тіоціанату (або амоній-тіоціанату) і старанно перемішують. Течиво в обох пробівках має бути на одному рівні. У другу пробівку з мікробюрети наливають краплинами стандартний розчин галуноу до тих шр, поки забарвлення в обох пробівках по перемішуванні стане однакове. Помножуючи

¹ Асп. С. В. Потапенко встановив, що, коли обробляти стоплену масу згаданим способом, силікатна кислота залишається в розчині й не перешкоджає визначати залізо та титан. Власне кажучи, стандартний розчин мусить мати такж відповідну кількість силікатної кислоти.

концентрацію стандартного розчину на витрачений об'єм, дістають кількість залізоIII-оксиду в 50 куб. см, а помножаючи ще на два, мають кількість залізоIII-оксиду в 100 куб. см, тобто в цілій відсипці. А звідси обчислюють відсотковий уміст залізоIII-оксиду в каоліні.

Визначаючи залізо за другим способом, наливають у ліву посудину кольориметра 25 куб. см досліджуваного розчину та п'ять куб. см десятивідсоткового розчину калій-тіоціанату (або амоній-тіоціанату), у праву посудину наливають 25 куб. см стандартного розчину та також 5 куб. см розчину тіоціанату. Перемішавши, за допомогою трибка пересувають циліндри, доки з'явиться однакове забарвлення поля зору. Отже, визначивши h_1 та h_2 за Бесеровою формулою, визначають уміст залізоIII-оксиду в одному куб. см, а тоді вже й у цілій відсипці.

На визначення заліза можна вжити розчину соляної кислоти (з колби на 250 куб. см), що втворився по відокремлюванні силікатангідриду. Але в такому разі й стандартний розчин має бути з відповідною кількістю соляної кислоти та солей — KCl і $NaCl$.

Як визначають титан кольориметрійним способом.

Насамперед готують стандартний розчин з 0,0001 г TiO_2 в одному куб. см. Для того найкраще виходить з Кальбавмового препарату — натрій-титанцитрату (*Titanicitronensäures Natrium*). Препарат добре розчиняється й у холодчій, і в гарячій воді. Від амонійяку осад з розчину не випадає. Від ідкого лугу вилучається осад титанII-гідроксиду. Промивши та прожаривши гідроксид, можна дізнатися про точну кількість TiO_2 в одному куб. см і таким чином визначити стандарт розчину. Звісно, відсипку для стандартного розчину треба розчинити в 10⁰/₀-ій сульфатній кислоті, до якої заздалегідь додано $KNaCO_3$ (з розрахунку 50 г на один літр).

Якщо такого препарату бракує то можна виходити з титанатної кислоти (H_2TiO_3), розчинивши відповідну відсипку, нагрівши її в концентрованій сульфатній кислоті. Добутий розчин у мірчій колбі відповідної місткості розводнюють до риски 10⁰/₀-ою сульфатною кислотою, що до неї додано заздалегідь $KNaCO_3$ (з розрахунку 50 г на один літр).

Можна виходити з TiO_2 , стопивши його попередю з п'ятиразовою кількістю $KNaCO_3$, а пізніше розчинити його в 10⁰/₀-ій сульфатній кислоті.

Приготувавши стандартний розчин, беруться до кольориметрійного визначення титану.

Визначаючи за першим способом, беруть 50 куб. см розчину з тої колби, з якої брали розчин, визначаючи залізо, наливають в одну з пробівок та додають 0,5 куб. см водень-пероксидату. Розчин забарвлюється в жовтий колір, через те, що чотиривалентний титан оксидується до шестивалентного, що має жовтий колір. У другу пробівку наливають 50 куб. см 10⁰/₀-ої сульфатної кислоти з доданою $KNaCO_3$ (з розрахунку 50 г на один літр) та 0,5 куб. см водень-пероксидату.

Розчини в обох пробівках мають займати однакові рівні.

Потім до пробівки з незабарвленим розчином додають стандартного розчину титану, доки втворена в пробівці жовта барва інтенсивністю своєю зрівняється з забарвленням другої пробівки.

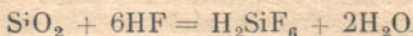
Помноживши концентрацію стандартного розчину на число витрачених куб. см, матимемо кількість TiO_2 в 50 куб. см досліджуваного розчину, помноживши ще на два, знатимемо, скільки TiO_2 є в 100 куб. см, отже й у цілій відсиці.

Визначаючи за другим способом, у ліву посудину наливають 25 куб. см досліджуваного розчину та 0,5 куб. см водень-пероксидату, а в праву посудину 25 куб. см стандартного розчину та так само 0,5 куб. см водень-пероксидату. Тоді визначають h_1 та h_2 і обчислюють за Беєровою формулою концентрацію TiO_2 в досліджуваному розчині, а звідси й у всій відсиці.

Визначення лугів

I. Оксалатна метода ¹

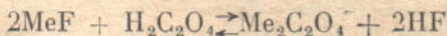
Метода ґрунтується на таких розрахунках:



Як видно, від впливу надлишку флюоридної кислоти на силікат утворюється газуватий силікофлюорид та флюосиліцидна кислота.

Очевидно, поруч із нею та з надлишком флюоридної кислоти втворюватимуться флюориди та флюосиліциди.

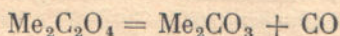
Коли ці сполуки обробити надлишком оксалатної кислоти, то відбудуватимуться такі реакції:



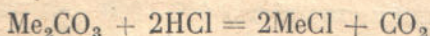
Температури кипіння флюоридної (близько 120°) і флюосиліцидної ($108,5^\circ$) кислот начимало нижчі проти температури кипіння (випарювання) безводної оксалатної кислоти ($189,5^\circ$). Тим то під час випарювання на водяному огрівнику насухо вивітрюються не тільки вільні HF та H_2SiF_6 , але й ті, що втворюються внаслідок обмінного розкладання оксалатною кислотою: коли випарювати насухо,

¹ Про те, як застосовувати оксалатну методу, див. N. A. Tananaeff, Über die Einwirkung von Oxalsäure auf die Chloride und Nitrate (Zeit. f. anorgan. und allgem. Chemie, 154 (1926), 186); Ив. Тананаев, О действии шавелевой кислоты на фториды металлов (Укр. хим. ж., 1930); Н. А. Тананаев и А. К. Бабко, Объемноаналитическое определение щелочей в стекле (Укр. хим. ж., 1930, 539 стр.); N. A. Tananaeff, Nachweis. von Alkalimetallen in Salzgemischen und Silikaten (Zeit. f. anorg. und allgem. Chemie, 180 (1929), 75); N. A. Tananaeff und N. A. Lasarkewitsch, Zur Frage über die Wirkung von Oxalsäure auf die Chloride der Alkalimetalle (Zeit. f. anal. Ch., 81 (1930), 117); А. М. Шаповаленко, «Опыт применения шавелевой кислоты к исследованию серноокислых щелочей (Труды V Менделеевского съезда, 53 стр.); Н. А. Тананаев и Н. А. Лазаркевич, Оксалатный метод установки титра гипосульфита по Суре (Ж. Р. Х. О., LXI (1930), 1909).

а надто щораз підвищуючи температуру, рівновага цілком пересувається зліва праворуч, тобто флюориди та флюосиліциди кількісно переходять в оксалати. Оксалати під час прожарювання переходять у карбонати:



Карбонати, як обробити їх соляною кислотою, дають хлориди:



Хлориди лужних металів, випарені насухо та прожарені, зважують і на підставі одержаної ваги хлоридів обчислюють відсотковий уміст лугів. Якщо в силікаті є сульфат, то частина лугу може випасти з-під визначення, через те що сульфати оксалатна кислота не розкладає, бо температура вивітрювання оксалатної кислоти далеко нижча за температуру кипіння сульфатної кислоти (338°). Тоді додають барій-хлориду:



Хлорид лужного металю та надлишок барій-хлориду від діяння оксалатної кислоти переходять в оксалати, а пізніше в карбонати.

Через те, що оксалатний спосіб визначати лужні метали дає можливість разом визначати й інші складчики силікатів (окрім SiO_2), то нижче подано хід аналізу, який дозволяє визначати й решту основ (а також і SO_3).

Хід визначення

Відсипку силікату 0,5—1 г (як до гаданої кількості лугів), каоліну близько 1,5 г змочують у платиновій чашці водою, доливають ¹ 10 куб. см 40% флюоридної кислоти й становлять платинову чашку на водяний огрівник. Коли випариться насухо, то додають ще 5 куб. см флюоридної кислоти через те, що одноразового оброблення флюоридною кислотою не завжди буває досить. Випаривши вдруге насухо, беруться обробляти оксалатною кислотою. Для того відважують утрое більшу кількість проти ваги силікату оксалатної кислоти й розчиняють щось у 30 куб. см води. Беруть близько трьох куб. см, змочують сухий залишок і випарюють насухо. Часто вже від першого додавання тоненький шар флюоридів починає трохи пухнути від утворюваних оксалатів.

По тому, як перша пайка оксалатної кислоти випарує насухо, додають другу (3 куб. см) і також випарюють насухо. Кожну нову пайку намагаються додавати до частини сухого залишку, ще не обробленого оксалатною кислотою.

Коли випарюють насухо оксалатну кислоту, то почувасться гострий кислотний запах вилучуваної флюоридної кислоти. Якщо з самого початку додати багато оксалатної кислоти, то під час випарю-

¹ Невеликим циліндром попарафінованим ізсерезини.

вання насухо флюоридна кислота (та флюосиліцидна) так інтенсивно вилучається, що течиво розбризкується, і значить, бувають утрати сухого залишку. Якщо чашка, що в ній випарюють, замала (а надто коли випарюють у платиновому бритвалі), то, навіть коли додавати оксалатну кислоту невеликими порціями, на платиновій покривці часом з'являються невеличкі краплинки (їх, звісно, треба змивати). Отож через те, обробляючи оксалатною кислотою, доцільніше користати з платинової чашки, місткістю 100—150 куб. см.

Скоро випарено останню пайку оксалатної кислоти, цівкою дестильованої води змивають із стінок чашки (або бритваля) присталий до дна сухий залишок і знову випарюють насухо. Під час другого випарювання все ж таки ще можна відчувати кислотний запах. Випаривши вдруге, ще раз додають щось із 5 куб. см води та втретє випарюють насухо. Тепер чашку накривають великим годинниковим склом, становлять у повітряну шафу й нагрівають помалу до 250°, залишаючи чашку при такій температурі мало не на годину. Під цей час флюоридна кислота вивітрюється геть уся, надлишок оксалатної кислоти також помалу вивітрюється, а оксалати, що залишилися (прим., кальцій- або калій- оксалати) утрачають кристалізаційну воду й через те оксалати легше перетворюються на карбонати під час прожарювання.

Висушений при 250° залишок обережно прожарюють на газовому полум'ї до густочервоного жару. Залишок тьмяніє від вилучуваного вугілля, пізніш знову під час прожарювання трохи світлішає. Зовсім білим залишок після першого прожарювання майже ніколи не буває. А якщо хочуть мати залишок білий (потреби в цьому немає), його змочують водою й сушать, накривши годинниковим склом, у повітряній шафі, нагріваючи до 250°. Тоді знову прожарюють, при тому вугілля тепер згарає вже легше. Наприкінці прожарюють стінки чашки.

Чашку з прожареним залишком накривають годинниковим склом і обережно додають соляної кислоти (1 : 1). Коли вуглекислий газ перестане вилучатися, змивають годинникове скло й стінки чашки тогенькою цівкою води з таким розрахунком, щоб усього течива було мало не 10 куб. см. Перемішують склянкою паличкою та додають міцного амоніяку, аж поки при перемішуванні з'явиться незниклива каламуть (у крайньому разі, додають до легкого запаху), потім додають 5 куб. см насиченого розчину амоній-карбонату. Добре мішають і додають стільки гарячої води, щоб осад можна було легко фільтрувати. Осідають алюміній-, залізоIII- та титан-гідроксиди і кальцій-карбонат.

Фільтрують у склянку, не переносячи по можливості осаду на фільтр. Промивають гарячим двовідсотковим розчином амоній-нітрату. Промивають у чашці, дають осаду осісти та декантують прозорий розчин, намагаючись не переносити осад на фільтр. Промивають, поки припиниться реакція на хлор.¹ У фільтрат переходять

¹ Якщо хлор-йон відміто, то це свідчить про те, що лужні метали всі перейшли в фільтрат.

хлориди лужних металів, амоній-хлорид, магnezій-хлорид (не завжди буває в силікатах) та сульфат-йон (з ним рідко коли доводиться мати діло в аналізі силікатів). Фільтрат становлять випарювати на подвійну сітку з прокладкою з трикутника, а осад гідроксидів та кальцій-карбонату беруться досліджувати далі. Для того осад розчиняють у соляній кислоті (1 : 1), доливаючи кислоту крізь фільтр, де міститься трохи осаду й уникають великого надлишку.¹ Нагрівають мало не до кипіння, щоб виділити вуглекислий газ і обробляють міцним амоніяком до запаху. Осад густої консистенції, що випадає, добре перемішують і обробляють такою кількістю води, щоб було вигідно фільтрувати. Осад, здобутий з концентрованих розчинів, швидко осідає та легко фільтрується. Фільтрують і промивають гарячим двовідсотковим розчином амоній-нітрату. Як і в попередньому випадку, під час фільтрування й промивання дбають про те, щоб осад у міру можливості не переносити на фільтр. Промивають, поки вийде хлор-йон.

У фільтрат переходить увесь кальцій; визначають його так само, як це зазначено при аналізі каоліну.

Лійку з фільтром з невеликою кількістю осаду вправляють у мірчу колбу, місткістю 250 куб. см, і розчиняють осад на фільтрі гарячою розведеною сульфатною кислотою; коли осад розчиниться, фільтр промивають.

До осаду в чашці доливають близько 15 куб. см міцної сульфатної кислоти й розчиняють, нагріваючи та перемішуючи. Розчин переливають крізь лійку в згадану колбу, чашку та лійку споліскують холодною водою, тоді доводять водою до риски й, затуливши корком, добре перемішують.

Якщо є підстави припускати, що осад не весь розчиниться в сульфатній кислоті,² а про це можна довідатися з того, як осад поставився до попереднього оброблення соляною кислотою³ (тобто з нецілковитої розчинності осаду в соляній кислоті), то вдаються до стоплювання осаду з натрій-гідросульфатом. Для того осад заздалегідь висушують на водяному огрівнику. У плятиновому бритвалі нагрівають 20 г натрій- (або калій-) гідросульфату стільки, щоб він перестав потріскувати (бо вилучається вода) і почав спокійно топитися. Рухливу розтоплену масу виливають у чашку, до осаду, і сильно нагрівають, поки осад увесь розчиниться. За ознаку того може правити геть однорідна розтоплена маса без окремих крупинок.

Розчинивши осад, розтоплену масу охолоджують і потім розчиняють, нагріваючи в п'ятивідсотковій сульфатній кислоті. Розчин зливають у колбу, а чашку та лійку споліскують тою самою суль-

¹ Інакше бо під час нейтралізації амоніяку втворюється багато амоній-хлориду, що збільшує розчинність кальцій-оксалату.

² Прожарені оксиди (що втворилися в наслідок розкладання оксалатів) узагалі важко розчиняються в кислотах.

³ Оброблення соляною кислотою мало тільки розчинити кальцій-карбонат, а тому нецілковита розчинність оксидів у соляній кислоті не могла вплинути на дальший перебіг аналізу, але вона могла вказати на потребу взяти NaHSO_4 замість сульфатної кислоти.

фатною кислотою; остиудивши колбу з розчином водопровідною водою до кімнатної температури, розчин доводять до риски сульфатною кислотою. Затуливши корком, перемішують.

Беруть з колби п'ятдесят куб. см у склянку, місткістю 150 куб. см, неутралізують міцним амоніаком більшу частину сульфатної кислоти (для того потрібно щось із 8 куб. см;* до осаду або до каламуті не слід доводити) і випарюють на подвійній сітці до об'єму 10 куб. см. Тоді додають з пробівки 3 куб. см міцного амоніаку, розводненого до 5 куб. см, і добре перемішують. Якщо по перемішуванні та продохуванні ротом атмосфери, над осадом не почуватиметься амоніакового запаху, то додають ще потрібну його кількість.

Перемішавши осад, обробляють його гарячою водою, додаючи її до об'єму 150 куб. см, перемішують і, коли осад осяде, фільтрують крізь прогріту лійку й фільтр. Промивають гарячим двовідсотковим розчином амоній-нітрату, поки припиниться реакція на сульфатну кислоту. Фільтр з осадом переносять у платиновий бритваль, спочатку сушать, звуглюють та спалюють на попіл фільтр, а потім прожарюють осад до сталої ваги.

Помноживши добуту вагу Al_2O_3 , Fe_2O_3 та TiO_2 на п'ять, показують суму оксидів на відсотки проти відсіпки.

З тої самої колби беруть по 50 куб. см і за допомогою кольориметра визначають залізо та титан. З різниці обчислюють відсотковий уміст алюміній-оксиду.

Фільтрат з лужними металами, випарений до невеликого об'єму, переливають у бритваль (не забувши споліснути стінки склянки), випарюють насухо й прожарюють. Амоній-хлорид вивітрюється; якщо магнезію та сульфату немає, то прожарені хлориди лужних металів зважують. Прожарюючи хлориди лужних металів, треба зважати на всі ті вказівки, що їх подано в параграфі про визначення карбонатів лужних металів у вигляді флюоридів.

А якщо, і це часто буває, у силікаті є магнезій, то фільтрат, перенесений у платинову чашку (або в платиновий бритваль), випарюють насухо й злегка прожарюють, поки видаляться амонійні солі. До сухого залишку додають кристалічної оксалатної кислоти з розрахунок 0,5 г на кожні 10⁰/₀ гаданих лужних металів (у вигляді Na_2O), коли відсіпка силікату дорівнює 1 г. Оксалатну кислоту заливають 5 куб. см води й становлять чашку на водяній огрівник, накривши її годинниковим склом. Скло кладуть на товсті скляні палички (3 чи 4), зігнуті в вигляді римської цифри V; палички вішають на стінки чашки. Тоді між краями чашки й годинниковим склом лишається отвір, доволі таки широкий для того, щоб вивітрювалися соляна кислота та водяна пара. Коли вода випариться, годинникове скло, частини скляних паличек, що зві-

* На розчинення осаду ми взяли близько 15 куб. см міцної сульфатної кислоти, а це відповідає $1,84 \times 15 = 27,6$ г. На неутралізування 27,6 г потрібно $(34 \times 27 \times 6) : 98 = 9 \times 6$ газуватого амоніаку або $(9 \times 6 \times 100) : 25 = 38,4$ г, тобто $38,4 : 0,910 = 42,3$ куб. см мідного амоніаку. На неповну неутралізацію п'ятої частини (50 куб. см) досить і 8 куб. см.

дуються всередину чашки, і стінки чашки змивають. Знову випарюють насухо й утретє, змочивши водою, випарюють насухо й ставлять у повітряну шафу; довівши поволі температуру шафи до 250° , залишають чашку при такій температурі щось на півгодини. Чашку по тому прожарюють, як сказано вище, залишок виполісують гарячою водою, фільтрують і промивають. У фільтрат переходять карбонати лужних металів, а на фільтрі та в чашці (приставши до дна) лишається магnezій-оксид.

Фільтрат доцільніше відтитрувати, визначивши суму калію та натрію, а потім, випаривши хлориди (не прожарювати), визначають калій за допомогою хлорплатинату.

Якщо титрованих розчинів немає, карбонати лужних металів пересичують соляною кислотою, випарюють насухо, прожарюють і зважують.

У цьому варіанті прожарювання та зважування — операції зайві (у порівненні з першим варіантом); вони забирають далеко більше часу, ніж титрування.

Магnezій-оксид, що залишається на фільтрі та в чашці, розчиняють у кислоті, осаджують у вигляді амоній-магnezій-фосфату й визначають як $Mg_2P_2O_7$.

Подекуди, як от, приміром, у каоліні визначають відсотковий уміст SO_3 ; це роблять так.

Фільтрат з хлоридами лужних металів, амоній-хлоридом, магnezій-хлоридом та сульфатом переносять у бритваль, додають розчину 0,02 г барій-хлориду, випарюють насухо й злегка прожарюють, щоб видалити амонійні солі. Залишок виполісують теплою водою, фільтрують крізь дуже маленький фільтр та промивають. На фільтрі — барій-сульфат; його прожарюють. Осад барій-сульфату перераховують на SO_3 і зазначають на відсотки проти відсіпки. У фільтрат переходять хлориди лужних металів, магnezій-хлорид та барій-хлорид. Випарюють насухо й обробляють залишок оксалатною кислотою, як сказано. З фільтратом карбонатів лужних металів роблять те саме, що й раніш. На фільтрі та в бритвалі залишаються $BaCO_3$ та MgO . По обробленні сульфатною кислотою, фільтруванні та промиванні на фільтрі затримується барій-сульфат; його викидають геть, а в фільтраті визначають магnezій як $Mg_2P_2O_7$.

Вагову форму $Mg_2P_2O_7$ перераховують на MgO і показують на відсотки.

Для описаної вище оксалатної методи характеристичне є те, що під час аналізу в розчин не вводять нелетких речовин та під час видалення їх утворюються вкладисті осадки, які важко фільтруються й промиваються. Оксалатну кислоту після того, як вона дасть потрібний ефект, легко видалити прожарюванням. Прожарений залишок забирає незвичайно маленький об'єм і добре фільтрується та промивається.

Але оксалатна метода потребує великої уваги до кінця першого (а почасти й до кінця другого) випарювання, коли HF (або HCl), що бурхливо вилучаються, розбризкуються, а значить, можливі

втрати. Другий момент, що на нього доводиться зважати, збігається з моментом перетворення оксалатів на карбонати. Сушіння при 250° чималою мірою полегшує даліше прожарювання. Окрім того, на кінець першого випарювання та під час прожарювання краще накривати чашку годинниковим склом, поклавши його на зігнуті скляні палички.

Останніми часами почастило спростити оксалатну методу видалення флюоридної кислоти.

Відсипку 1 г у платиновому бритвалі обробляють 2 чи 3 рази флюоридною кислотою, випарюючи насухо.

Відважують 3 г добре спорозкованої кристалічної оксалатної кислоти. Половину відваженої кількості насипають у бритваль до сухого залишку флюоридів і добре перемішують платиновим шпадлем або скляною паличкою. Пристали до шпадня (до палички частки витирають об оксалатну кислоту, що залишилася, і зсипають її в бритваль. Шар оксалатної кислоти, що лежить зверху, перешкоджає енергійному розбризкуванню під час нагрівання.

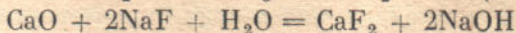
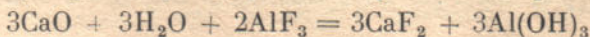
Бритваль накривають покрешкою й фіксують на віддалі 15—20 см від полум'я. За півгодини бритваль опускають на 5 см від полум'я. За другі півгодини бритваль наблизжають до полум'я, алеж так, щоб він не торкався самого полум'я. Коли вся оксалатна кислота вивітриться, відважують ще 3 г оксалатної кислоти, дві третини з неї перемішують з речовиною в бритвалі, а третю частину сиплють зверху. Повторюють нагрівання, як сказано вище. Коли оксалатна кислота вивітриться, бритваль нагрівають на голому вогні, поки розкладуться оксалати.

Потім уміст бритваля переносять у склянку або порцелянову чашку, змивають кислотою, загальний об'єм течива доводять до 10 куб. см і далі роблять так, як сказано на стор. 144 (тобто додають амоніяку з амоній-карбонатом тощо).

Вапняна метода ¹

Перша частина методи така сама, як і в оксалатній методи.

Відсипку силікату 0,5—1 г, як до гаданої кількості луку, каоліну 1,5 г у платиновій чашці заливають невеликою кількістю води, а потім обробляють 10 куб. см флюоридної кислоти й випарюють насухо. До сухого залишку доливають близько 25 куб. см гарячої води, потім додають свіжопрожареного кальцій-оксиду з розрахунку 1,5 г на 1 г силікату й, накривши годинниковим склом, ставлять на водяний огрівник. Періодично мішаючи шпадлем або платиновою дротинькою, нагрівають на водяному огрівнику мало не з годину (якщо відсипка дорівнює одному г або на півгодини при відсиці 0,5 г). При тому відбувається реакція за рівнянням:



Кальцій-флюорид найменше розчиняється проти інших флюоридів, а тому решта флюоридів переходить у CaF_2 , реагуючи з CaO .

За годину течиво фільтрують у порцелянову чашку, осад промивають гарячим розчином кальцій-оксиду.

До фільтрату додають близько 3 куб. см насиченого розчину амоній-карбонату, при тому кальцій-оксид переходить в осад як CaCO_3 . Випарюють насухо, чекаючи, поки зникне амоніяковий

¹ Опрацював асп. А. К. Бабко (з ненадрукованої праці).

запах (прикмета того, що Am_2CO_3 перестав розкладатися). Тоді сухий залишок виполіскують і фільтрують у порцелянову чашку (або склянку). На фільтрі CaCO_3 (викидають геть), у фільтрат переходить їдкий луг; його титрують соляною кислотою, або, переситивши соляною кислотою, випарюють, прожарюють і втворені хлориди зважують.

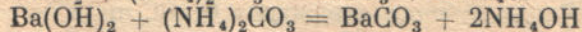
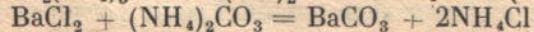
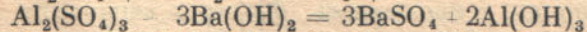
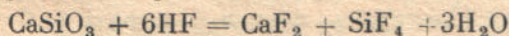
Описана метода є найшвидша та найпростіша, але її можна застосовувати, тільки визначаючи луги, інші ж складники описаною методою визначати не можна.

Найвідповідальніший момент, що на нього слід зважати, працюючи за вапняною методою, це довгість оброблення флюоридів вапняним розчином. Недостатньо довге оброблення не дає повної реакції, а, значить, зменшує наслідки. Можна виходити з розрахунку — 1 година оброблення на водяному огрівнику на 1 г силікату.

Щоб спростити розрахунки кількості кальцій-оксиду, можна виходити з припущення, що всі флюориди складаються з алюміній-флюориду.

Берцеліусова метода

Суть клясичної Берцеліусової методи в обробленні силікату флюоридною кислотою, завдяки чому SiO_2 вивітрується в вигляді SiF_4 , а основи залишаються як флюориди. Через те, що здебільшого флюориди не розчиняються в воді, а розчинні в кислотах, їх не можна визначати кольориметрійним способом, через малу їхню дисоціацію), флюор-йон за Берцеліусом видаляють сульфатною кислотою (температура кипіння 338°). Через те, що луги намагаються визначати кінець-кінцем у вигляді хлоридів (умова, що при ній можна визначати калій хлорплатинатом), то сульфати переводять у хлориди, впливаючи барій хлоридом. Усі катіони, у тому числі й магnezій, переходять у нерозчинні гідроксиди й так відокремлюються від лугів через вплив їдкого барію. Барій та кальцій-йони, що перешкоджають визначати луги, у сувають з розчину, впливаючи CO_3 -йоном (у вигляді амоній-карбонату). Отже, для Берцеліусової методи характерні є такі рівняння:



Хід аналізу за Берцеліусовою методою дуже складний та за гайний, а тому всякі автори викладають його в різних варіантах, гадаючи тим полегшити виконання окремих деталей методи. Нижче подано варіант, який, як показує досвід, є найбільш спрощена Берцеліусова метода.

Відсишку 0,5—1,5 г, як до гаданої кількості лужних металів, у платиновому бритвалі змочують 2—5 кубиками води й обробляють 10 куб. см флюоридної кислоти. Випарюють насухо, додають щось із 0,5—1 куб. см міцної сульфатної кислоти та 5 куб. см флюоридної кислоти. Потім знову випарюють, поки припиниться виділення флюоридної кислоти. Під час перемішування платиновим шпаделем або товстою платиновою дротиною не повинно почуватися твердих крупинок силікату.

Потім становлять чашку на пісковий огрівник або нагрівають її на газовому полум'ї на такій віддалі від нього, щоб можна було спостерігати білу пару сульфатної кислоти, що вивітрюється. Видаляють її доти, доки маса зробиться мало не сухою. Залишок обробляють 17—15 куб. см міцної соляної кислоти, поки все перейде в розчин¹ і розводять до 50 куб. см водою.

Переводити залишок у розчин бажано через те, що тоді маємо певність, що лужні сульфати перетворяться на хлориди. А якщо залишку не перевести в розчин, то є небезпека, що лужні сульфати, захоплені нерозчинними основними сульфатами, не зайдуть усі в реакцію з барій-хлоридом. Пізніше частина їх або зовсім не перейде в фільтрат (зменшені наслідки), або, коли старанно промивати, перейде в фільтрат у вигляді сульфатів і, як такі, їх можна зважити, а значить, і визначити як хлориди (збільшені наслідки). Переводити в розчин коєче потрібно, якщо так чи так відомо, що в силікаті є барій.

До розчину додається барій-хлориду з невеличким перебільшенням. Розрахунок кількості його в даному разі складний, бо невідома кількість сульфатної кислоти, що залишається по випарюванні.

Додавши потрібну кількість барій-хлориду, випарюють насухо. До сухого залишку додають щось із 5 куб. см води, добре перемішують і переводять усе в розчин. Потім додають насиченого розчину їдкого барію до виразної лужної реакції. Для того, щоб, впливаючи їдким барієм, остаточно осадити магnezій, дехто радить осад, що втворюється від діяння їдкого барію, не фільтрувати, а випарювати на водяному огрівнику насухо. Сухий залишок обробляють гарячою водою й фільтрують, поки в фільтраті не буде лужної реакції. Фільтрат з надлишком їдкого барію (частково їдкого вапна) обробляють насиченим розчином амоній-карбонату (який пахне амоніаком), кип'ятять, фільтрують осілий барій-карбонат (та кальцій-карбонат) і промивають. Фільтрат випарюють насухо, злегка прожарюють, щоб видалити амонійні солі, розчиняють у невеликій кількості води та знову осаджують барій, який не весь осів під час першого осадження, амоній-карбонатом з амоніаком. Знову фільтрують і промивають. Фільтрат знову випарюють та злегка прожарюють. Якщо тепер розчинений у невеликій кількості води роз-

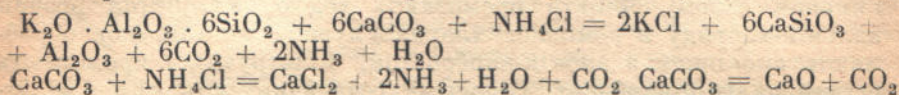
¹ Якщо в силікаті є барій (рідкий випадок), то залишається нерозчинний барій-сульфат; його фільтрують, промивають, прожарюють та зважують.

чин уже не дає осаду від амоній-карбонату, то розчин знову випарюють, підкислюють кількома краплинами соляної кислоти, випарюють, прожарюють і зважують, визначаючи, таким чином, суму хлоридів.

Описана Берцеліусова метода, якщо старанно за нею працювати, дає точні наслідки, але забирає дуже багато часу на осаджування та фільтрування.

Смітова метода

Суть Смітової методи в тому, що силікат прожарюють із суцільною кальцій-карбонату та амоній-хлориду, при тому втворюються хлориди лужних металів; силікатна кислота переходить у нерозчинний кальцій-силікат, а зв'язані з силікатною кислотою основи вилучаються як нерозчинні оксиди. При чому частина вжитого на реакцію кальцій-карбонату взаємодіє з амоній-хлоридом і дає кальцій-хлорид. Решта кальцій-карбонату переходить у кальцій-оксид.



Коли виполіскувати спечену масу гарячою водою, у розчин переходять хлориди лужних металів, кальцій-хлорид та кальцій-гідроксид; цей останній забирає з повітря CO_2 і скаламучує фільтрат. Відповідними реакціями кальцій відокремлюють від лужних металів а лужні метали визначають як хлориди.

Хід визначення

Відважують у платиновому бритвалі 0,5—1 г надрібно спорошкованого силікату, змішують з такою самою кількістю чистого амоній-хлориду, а потім досипають увосьмеро більше чистого кальцій-карбонату (крім невеликої кількості, потрібної на дальші операції).

Усе старанно перемішують, а паличку, вийнявши, витирають об невикористану частину кальцій-карбонату; цю частину кальцій-карбонату тепер також сиплють у бритваль. Бритваль, накритий кришкою, становлять наполовину в отвір азбестового картону. Частину бритваля над азбестом сильно прожарювати не слід, інакше бо хлориди лужних металів вивітрюються.

Нагрівають спочатку на невеликому вогні (протягом 4 годин, поки відчуватиметься амоніак), потім сильно нагрівають протягом $\frac{3}{4}$ години. Тоді спечену масу, постукуючи в дно бритваля та натискуючи на нього з боків, намагаються відокремити від бритваля й перенести в порцелянову або платинову чашку. Усю спечену масу заливають гарячою водою й становлять на водяний огрівник на годину чи дві. Час від часу натискують агатовим або порцеляновим товчачиком на великі кусники. Коли кусники порозсипаються в порошок, осаду дають осісти, а потім фільтрують, уникаючи переносити весь осад на фільтр (він занадто великий, щоб було вигідно його

промивати на фільтрі). Осад промивають разів 8—10 декантацією. Під кінець мало не весь осад переносять на фільтр. Промивається пористий осад швидко.

Осад для дальших визначень не потрібний. Але попереду, ніж його викидати геть, доцільно обробити його соляною кислотою. Якщо осад зовсім розчиниться, то це доводитиме, що силікат розкладався геть увесь.

У фільтраті є хлориди лужних металів, кальцій-хлорид та $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Нагрівши до кипіння, фільтрат обробляють насиченим розчином амоній-карбонату, змішаним з амоніяком, доки перестане випадати осад. Осад фільтрують і промивають. Фільтрат становлять га водяний огрівник і випарюють насухо.

У наслідок спряженого осадження, укладистий осад кальцій-карбонату буває знечищений трохи хлоридами лужних металів. Щоб лужні метали перевести в фільтрат, осад на фільтрі розчиняють соляною кислотою (накриваючи на час вилучення CO_2 ліжку годинниковим склом). Фільтр промивають водою. Утворений розчин кальцій-хлориду з домішкою хлоридів лужних металів знов обробляють амоніяком з амоній-карбонатом. Фільтрують і промивають осілий кальцій-карбонат. Промитий осад викидають геть, а фільтрат додають до першого осаду; змішані фільтрати випарюють насухо й злегка прожарюють, щоб видалити амонійні солі. Сухий залишок обробляють невеликою кількістю гарячої води й (не фільтруючи) амоніяком з амоній-оксалатом. Осідають останні сліди кальцію.¹ За 12 годин фільтрують осілий кальцій-оксалат і промивають одновідсотковим розчином амоній-оксалату. Фільтрат збирають у плятинову чашку або бритваль, випарюють та злегка прожарюють. Залишок змочують краплиною-двома міцної соляної кислоти (від неї карбонати, що можуть утворитися, переходять у хлориди), випарюють насухо, прожарюють, поки перестануть розтріскуватися, і зважують.

Девіллева метода ²

Суть методи в тому, що силікат стоплюють з точно відваженою кількістю кальцій-карбонату. Добутий стоп розкладають соляною кислотою. Отже, за Девіллем, в одній відсипці можна визначити як силікат-ангідрид, так і зв'язані з ним основи, аж до лужних.

Хід визначення

Розкладаючи силікат, залежно від складу його, уживають неоднакові кількості кальцій-карбонату. Для скалинцевих мінералів щось із 0,4 г, а для багатих на глинку сполук (дистен)—0,5—0,7 г

¹ У присутності амоній-хлориду кальцій-карбонат кількісно не осідає; сліди кальцію переходять у фільтрат.

² Див. Д. И. Менделеев, Аналитическая химия, количественный анализ (1866), 318—319.

га 1 г силікату. Збільшувати кількість кальцій-карбонату недоцільно, від того бо занадто підноситься температура топлення.

Суміш силікату з кальцій-карбонатом нагрівають спочатку повільно, а потім на великому вогні, аж поки втвориться зовсім суцільно рдзтоплена маса. Потім розжарений бритваль опускають у воду, охолоджену масу викидають геть з бритваля в чашку, заливають соляною кислотою, становлять на водяний огрівник і випарюють насухо. А далі роблять так, як зазначено в аналізі каоліну. Тільки треба мати на увазі, що в фільтраті можна визначити (видаливши алюміній, залізо, титан, кальцій та магnezій) також і лужні метали.

Як визначати калій у присутності натрію

(Хлорплатинатна метода)

Суть методи. Якщо до суміші солей калій-та натрій-хлориду додати надлишку хлорплатинатної кислоти — H_2PtCl_6 ,* то калій-йон дає K_2PtCl_6 , нерозчинний в абсолютному алькоголі, тим часом Na_2PtCl_6 , розчиняється. Через те що натрій-хлорид не розчиняється в алькоголі, то треба подбати про достатню кількість H_2PtCl_6 , щоб не тільки калій-йон, але й натрій-йон перетворилися в хлорплатинат.

Хід визначення

Суміш прожарених та зважених хлоридів (видалених з силікатів) розчиняють у якнайменшій кількості води, обробляють невеличкою зайвиною H_2PtCl_6 . До сухого залишку додають кілька куб. см абсолютного спирту (метилового чи етилового), добре розтирають скляною паличкою й фільтрують крізь невеликий фільтр. Залишок, ще кілька разів обробляють алькоголем і фільтрують, поки алькогольний фільтрат, що стікає, перестане забарвлюватися в жовтий колір (прикмета того, що натрій відмито від калію). Частина осаду K_2PtCl_6 є на фільтрі, частина залишилася в чашці. Фільтр з осадом сушать у сушильній шафі при $80-90^\circ$, осад після того, по можливості знімають з нього на годинникове скло. Фільтр з рештою осаду кладуть на лійку й фіксують над зваженою платиновою чашкою. Фільтр обробляють гарячою водою, яка розчиняє K_2PtCl_6 . Розчин стікає в зважену платинову чашку. Туди ж зливають гарячою водою

* За Тредвелем потрібну кількість H_2PtCl_6 у десятивідсотковому розчині платини в значають так. Виходячи з припущення, що сума хлоридів P г складається тільки по з NaCl, складають пропорцію:

$$\frac{2\text{NaCl} \dots \dots \text{Pt}}{\dots \dots \dots x} = \frac{\text{Pt} \cdot P}{2\text{NaCl}}$$

У десятивідсотковому розчині є 0,1 г платини в 1 куб.см. Звідси потрібну кількість куб.см розчину визначають з рівняння

$$0,1x = \frac{\text{Pt}}{2\text{NaCl}}; x = \frac{\text{Pt}}{0,1 \cdot 2\text{NaCl}} = \frac{10 \cdot \text{Pt}}{2\text{NaCl}} \cdot P \text{ куб.см } \text{H}_2\text{PtCl}_6.$$

решту осаду, що пристала до чашки, де осаджували осад, і туди ж таки висипають осад з годинникового скла. Тоді розчин з усім калій-хлорплатинатом випарюють насухо й сушать до сталої ваги при 160° .

K_2PtCl_6 можна фільтрувати крізь Гучів бритваль і також сушити до сталої ваги.

Вагу K_2PtCl_6 помножують на сучинник 0,3056, при тому дістають увесь KCl. Вднімаючи вагу KCl від сумарної ваги хлоридів, визначають вагу NaCl. Тоді перераховують кількість KCl та NaCl на кількість K_2O та Na_2O і показують їх на відсотки від ужитої відсипки силікату.

Як визначати калій з $Na_3Co(NO_2)_6$ у присутності срібла ¹

Метода ґрунтується на тому, що коли змішати солі калію з $Na_3Co(NO_2)_6$ у присутності срібла, випадає важкорозчинний осад жовтого кольору. Осад має змінний склад і, як до умов осаджування, складається з неоднакової кількості $K_2AgCo(NO_2)_6$ та $KAg_2CO(NO_2)_6$. З умов, що впливають на вагу осаду, треба зазначити: об'єм калію, об'єм реактиву, порядок доливання тощо. Якщо додержувати суворо певних умов, то вага осаду залежить тільки від кількості калію, при тому зміна в вазі осаду неточно пропорціональна зміні кількості калію. Щоб перерахувати вагу осаду на калій, доводиться через те користати з різних коефіцієнтів. Для відомої ваги осаду від 0,0220 до 0,3325 г коефіцієнт знаходять у таблиці (установленій на чистих солях калію) з певним наближенням, але точніше за допомогою інтерполяції.

Як виготовити реактив

Відважують 18 г $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ та 6 г $AgNO_3$. Обидві солі зсипають до купи в Ерленмаєрову колбу, місткістю щось із 300 куб. см, і розчиняють в 50—60 куб. см води. По розчиненні в ту саму колбу насилають 60 г $NaNO_2$ і з силою сколочують деякий час. Потім додають ще 50 куб. см і сколочують знову, поки розчиниться. Тоді піпетою додають 20 куб. см HNO_3 * краплинами, що швидко падають одна по другій, і одночасно струшують. За 2—3 години розчин фільтрують у градуйований циліндер на 200 куб. см і доводять фільтрат до 195 куб. см. З циліндра реактив переливають у реактивну пляшку, щільно затикають притертою затичкою, і з того моменту реактив готовий до вживання. На кожне визначення беруть 5 куб. см реактиву.

¹ Тананаєв, Записки по сахарній промисленности, за 1931 р.

* Концентровану нітратну кислоту, яка в, спочатку фільтрують та визначають відсотковий уміст, потім беруть такий об'єм, щоб у ньому було 253 г безводної HNO_3 . Таку кількість наливають у літрову колбу й доливають водою до риски. Готуючи реактив, уживають 25 куб. см.

Як виготувати відсіпку досліджуваної калійної соли

Обчислюють відсіпку так, щоб у літрі було від 1 до 10 г, як перерахувати на калій. У калійній солі не має бути аніона, який би з сріблом утворював нерозчинний осад. Найпридатніші солі K_2SO_4 та KNO_3 .

Порядок роботи

До 5 куб. см реактиву додають з піпети 25 куб. см розчину калійної соли. Коли доливають розчин з піпети, лівою рукою мішають у склянці. Перемішавши розчин скляною паличкою, дають осад осісти протягом одної години, а потім фільтрують крізь Гучів бритваль,¹ осад переносять у бритваль за допомогою палички з гумкою на фільтр якнайповніше. Змивають осад із стінок склянки та промивають його водою, підкисленою $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ (5 куб. см конц. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ в 1000 куб. см води). Промивають, поки з'явиться безколірний фільтрат, а тоді осад промивають 3—5 куб. см спирту та 2—3 куб. см етеру. Щоб висушити бритваль з осадом, його ставлять у сушильну шафу на 5—10 хвилин, потім остуджують і зважують. Перечисляючи вагу осаду на вагу калію, користуються з такої таблиці:

Вага осаду	Сучинник
Від 0,2800 до 0,3325 г	0,1196
» 0,2270 » 0,2800 »	0,1181
» 0,1725 » 0,2270 »	0,1167
» 0,1300 » 0,1725 »	0,1155
» 0,0875 » 0,1300 »	0,1145
» 0,0660 » 0,0875 »	0,1138
» 0,0446 » 0,0660 »	0,1128
» 0,0220 » 0,0446 «	0,1124

Приклад. Вагу осаду = 0,0784 г знаходять з таблиці між вагою 0,0660 і 0,0875. Шуканий сучинник дорівнює 0,1138. Помноживши вагу осаду на 0,1138, матимемо вагу калію в 25 куб. см.

Визначаючи калій у силікатах, користуються з добутого розчину, протитрувавши суму лужних металів нітратною кислотою (за А. Бабком).

Як визначати натрій за допомогою цинк-ураніл-ацетату

Методу опрацювали Barbee та Kolthoff;² вона ґрунтується на тому, що реактив з ураніл-ацетатом та цинк-ацетатом, змішаний з натрійними солями, дає осад, нерозчинний при певних умовах.

¹ Гучів бритваль добирають з такими порами в дні, щоб осад не проходив крізь фільтр. *mer. chem. soc.*, 50 (1928), 1625.

Осад $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_9\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ порівняно легко розчиняється в воді, і не розчиняється в надлишку реактиву та в етері й майже зовсім не розчиняється в спирті. Через те під час визначення треба усунути зовсім вплив води на осад.

Виготовання реактиву сходить до змішування двох розчинів, зроблених окремо.

Перший розчин готують, розчиняючи 10 г ураніл-ацетату в 65 куб. см води, що до неї додано 6 куб. см 30% $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ при нагріванні.

Другий розчин готують, розчиняючи 30 г $\text{Zn}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 65 куб. см води з 3 куб. см 30% $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$. Обидва розчини змішують гарячі, і реактив, устоявшись протягом доби, готовий до вжитку. Визначаючи, слід додержувати таких умов. Кількість визначуваного натрію не має перебільшувати 0,05 г. Об'єм не має перебільшувати 1 куб. см. А якщо доводиться визначати натрій у більшому об'ємі, то його треба заздалегідь випарити до 1 куб. см. Об'єм реактиву 10 куб. см. Час стояння півгодини. Одночасно в розчині не має бути більш, як 0,5 г калію.

Порядок роботи

Досліджуваний на натрій розчин випарюють до 1 куб. см, додають 10 куб. см реактиву, чекають 30 хвилин, тоді фільтрують крізь зважений Гучів бритваль, промивають два рази реактивом (по 2 куб. см), потім 2-3 рази — спиртом (краще насиченим спиртовим розчином осаду) по 2-3 куб. см і 1 раз етером (5 куб. см). Старанно відсавши, бритваль з осадом становлять на 5—10 хвилин у вакуум-ексикатор, тоді зважують.¹ Через те, що молекулярна вага осаду дуже велика, то при невеликій кількості натрію втворюється розмірно велика вага осаду. З молекулярної ваги — 1538 обчислюють сучинник, щоб перерахувати на $\text{Na}_2\text{O} = 0,02015$.

Щоб визначити натрій у силкатах, досліджують розчин, що втворюється по титруванні лужних металів (за Бабком), або розчиняючи NaCl та KCl (за Смітом) точнісінько так само, як описано. Тим то доцільно розчин хлоридів лужних металів довести до об'єму 50 куб. см (або 100 куб. см). З загального об'єму взяти та випарити 5 або 10 куб. см до 1 куб. см і визначати, як сказано. Спирт і етер треба заздалегідь випробувати на відсутність натрію. Час, потрібний на визначення натрію, не перебільшує однієї години.

¹ Протягом довгого часу запроваджувана в лабораторії кількісної аналізи Хем.-техн. ін-ту метода промивати самим спиртом майже не змінює наслідків, oprіч того, сушіння на вакуум-ексикаторі можна замінити 10-хвилинним сушінням в ексикаторі над CaCl_2 .

I. Аналіза вугілля

1. Як визначають сірку

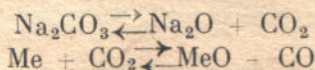
Суть визначення в тому, що сірку (з іскришу або ту, що входить до складу органічних сполук) оксидують до розчинного сульфату. Сульфат після низки операцій осаджують як BaSO_4 . На підставі ваги його обчислюють відсотковий уміст сірки в вугіллі.

Є низка метод, що за допомогою них визначають сірку; найвідоміша з них метода Ешка (Eschka).

а) Визначення сірки за Ешком¹

У головному метода Ешка сходить до оксидації сірки (головно, до чотиривалентної) за допомогою повітряного кисню в присутності магnezій-оксиду та соди. За Ешком магnezій-оксид відіграє роль передавача кисню, роль посередника; завдяки цьому сірка оксидується повніше й кількісніше. Сода ж відіграє роль основи, що зв'язує втворену сульфатну кислоту, даючи Na_2SO_3 .

Згодом з'явилася праця E. Deiss'a,² з якої видно, що сода сама по собі може бути оксидником [при високій температурі, згідно з такими рівняннями:



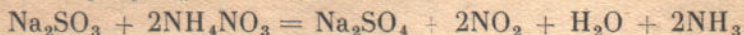
Щождо магnezій-оксиду, то роль його сходить на те, що він підтримує всю масу в пухкому вигляді, а це полегшує оксидаційний вплив соди та допомагає виділенню втвореного під час процесу вуглецьII-оксиду. Без магnezій-оксиду суміш вугілля з содою перетворюється в густу масу, що утруднює хід реакції.

У першій фазі, за Ешком, як сказано вище, сірка оксидується переважно до чотиривалентної сірки (сульфіт). Оксидації до

¹ Cbl., V (1874), 301; Zeit. f. anal. Ch., XIII (1874), 344; Öster. Zeitschr. 22.211.

² Eugen Deiss, Chem. Zeit., XXXIV (1910), 781. E. Deiss змішував з зневодненою содою порошок силіцію, вольфраму, молібдену та деяких стовів, клав у закрити з одного кінця тяжкотопку трубку й сильно нагрівав. Під час нагрівання через відкритий кінець трубки виділявся вуглецьII-оксид (CO), а металі кінець-кінцем оксидувалися до вищого ступеня оксидації (приміром, W оксидувався до WO_3 тощо).

шестивалентної сірки (до сульфату), за Ешком, доходять, нагріваючи втворений у першій фазі продукт з амоній-нітратом, при тому сульфїт переходить у сульфат:



Хід визначення

Спочатку готують суміш Ешка: беруть дві вагових частини магнезій-оксиду на одну частину соди й добре перемішують у порцеляновій ступці. Потім суміш нагрівають, добре мішаючи в порцеляновій чашці (не розжарюючи). Погрудковану масу знову розтирають на тоненький порошок і зсипають у банку з притертою затичкою.

Готову суміш Ешка конче потрібно випробувати на сульфат. Для того 2 г суміші обробляють соляною кислотою до кислої реакції та додають барій-хлориду.

Якщо виявиться, що в суміші Ешка є сульфат, а кращих речовин (соди та магнезій-оксиду) під руками немає, треба окремою спробою визначити кількість сірки в одному грамі суміші й зробити поправку на цю кількість. Спалюючи вугілля із сумішшю, найкраще вживати невеликих (на 10 г) чашечок з платинової бляхи; можна брати й платиновий бритваль. Один грам натонко споршкованого та зваженого в чашечці або в бритвалі вугілля перемішують з двома грамами суміші Ешка платиновою дротинкою або скляною паличкою. Чашечку чи бритваль щільно вставляють в отвір азбестового картону (10 × 10 см). Картон має оберетти суміш від палинкових газів, в яких є сульфїди, а їх може вібрати суміш.

Нагрівають спочатку обережно, далі дужче, під кінець нагрівають до червоного жару. Під час нагрівання щоразу мішають платиновою дротинкою чи скляною паличкою. Щокожного перемішування паличку (або дротинку) кладуть в абсолютно суху та чисту порцелянову чашку. Порошок, що назбирається в чашці (він же бо обсипається з дротини чи з палички), зсипають назад у платинову чашечку або бритваль.

Якщо несвоєчасно дуже нагріти чашку, то суміш надимається, найменші частки (а це помітно, як уважно спостерігати) розлітаються на всі боки й спричиняють утрати. Отже, через те нагрівати треба не вище від температури, що при ній горішній шар суміші починає коліватися. Нагрівають, час від часу мішаючи, доки зникнуть окремі крупинки вугілля й уся маса зробиться однаково ясно-сірою (це буває за $\frac{3}{4}$ —1 год.).

Прожарену масу по першій фазі охолоджують, а потім додають до неї 1 г (узагалі вагою, яка дорівнює вазі вугілля) надрібно споршкованого амоній-нітрату. Добре перемішують, нагрівають на великому вогні, протягом 5—10 хвилин. На цьому закінчується друга фаза оксидації сірки (до сульфату).

Потім виполіскують утворений сульфат гарячою водою. Для того всю прожарену масу пересипають у невелику склянку (прим.,

місткістю 50 куб. см), залишок змивають водою, кип'яють та дають осісти. У розчин переходять натрій-сульфат, сода та сліди магnezій-карбонату; нерозчинена маса є магnezій-оксид. Майже прозоре течиво зливають з осаду через невеликий фільтр, осад знову кип'яють в невеликою кількістю води, знову дають йому осісти, фільтрують і так роблять разів 5-6.

Треба пильнувати, щоб фільтрат не перебільшував 100 куб. см. А цього легко дійти тоді, коли промивати багато разів, але невеличкими пайками води. Фільтрат підкислюють міцною соляною кислотою до легкої кислій реакції (випробовуючи лякмусовим папірцем або додавши до розчину метилоранжу) і тоді додають 0,5 куб. см концентрованої соляної кислоти. Коли соду аневтралізовано соляною кислотою, у розчині втворюється багато натрій-хлориду; він помітно збільшує розчинність барій-сульфату.¹

Тим то, щоб осадити втворений сульфат, треба брати не меншу проти вжитої (півторачної проти обчисленої) кількості барій-хлориду. Обчислення доводить,² що навіть, коли сірки в вугіллі щось із 10⁰%, досить ужити 1 г барій-хлориду.

Щождо техніки осаджування, то її докладно описано в параграфі про визначення мідного вітріолу.

Не слід забувати головного правила про осаджування барій-сульфату: осаджувати треба гарячим розчином барій-хлориду з гарячого ж розчину сульфату, а фільтрувати й промивати на холоді.

На підставі прожареного осаду барій-сульфату визначають відсотковий уміст сірки в вугіллі (див. параграф про обчислення відсоткового вмісту).

За Ешком барій-сульфат осаджують, не видаляючи оксидів азоту, які перебільшують наслідки; поза тим, у розчині бувають сліди силікат-ангідриду, а це також збільшує наслідки.

Тим то, дбаючи про точніші наслідки, правильніше було б підкислений фільтрат випарити в порцеляновій чашці насухо, а від того азотові оксиди вивітрюються, і силікат-ангідрид переходить у нерозчинний стан. Сухий залишок обробляють гарячою водою, фільтрат підкислюють та осаджують барій-сульфат.

Фрезеніусів варіант³

Фрезеніус змінив методу Ешка в другій фазі, запропонувавши замість амоній-нітрату бромову воду.

Для того масу, добуту по прожарюванні вугіллі з сумішшю Ешка, змивають водою в склянку, заливають бромовою водою до виразно жовто-брунастого коліру й дають закипіти. У наслідок цього сірка оксидується до кінця. Осадивши осад, течиво фільтрують. Осілий

¹ Sacher, Chem. Zeit., 33 (1909), 941.

² При 10⁰% сірки в вугіллі в одному грамі (віденка) II буде 0,1 г, це відповідає 0,76 г барій-сульфату. Ця кількість менша проти тої, що ми II вважаємо за нормальну (244 : 200) приблизно в 1,6 разів, отже, і кількість барій-хлориду має бути в 1,6 разів менша проти відповідної кількості $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (233 \times 1,5) : 200 = 1,7$, тобто $1,7 : 1,6 = \sim 11$ грамів.

³ Quantitative chemische Analyse, II (1887), 85.

осад кілька разів промивають гарячою водою, фільтрат підкислюють солянцю кислотою, кип'ять, щоб видалити бром, і осаджують сульфат-йон барій-хлоридом.

Дехто спрощує Фрезеніусів варіант у тому розумінні, що масу, добуту при прожарюванні з сумішшю Ешка, змивають у склянку, додають бромової води до жовто-брунастого забарвлення, додають соляної кислоти до кислої реакції й кип'ять, поки вийде геть бром. Тоді фільтрують крізь маленький фільтр і промивають водою. У фільтраті сульфат-йон осаджують барій-хлоридом.

Цей спосіб можна виконувати за короткий час, але при ньому введено помітну кількість нового акцентору — магnezій-хлориду.

Як визначають сірку за Брунком (Brunk) ¹

За Брунком, оксидація сірки відбувається за одну фазу під впливом кобальт II-оксиду в струмені кисню в присутності соди. Сода потрібна, щоб зв'язати кислотний продукт оксидації. Кобальт II-оксид править за передавача кисню. Редукуючись до кобальт II-оксиду коштом кисню, він знов оксидується до кобальт III-оксиду. Оксидційну суміш готують, змішуючи дві частини кобальт III-оксиду ² з одною частиною безводної соди.

Одну частину дуже спорошкованого вугілля змішують з двома частинами оксидційної суміші в порцеляновому човнику; човник потім становлять у тяжкотопку скляну трубку. Один кінець цієї трубки з'єднаний з газозбирачем, з киснем, другий кінець трубки має корок, крізь який проходить звужена на кінці тоненька скляна трубка.

Тяжкотопку трубку закріплюють затискачем на штативі. Пропускають кисень, поки він займе всю трубку (тлійна тріска, піднесена до звуженого кінця трубки, спалахує). Нагрівають кінець човника, повернутий до звуженого кінця трубки; щойно почне вугілля тліти, полум'я приймають. Дальше горіння регулюють різною швидкістю припливу кисню. Горіння полум'ям не слід допускати. Коли тління зменшиться, то нагрівають човник по всій довжині його полум'ям і збільшують приплив кисню.

Цілковите припинення тління є прикмета того, що операція скінчилася; операція в цілому забирає щось із $\frac{1}{4}$ години.

Прохолий човник виймають, а вміст його кількісно виполіскують гарячою водою. Лушний фільтрат нагрівають, поки почне кипіти, додають декілька куб. см водень-пероксидату, щоб остаточно оксидувати, підкислюють солянцю кислотою й осаджують сульфат-йон барій-хлоридом.

Брунків спосіб визначається швидкістю виконання, але його застосовувати, коли сірки в вугіллі багато, небезпечно, тоді бо частину сульфату вперто затримує кобальт III-оксид.

¹ Chem. Zeit. Repert., 1905, 309.

² Фірма Шерінг-Кальбавм виготовляє кобальт III-оксид без сірки спеціально, щоб визначати сірку за Брунком.

Дальші поправки (сушіння та спалювання кобальт III-оксиду, оброблення залишку соляною кислотою, додаткове осаджування сульфат-йону барій-хлоридом та довге осідання осаду) знецінюють цю методу.

б) Найшвидший спосіб визначати сірку запропонували Тав та Бромлей. У ніклевому (або сталевому) бритвалі, місткістю 40—50 куб. см, змішують 0,7 г кам'яного вугілля з 16 г натрій-пероксидату (або 0,7 г коксу з 11,5 г натрій-пероксидату). Бритваль, перемішавши добре суміш, становлять у склянку на підставку так, щоб поміж дном бритваля та дном склянки була віддаль не більша за 1 см. У склянку наливають води стільки, щоб бритваль наполовину був занурений у склянку. Бритваль накривають покришкою з отвором посередині. Розпікають кінець дротини й вводять його крізь отвір у покришці в суміш. Суміш звогнюється, і горіння за три хвилини закінчується.

Тоді всю суміш розчиняють у воді, підкислюють соляною кислотою й, коли потрібно, фільтрують. З прозорого розчину осаджують сульфат-йон барій-хлоридом.

Сульфат-йон можна визначати не тільки методами вагової аналізи, але й об'ємноаналітичною, прим., метою насичення або йодометрією. Докладніше дивись про це по підручниках об'ємної аналізи.¹

2. Як визначають вогкість

Найшвидший спосіб визначати вогкість — це сушити вугілля при 105—110°. Але цей спосіб неточний, бо при більшому чи меншому піднесенні температури вугілля оксидується, вбираючи кисень з повітря, а від того більшає вага вугілля. За деякими даними помітно оксидується вугіль уже й при 45°. Отже, може статися й так, що під час сушіння зменшення ваги, що залежить від утрати води, припинається й помічається збільшення ваги.

На ділі вогкість у вугіллі визначають так.

Один грам надрібно спорозкованого вугілля важать в ампулі (укупі з пришлифованою покришкою), відкривши покришку, становлять у сушильну шафу біля живосріблової кульки термометра й сушать при 105—110° протягом півтори години. Потім накривають покришку, заклавши між шліфами смужку фільтрівного паперу, і охолоджують в ексикаторі протягом 20—30 хвилин. Витягши смужку паперу, накривають щільніше покришку й зважують. Тоді ще раз сушать протягом 15 хвилин, охолоджують і зважують до сталої ваги. Якщо вага збільшилася (хоча б і по другому сушінні), то зважують на попередню вагу.

Різницю в вазі показують на відсотки проти відсіпки. Точніше (але довше) вогкість визначають в ексикаторі над сульфатною кислотою (ще краще над фосфат-ангідридом). У цьому разі ампулі (без покришок) з вугіллям становлять в ексикатор з висмокованим повітрям. Як до вугілля, сталість ваги виявляється за добу чи дві

¹ Приміром, «Об'ємна аналіза» М. А. Тананаєва, вид. 1930 р.

3. Як визначають попіл

Найкраще визначати попіл у платиновій чашці, місткістю 10 куб. см. У платиновому бритвалі через менший його поперечник визначення загаюється. Коли визначають попіл у муфельних печах, то можна вживати порцелянових чашечок. Один грам вугілля зважують у платиновій чашечці й становлять в отвір азбестового картону або, хоч це й гірше, на порцеляновий трикутник. Спочатку фіксують чашечку так, щоб дно її було на деякій віддалі від полум'я. Вугілля спочатку висушують (щоб воно не грудкувалося), потім спалюють при розмірно низькій температурі, а наприкінці, коли об'єм вугільного порошку помітно зменшиться, нагрівають до червоного жару. Дуже нагрівати із самого початку не слід, не тільки через те, що можливі втрати (від вивітрювання), але й через те, що від швидкого нагрівання вугілля коксується, а втворений кокус важко спалювати.

Корисно під час нагрівання перемішувати вміст чашки. Для того її беруть щипцями за край та, злегка стукаючи, перетрушують порошок так, щоб весь час нові пайки його стикалися з атмосферним киснем.

Операцію можна вважати за закінчену, коли залишок набуде рівномірного сірого (від гіпсу) або червоно-бурого (від залізоIII-оксиду) кольору.

Охолоджену в ексикаторі чашечку зважують. Неперегорілий залишок є попіл; його позначають на відсотки проти відсіпки.

Попіл зваживши не викидають, а випробовують на повноту спалювання. Для того до попелу додають кілька куб. см спирту й перемішують. Якщо вугілля не все згоріло, то воно спливає в вигляді окремих крупинок над спиртом. Тоді спирт випарюють, а сухий залишок ще раз прожарюють до червоного жару протягом кількох хвилин і охолодивши остаточно зважують.

4. Як визначають кокус та леткі речовини

Якщо при визначенні попелу доводилося не дуже нагрівати спочатку, щоб не втворилося кокусу, то, визначаючи вихід кокусу, навпаки, доводиться з самого початку дуже нагрівати, саме для того, щоб кокус здобути.

Вихід кокусу буває всякий, залежно від величини полум'я, бритваля тощо. Щоб уникнути по змозі розбіжності в наслідках визначення, нормують деталі самої техніки визначення.

За Муком, відважують один грам вугілля в платиновому бритвалі, 30 мм заввишки, накривають покришкою й становлять на трикутник (бажано з платинового дроту, щоб можна було не вважати на його теплопровідність). Бритваль фіксують на штативі так, щоб дно його було на віддалі 3 см від отвору пальника; пальник має давати полум'я 18—20 см заввишки. Запалений пальник ставлять під бритваль так, щоб він одразу ж охопив зо всіх боків бритваль

полум'ям. Газуваті продукти, виходячи з-під покришки спалахують від полум'я й віночком горять навколо бритваля. За кілька хвилин віночок зникає, тоді нагрівати припиняють. Бритваль становлять в ексикатор і охолодивши зважують. Утрата ваги мінус вогість є леткі речовини; їх показують на відсотки.

Неперегорілий залишок мінус попіл є вихід кокусу; його показують на відсотки проти безпопільного вугілля.

Якщо по нагріванні на покришці залишиться чорний кіпоть, то покришку розжарюють до червоного жару, поки згорить увесь кіпоть. Тоді покришку кладуть на бритваль і, охолодивши в ексикаторі, зважують.

За «Инструкцією по лабораторным исследованиям угля и торфа»¹ леткі речовини треба визначати в платиновому бритвалі таких розмірів: $h = 35$ мм, горіш. $d = 32$ мм, нижній $d = 22$ мм; це відповідає формі № 7 Державного платинового заводу в Москві.

Величина відсіпки вугілля — 1 г. Нагріваючи вживають спиртового Бартелевого пальника № 2 з високим полум'ям, не меншим від 18 см. Для горіння вживають ратифікованого винного спирту спеціальної денатурації (2%-го метилового спирту). Бритваль становлять на платиновий трикутник на віддалі 8 см від дна бритваля до отвору пальника й відразу нагрівають повним полум'ям. Про момент закінчення нагрівання довідуються з язиків полум'я, що зникають з-під покришки.

Якщо правильно додержувати зазначених умов, суга сажі знавору покришки на момент закінчення нагрівання має зникнути.

II. Аналіза води

1. Як визначають суспендовані речовини

Якщо вода каламутна від змулених у ній часток, то важко з одного боку, визначити вагу речовин, змулених у воді, а з другого боку, неодмінно доводиться провадити дальшу аналізу тільки з в'сім прозорої води.

Визначаючи суспендовані речовини, воду сколочують і відмірюють один литр. Потім фільтрують скаламучену воду крізь висушений та зважений аналітичний фільтр.

Через те, що висушений фільтрівний папір дуже гігроскопічний, то зважувати конче потрібно в ампулі, закритій притертою затичкою.

Щоб мати висушений та зважений фільтр, беруть аналітичний фільтр ($d = 9$ см), згортають його, як це заведено для фільтрування, кладуть у зважену ампулю й сушать до сталої ваги при 105—110°. Звісно, зважуючи ампулю, слід закривати її.

Висушений та зважений фільтр кладуть на лійку й фільтрують крізь нього воду. Прозорий фільтрат випробовують на складники води, суспендовані речовини повнотою переносять на фільтр (якщо потрібно, змивають дестильованою водою) і промивають дестильо-

¹ Видання постійного бюро всеоюзних теплотехнічних з'їздів, Москва, 1925 р.

ваною водою. Фільтр з суспендованими речовинами кладуть знову в ту саму ампулю й сушать до сталої ваги.

Збільшена вага фільтра доведе вагу суспендованих речовин; вагу цю показують на міліграми в 1 літрі.

Суспендовані речовини це є мінеральні та органічні речовини. Якщо хочуть дізнатися про вміст неорганічної частини суспендованих речовин, то їх уклади з фільтром спалюють і прожарюють у платиновому бритвалі. Через те, що під час прожарювання карбонати перетворюються на оксиди, то сухий залишок змочують двома краплями насиченого розчину амоній-карбонату, випарюють та прожарюють, але так легенько, щоб бритваль не розжарювався до червоного жару. Зважують та вагу мінеральної частини суспендованих речовин показують на міліграми в одному літрі.

2. Як визначають густий залишок

На визначення густого залишку беруть 250—500 куб. см води. Фільтровану воду наливають не вище від половини в платинову (або порцелянову) чашку, місткістю щось із 100 куб. см, заздалегідь прожарену та зважену, і випарюють на водяному огрівнику. У міру того, як вода випаровує, її доливають, поки випариться потрібна кількість. Наприкінці посудину споліскують дистильованою водою й випарюють насухо. Сухий залишок сушать у сушильній шафі при 105—110° до сталої ваги. У перший раз зважують не раніш, як за годину.

Через те, що в сухому залишку бувають гігроскопічні речовини, які втруднюють зважування, то при повторних зважуваннях спочатку кладуть усі знайдені при попередніх зважуваннях важки, а потім кладуть на шальку чашку з густим залишком і швидко кінчають важити.

Вагу густого залишку показують на міліграми в одному літрі. По випарюванні чистої води залишається білий залишок; якщо в ній багато органічних речовин та заліза, то колір густого залишку буває жовтявий, бурий або червоно-бурий.

3. Утрати під час прожарювання

Визначати втрати під час прожарювання потрібно для того, щоб до деякої міри мати уяву про якість складників густого залишку. Уже спостереження над кольором густого залишку при прожарюванні може дати деякі вказівки на присутність органічних речовин.

Якщо залишок при прожарюванні не тьмяніє, а лишається білий, то це свідчить про відсутність органічних речовин.

Якщо під час прожарювання показується побуріння, що швидко переходить у білий колір, то це доводить, що в густому залишку є трохи органічних речовин.

Присутність великої кількості органічних речовин у залишку доводить інтенсивне побуріння, ба навіть почорніння, залишку, яке

зникає тільки по більш-менш довгому часі. Часом навіть відчувається запах смаленого пір'я.

Якщо органічних речовин дуже багато, здобути попіл білого кольору не завжди щастить.

Солі органічних кислот при прожарюванні перетворюються в карбонати, карбонати — в оксиди, нітрати — у нітрити, хлориди (а надто коли їх багато в воді) можуть вивітриватися. Вивітриється під час прожарювання також і кристалізаційна вода.

Звідси ясно, що не можна з утрати під час прожарювання зміркувати тільки про присутність органічних речовин.

Щоб визначити втрати при прожарюванні, зважений густий залишок прожарюють до червоного жару. Скоро забарвлення залишку перестало змінюватися, чашку охолоджують, а залишок змочують (та не раз) водою, насиченою вуглекислим газом. Воду випарюють, а чашку знову нагрівають на полум'ї, не даючи розжарюватися.

Охолоджують в ексикаторі й зважують.

Якщо в воді багато хлоридів, то доцільно до густого залишку додати певну кількість соди (як титрованого розчину), випарити, а далі й прожарити. За таких умов хлор (приміром, у магnezій-хлориді) не зникає, утворюється бо натрій-хлорид, а магnezій дає карбонат.

Звісно, зваживши густий залишок, з ваги його треба відняти вагу додаєної соди.

Різниця в вазі висушеного та прожареного залишку дасть утрату під час прожарювання; її показують на міліграми в одному літрі.

4. Як визначають твердість

Під твердістю води розуміють кількість у воді солей лужно-земельних металів, а саме солей кальцію та магnezію.

Через те, що магnezійних солей у воді буває менше, ніж кальційних, умовилися під твердістю розуміти тільки кількість кальцій-оксиду в воді, перераховуючи магnezій-оксид на кальцій-оксид. Для того досить знайдену кількість магnezій-оксиду помножити на 1,4, бо $56(\text{CaO}) : 40(\text{MgO}) = 1,4$.

Твердість показують на градуси, при тому під градусом розуміють уміст однієї частини CaO в 100 000 частинах води (французькі градуси) або вміст однієї частини CaCO_3 в 70 000 частинах води (тобто 1 гран = 0,0648 г в одному галоні = 4,543 літра, англійські градуси).

Отже, маємо співвідношення:

1 німецький градус = $1,25^\circ$ англійськ. = $1,79^\circ$ французьких

1 французький градус = $0,56^\circ$ німецьк. = $0,79^\circ$ англійськ.

1 англійськ. градус = $1,8^\circ$ німецьк. = $1,43^\circ$ французьких.

Відрізняють три види твердості: загальну, тимчасову й постійну. Щоб зрозуміти такий поділ, треба мати на увазі, що в воді солі кальцію та магnezію бувають у вигляді сульфатів, хлоридів та нітратів або ж у вигляді гідро-карбонатів.

Усі ці солі в цілому спричинюють загальну твердість.

Гідро-карбонати, розчинені в холодній воді, під час кип'ятіння осідають:



Через те вміст гідро-карбонатів кальцію та магнезійу в воді показують, як зникливу або тимчасову твердість.

Сульфати, хлориди та нітрати від кип'ятіння з розчину не виходять, а тому вони дають постійну твердість.

Очевидячки, різницю між загальною й постійною твердістю становить тимчасова твердість.

а) Загальну твердість найкраще визначати ваговим способом (див. нижче). Об'ємноаналітичні способи непевні.

б) Як визначають тимчасову твердість. — Беруть 100 куб. см повсім прозорої води, додають метилоранжу кілька краплин і титрують соляною кислотою до рожевого забарвлення.

Глухою спробою визначають, скільки треба витратити соляної кислоти, щоб мати таке саме рожеве забарвлення метилоранжу, доданого такою ж кількістю до 100 куб. см дистильованої води. Покази глухої спроби слід відняти від витраченої кількості соляної кислоти.

Припустимо, що на 100 куб. см води витрачено 3,23 куб. см соляної кислоти ($K = 0,10037$).

Обчислення. $3,20$ куб. см розчину $= 3,20 \times 0,10037 = 0,321$ куб. см розчину. 1 куб. см N розчину HCl відповідає $0,05$ г CaCO_3 . У 100 літрах $16,05$ г. Отже, твердість води дорівнює $16,05$ французьких градусів. Перерахувавши на німецькі, маємо:

$$\frac{16,05 \times 56}{100} = 8,99 \text{ німецьк. градусів}$$

в) Як визначають постійну твердість. — Готують розчин з однакових об'ємів децинормальних розчинів NaOH та Na_2CO_3 , визначають загальну їх лужність, тобто визначають сучинник нормальності загального розчину.

Ідкого натрію вживають, щоб осадити магнезій у вигляді $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (магнезій-карбонат помітно розчиняється в воді); сода, що є в розчині, осаджує кальцій, як кальцій-карбонат.

До 100 куб. см води додають 25 куб. см виготованого лужного розчину й випарюють у порцеляновій чашці на водяному огрівнику насухо. Надлишок соди та лугу виполіскують з сухого залишку провареною (щоб видалити CO_2), але остудженою, дистильованою водою й фільтрують у другу порцелянову чашку. У фільтраті весь надлишок соди та лугу; їх титрують соляною кислотою.

Обчислення. До 100 куб. см додано 25 куб. см лужного розчину ($K = 0,0983$); на титрування залишку витрачено $21,30$ куб. см розчину HCl , 25 куб. см $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} = 25$ куб. см $\times 0,0983 = 2,358$ куб. см розчину; $21,30$ куб. см $\text{HCl} = 21,30$ куб. см $\times 0,10037 = 2,138$ куб. см N розчину; $2,358$ куб. см $- 2,138$ куб. см $=$

= 0,22 куб. см 0,1N розчину. $0,05 \times 0,22 = 0,011$ г CaCO_3 в 100 куб. см. У 100 літрах — 11 грамів, тобто 11 французьких градусів або 6,16 німецьк. градусів.

Часом на титрування залишку лужного розчину (тобто суміші розчинів NaOH та Na_2CO_3) іде соляної кислоти більше, ніж це відповідає вжитій кількості лужного розчину. Така «негативна» твердість буває в воді, в якій є сода.

5. Як визначають здатність до окисдації за Кубелем

Під здатністю до окисдації води розуміють число грамів кисню, потрібного, щоб оксидувати органічні речовини, розчинені в 100 літрах води.

Окисдацію тут розуміється при цілком певних умовах: кип'ятіння протягом 10 хвилин у присутності сульфатної кислоти та надлишку перманганату.

Треба зважати на те, що ця метода має на увазі також і нітратні солі, і солі двовалентного заліза.

Хід визначення буде такий. — Насамперед готують 0,01N розчин оксалатної кислоти, за ним визначають 0,01N розчин перманганату. Дуже важливо, щоб сучинники нормальности обох розчинів були по можливості однакові.

Потім у конічну колбу, місткістю 300 куб. см, наливають 100 куб. см досліджуваної води, 5 куб. см сульфатної кислоти (1 : 3), 10 куб. см 0,01N розчину перманганату. Забарвлене течиво нагрівають, поки закипить, і підтримують кипіння протягом 10 хвилин. Тоді додають 10 куб. см оксалатної кислоти й титрують знебарвлене течиво розчином перманганату до рожевого забарвлення.

Здавалося б, що забарвлене течиво можна титрувати оксалатною кислотою до знебарвлення, проте цього уникають, бо перехід від забарвленого розчину до безколірного важче помітити, ніж перехід обернений. Отож краще знебарвити течиво надлишком оксалатної кислоти, а надлишок кислоти титрувати розчином перманганату.

Якщо сучинник нормальности перманганату далеко більший проти сучинника нормальности оксалатної кислоти, то від додавання 10 куб. см оксалатної кислоти розчин не знебарвиться.

Надлишок перманганату, потрібний, щоб забарвити 10 куб. см дистильованої води, конче потрібно врахувати, поставивши глуху пробу.

Обчислення. Напочатку встановлено, що на 10 куб. см розчину оксалатної кислоти ($K = 0,01N$) витрачено 9,9 розчину KMnO_4 .

Звідси:

$$K_{\text{KMnO}_4} = \frac{10 \times 0,01}{9,9} = 0,010101$$

До 100 куб. см досліджуваної води додано 15 куб. см розчину перманганату та 5 куб. см розводненої (1 : 3) сульфатної кислоти. По 10 хвилинах кип'ятіння додано 10 куб. см розчину оксалатної

кислоти, а на титрування надлишку оксалатної кислоти витрачено 4,4 куб. см перманганату. Значить, усього перманганату витрачено 19,4 куб. см.

На підставі добутих даних знаходимо сучинник нормальности розчинених у воді органічних речовин:

$$K = \frac{19,4 \times 0,010101 - 10 \times 0,01}{100} = 0,00096$$

За формулою $T = K \times N$, знаходимо титр за киснем:
 $T = 0,00096 \times 0,08 = 0,00000768$. Звідси на оксидацию органічних речовин, розчинених у 1 000 000 куб. см, тобто в 100 літрах води, витрачено 0,758 г кисню.

6. Як визначають хлор

Під таким підзаголовком треба розуміти визначення хлор-йону, зв'язаного з тим чи з тим катіоном (у природних водах, головню, з натрій-йоном).

Визначити хлор можна ваговим або об'ємноаналітичним способом (за Мором або за Фольгардом).

При ваговому визначенні 100—250 куб. см, як до вказівок кількісної аналізи, випарюють до невеликого об'єму (не більш, як 10 куб. см), відфільтровують від осаду, що випадає, крізь маленький фільтр (промивши його гарячою водою) і осаджують надлишком гарячого розчину срібло-нітрату, підкисленого нітратною кислотою. Фільтрують крізь Гучів бритваль та промивають, як зазначено в параграфі про визначення хлор-йону в вигляді срібло-хлориду.

Як визначають хлор об'ємноаналітичним способом за Мором

До 100 куб.см досліджуваної перевареної води додають 1-2 краплі насиченого розчину K_2CrO_4 і титрують 0,1 N розчином срібло-нітрату, поки зміниться колір індикатора.

Обчислення. На 100 куб. см досліджуваної води витрачено 5,80 куб. см срібло-нітрату ($K = 0,1 N$).

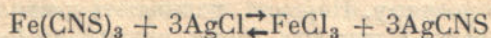
$$K_{Cl} = \frac{5,8 \times 0,1}{100} = 0,0058; T_{Cl} = 0,03545 \times 0,0058 = 0,0002056 \text{ г.}$$

В одному літрі — $0,0002056 \text{ г} \times 100000 = 20,56 \text{ мг.}$

Як визначають хлор за Фольгардом.

До 100 куб. см досліджуваної води додають 2 куб. см насиченого розчину галуни (обробленого концентрованою нітратною кислотою до якнайбільшого знебарвлення) та 10 куб. см 0,1 N розчину срібло-нітрату.

Нагривають та добре перемішують, щоб більша частина срібло-хлориду збилася в крупинки. Тоді залишок срібло-нітрату відтитрують, поки зміниться барва індикатора. Барва індикатора має триматися протягом кількох секунд. На дальше поступінне зникання барви можна не зважати, бо воно є наслідок взаємодії залізоIII-тіоціанату з срібло-хлоридом:



Обчислення. До 100 куб. см досліджуваної води додано 10 куб. см розчину срібло-нітрату ($K = 0,1N$); на зворотне титрування витрачено 6,70 куб. см розчину амоній-тіоціанату ($K = 0,1$).

$$K_{\text{Cl}} = \frac{10,00 \times 0,1 - 6,70 \times 0,1}{100} = 0,0033$$

$$T_{\text{Cl}} = 0,0345 \times 0,0033 = 0,000117; \text{ у } 100 \text{ літрах } 11,7 \text{ мг}$$

1. Якщо титрувати воду за Мором, не переваривши її попередю, то в наслідок взаємодії срібло-нітрату з розчиненими гідро-карбонатами осідає не тільки срібло-хлорид, але й карбонат. Отож через те конче потрібно перед титруванням, за Мором, воду прокип'ятити, щоб розкласти гідро-карбонати.

Навпаки, титруючи за Фольгардом, маємо більше хлору в воді, бо доводиться витратити більше AmCNS . Тим то, визначаючи за Фольгардом, титрують до першого сталого забарвлення, не зважаючи на дальше поступінне забарвлення.

2. Якщо в воді багато органічних речовин, що від них може осісти срібло-йон, то, визначаючи хлор, воду треба випарити, додавши соди (щоб запобігти вивітрювання хлору), залишок прожарити, обробити гарячою водою та відфільтрувати. Підкислений фільтрат титрувати за Фольгардом.

7. Як визначають SO_3

Ваговим або об'ємноаналітичним способом визначають у воді сульфат-йони, перерахують на SO_3 і показують його на міліграми в літрі.

При ваговому визначенні 250 куб. см (або більше, як до вказівок кількісної аналізи) досліджуваної води випарюють до 100 куб. см і фільтрують від осілого кальцій-карбонату. Осаджують сульфат-йон, як BaSO_4 . Отак видаляти з розчину кальційні солі бажано, вони бо за Van't Kruys'ом дають дуже виразне явище спряженого осаджування.

Фільтрат підкислюють і осаджують барій-хлоридом, як показано в параграфі про визначення сульфат-йону в мідному вітріолі.

Добутий барій-сульфат перерахують на SO_3 і позначають SO_3 на міліграми в 1 літрі.

Як визначають SO_3 об'ємноаналітичним способом за Брунсом¹

Наливають 150 куб. см досліджуваної води в мірчу колбу, місткістю 200 куб. см, і додають 5 куб. см змуленого в воді барій-хро-

¹ Zeit.f. anal. Ch., XLV (1906), 579, 852.

мату. Потім доливають один куб. см концентрованої соляної кислоти. Суміш сколочують, поки течно забарвиться (через розчинення барій-хромату) у яскравий жовтий колір. Тоді чекають з півгодини, а потім нейтралізують амоніяком.

Для того обчислюють потрібну на нейтралізацію одного куб. см соляної кислоти кількість амоніяку з надлишком 0,1-0,2 куб. см і доливають до розчину. Нарешті, доливають дистильованої води до риски, сколочують і чекають, поки розчин зробиться прозорий. Прозорий розчин понад 100 куб. см фільтрують крізь сухий фільтр і беруть з прозорого фільтрату 100 куб. см на титрування.

До відфільтрованих 100 куб. см додають підкисленого розчину калій-йодиду, чекають з півгодини й титрують осілий йод 0,05N розчином натрій-тіосульфату.

Щоб йод не вивітриювався за час півгодинного чекання, найкраще титрувати в колбі з притертою затичкою.

З витраченого на титрування об'єму натрій-тіосульфату треба відняти 0,15 куб. см 0,05 N розчину натрій-тіосульфату, на кожні 100 куб. см фільтрату (поправка на розчинність BaCrO_4).

Обчислення. Припустимо, що на 100 куб. см фільтрату витрачено 6,46 куб. см близько 0,05 N розчину натрій-тіосульфату ($K = 0,04817$). Віднімаючи 0,15 куб. см, матимемо 6,31 куб. см. Через те, що сучинник переходу тут дорівнює $\frac{2}{3}$, то маємо:

$$K'_{\text{so}_2} = \frac{6,31 \times 0,04817}{100} \times \frac{2}{3} = 0,002064$$

Знайдений сучинник нормальности стосується до розведеної в $\frac{200}{150} = \frac{4}{3}$ раза води. Очевидно, для нерозведеної води

$$K''_{\text{so}_2} = 0,002064 \times \frac{4}{3} = 0,0027019$$

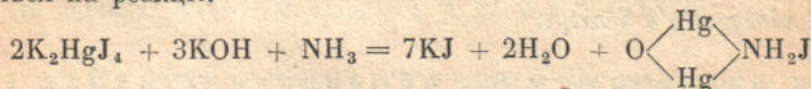
Звідси:

$$T_{\text{so}_2} = 0,0027019 \times 0,04003 = 0,00010816$$

В одному літрі матимемо 0,10816 г або 108,16 мг.

8. Як визначають амоніак

Насамперед роблять якісну реакцію на амоніак, уживаючи Несслерового реактиву. Якщо наслідки будуть позитивні, беруться до кількісного (кольориметрійного) визначення амоніяку, що ґрунтується на реакції:



Як відкривають, так і визначають амоніак за допомогою Несслерового реактиву; реактив цей є лужний розчин комплексної соли—

K_2HgJ_4 . Несслерів реактив з амоніяком дає сполуку: $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2\text{J} \\ \text{Hg} \end{array}$

Якщо амоніяку будуть сліди, утворена сполука забарвлює воду від жовтого до червоно-бурого кольору; а якщо амоніяку розмірно більше, утворюється червоно-бурий осад.

На визначення амоніяку потрібні такі реактиви. 1. Несслерів реактив. Його готують¹ так, що 13 г сублимату розчиняють у 800 куб. см кипілої води й додають насиченого розчину 305 г калій-йодиду. Якщо розчин прозорий, то до нього додають краплинами насиченого на холоді розчину сублимату, поки з'явиться невеличкий осад, що не зникає. Тоді в здобутому течиві розчиняють 160 г їдкого калію або 120 г їдкого натрію, а потім увесь розчин доводять дестильованою водою до одного літра. Ще додають сублимату, поки втвориться незниклий осад, і дають йому осісти.

Коли осад геть увесь осяде, зливають зовсім прозоре течиво із злегка жовтявим відтінком.

Виготований розчин, як запасний, зберігають, добре його закоркувавши. У міру потреби його відливають у невеличкі реактивні пляшки.

2. Розчин амоній-хлориду відомої концентрації. Його одержують, розчинивши в одному літрі води 3,16 г перекристалізованого амоній-хлориду. Один куб. см такого розчину відповідає одному міліграмові амоніяку. Цей розчин розводять удесятеро, щоб досліджувати воду, яка має сліди амоніяку.

3. Розчин їдкого натрію готують, розчинивши 20 г їдкого натрію в 100 куб. см дестильованої води.

4. Розчин соди готують, розчинивши 34 г чистого прожареного натрій-карбонату в 100 куб. см.

5. Розчин сегнетової соли готують, розчинивши при нагріванні 50 г кристалічної соли в 100 куб. см води. Щоб оберегти добутий розчин від цвілі, до нього додають 5 куб. см Несслерового реактиву й залишають стояти протягом кількох днів, поки осад геть увесь осяде.

Звісно, дестильована вода, що її вживають, готуючи розчини амоній-хлориду, соди, їдкого натрію, має бути цілком вільна від амоніяку.

Х і д визначення

Беруть у два циліндри з притертими затичками, місткістю близько 120 куб. см, розчину сегнетової соли, два куб. см Несслерового реактиву й струшують, при тому мають забарвлення тої чи тої інтенсивності.

У другий циліндр наливають 100 куб. см дестильованої води, 2 куб. см сегнетової соли, 2 куб. см Несслерового реактиву й сколочують, при тому жодного забарвлення не має бути. Потім у той самий циліндр додають з бюрети (найкраще з мікробюрети) краплинами та весь час струшуючи розчину амоній-хлориду, поки забарвлення розчину стане точнісінько таке саме, як і в першому циліндрі.

¹ Fresenius, Quantitative chemische Analyse, II, 1887.

Обчислення. Припустимо, що, щоб мати однакове забарвлення, ми додали 0,4 куб. см розчину амоній-хлориду, розведеного десятикрато. Тоді матимемо в 100 куб. см досліджуваної води $0,4 \times 0,1 = 0,04$ мг амоніаку, а в одному літрі — 0,4 мг.

Якщо в воді багато кальцію та магнезії, то від додавання Несслерового реактиву може випасти густий осад, і через нього не можна провадити кольориметрійного дослідження. У такому разі треба кальцій та магнезій видалити в формі кальцій-карбонату та магnezій-гідроксиду, додавши до 300 куб. см досліджуваної води по 2 куб. см розчинів соди та їдкого натрію. Коли осад осядуть, на дослідження беруть зовсім прозору воду.

9. Як визначають нітратну кислоту за Ульшом

Якщо кількісними реакціями (за допомогою бруцину або дифеніламіну) почастило виявити в воді нітратну кислоту, то беруться визначати її кількісно.

Ульшів спосіб ґрунтується на редукції нітратної кислоти воднем (у момент виділення) до амоніаку:



Утворений амоніак вбирає надлишок титрованої сульфатної кислоти, а зайвину сульфатної кислоти відтитровують їдким натром.

Хід визначення

Підкислюють сульфатною кислотою 500—1000 куб. см досліджуваної води й випарюють у порцеляновій (або платиновій) чашці до невеликого (20—25 куб. см) об'єму. Потім виливають з чашки воду в конічну колбу, місткістю 300 куб. см. Чашку споліскують дестильованою водою. Колбу накривають невеликою лійкою, що кінчик її зрізано та залютовано. У лійку наливають воду й мінняють її в міру нагрівання. Піднявши лійку, наливають у колбу 10 куб. см сульфатної кислоти з пит. вагою 1,35, (щось із 45%) і сиплють 5 г металевого заліза (у порошок).

Потім нагрівають колбу з умістом протягом 10 хвилин, попередньо злегка, а далі протягом 5 хвилин, нагріваючи до кипіння; тоді редукцію можна вважати за закінчену. Змивають лійку водою, наливають у колбу мало не 100 куб. см дестильованої води, додають 25 куб. см розчину NaOH, пит. ваги 1,35 (щось із 31%), сполучають з Лібіховим холодником і переганяють у конічну колбу, де є 25 куб. см 0,1 N розчину сульфатної кислоти. Переганяють, доки в колбі залишиться мало не половина течива; це буває приблизно за півгодини.

Скінчивши переганяти, зайвину сульфатної кислоти титрують титрованим розчином їдкого натрію.

Обчислення. Узято 1000 куб. см досліджуваної води. Ужито 25 куб. см 0,1 N розчину сульфатної кислоти; на зворотне титрування

витрачено 5,50 куб. см 0,1 N їдкого натрію. Значить, на нейтралізацію амоніяку пішло $25,00 - 5,50 = 19,50$ куб. см сульфатної кислоти. Через те, що 1 куб. см 0,1 N розчину сульфатної кислоти відповідає 1,7 мг амоніяку або 5,4 мг N_2O_5 то в 1000 куб. см має бути $5,4 \times 19,5 = 105,3$ мг нітратної кислоти.

10. Як визначають нітритну кислоту

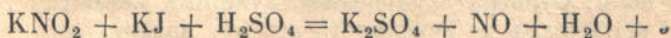
(За Тромсдорфом)

Коли реакція крохмалю з йодом указала на присутність нітритної кислоти, то беруться до кількісного (кольориметрійного) її визначення (за Тромсдорфовим способом, як за найпростішим).

Для визначення потрібний розчин цинк-йодиду в крохмалевому клейстрі; клейстер готують так.

4 г крохмалю розтирають у ступці з 5—10 куб. см води. Усю розтерту масу переливають у пробівку, додають 20—25 куб. см води й струшують з силою. Змудений крохмаль наливають пайками до 200 куб. см кип'ячої води й увесь час енергійно перемішують. Кип'ятять, поки весь крохмаль перетвориться на клейстер. До охолодженого розчину додають 20 г цинк-хлориду та 2 г цинк-йодиду, добре перемішують і розводнюють до одного літра. Залишають на ніч спокійно стояти й фільтрують крізь згортковий фільтр. Через те, що крохмалевий клейстер повільно фільтрується, фільтри доводиться не раз міняти.

Прозорий розчин переховують у темному та прохолодному місці. Окрім того, готують розчин натрій-нітриту, розчинивши його 1,815 г в одному літрі дистильованої води. Один куб. см такого розчину відповідає 1 мг нітрит-ангідриду (N_2O_3). Отже, виготований розчин надто міцний; його розводнюють у 100 разів і потім уживають, визначаючи нітритну кислоту. Визначення ґрунтується на такій реакції:



Вивільнений йод забарвлює крохмаль, і з інтенсивности забарвлення довідуються про кількість нітритної кислоти.

Хід визначення

Беруть п'ять однакових циліндрів місткістю 120 куб. см. В один з них наливають 100 куб. см досліджуваної води, а в решту натрій-нітриту (1 куб. см = 0,01 мг N_2O_3). У всі чотири кольориметри наливають дистильованої води до 100 куб. см.

Тоді в усі п'ять циліндрів наливають по два куб. см крохмалевого клейстру, а потім по 1 куб. см сульфатної кислоти (1 : 3), швидко закорковують, скочують і чекають 5 хвилин. Порівнюють забарвлення досліджуваної води з забарвленням води в одному з чотирьох циліндрів і вважають, що досліджувана вода має стільки

само нітритної кислоти, скільки й однакова забарвленням вода в одному з чотирьох циліндрів.

Обчислення. Припустімо, що забарвлення досліджуваної води збіглося з забарвленням води в циліндрі, де наллято 3 куб. см натрій-нітриту, які відповідають 0,03 мг N_2O_3 . Отже, і 100 куб. см досліджуваної води також мають 0,03 мг N_2O_3 , а в літрі—0,3 мг.

Якщо забарвлення досліджуваної води з'являється одразу, а не по кількох хвилинах, то воду заздалегідь треба розвести. Якщо забарвлення досліджуваної води не збігається з забарвленням стандартних розчинів, то операцію треба повторити, змінивши відповідно концентрацію натрій-нітриту в стандартних розчинах.

11. Як визначають SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O і SO_3

Визначати зазначені в підзаголовку складники густого залишку від води—це значить повторювати визначення відповідних складників силікату, як це, приміром, описано в параграфі про оксалатну методу аналізу силікату (коли видалено силікат-ангідрид).

Хід визначення буде такий.

Випарюють насухо 1 літр (чи більше) води, підкисленої заздалегідь до виразної кислої реакції соляною кислотою. Сухий залишок змочують міцною соляною кислотою й за чверть години обробляють десятьма куб. см гарячої води, фільтрують крізь маленький фільтр. Фільтр промивають насамперед розведеною соляною кислотою, а потім гарячою дистильованою водою. Фільтр, ще мокрий, спалюють і прожарюють у зваженому платиновому бритвалі. Отже, добуте збільшення ваги є SiO_2 ; його показують на міліграми в одному літрі. Фільтрат випарюють мало не насухо й обробляють надлишком суміші амоніяку з амоній-карбонатом. Перемішавши, осад обробляють такою кількістю гарячої води, щоб було легко фільтрувати. Осад промивають гарячим 2%-им розчином амоній-нітрату, щоб видалити хлор-йони. Фільтрат з магнізієм, лужними металами та сульфат-йоном випарюють до невеликого об'єму, переливають у платиновий або порцеляновий бритваль, випарюють насухо й прожарюють, поки вивітряться амонійні солі. Сухий залишок змочують кількома краплями соляної кислоти, а потім додають до нього кілька краплин міцного розчину барій-хлориду, випарюють насухо й злегка (250—300°) прожарюють. Прожарений залишок змочують кількома краплями соляної кислоти та кількома куб. см гарячої води, фільтрують крізь дуже маленький фільтр і промивають осад $BaSO_4$ холодною водою, щоб видалити хлор-йони. Фільтр з частиною осадку переносять у той самий бритваль, де має бути більша частина $BaSO_4$, сушать, спалюють фільтр і прожарюють. Збільшена вага бритваля дає вагу $BaSO_4$; його перечисляють на SO_3 і показують SO_3 на міліграми в одному літрі.

Фільтрат від $BaSO_4$ випарюють насухо з надлишком оксалатної кислоти й прожарюють. Прожарений залишок обробляють гарячою водою, при тому в фільтрат переходять Na_2CO_3 і K_2CO_3 , а $BaCO_3$

та MgO залишаються нерозчинні. Нерозчинний залишок обробляють невеликою зайвину розведеною сульфатною кислотою, при тому барій-сульфат, що осідає, промивши, викидають геть, а магnezій-сульфат, що проходить у фільтрат, обробляють натрій-фосфатом, амоній-хлоридом та амоніяком. Прожарений осад дає $Mg_2P_2O_7$, його перерахують на MgO і показують на міліграми в одному літрі.

Фільтрат з Na_2CO_3 та K_2CO_3 титрують соляною кислотою й показують у вигляді Na_2O на міліграми в одному літрі. Якщо потрібно, калій визначають окремо хлорплатинатною мето­дою, з різниці обчислюють натрій-оксид.

Осад з $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ та $CaCO_3$ розчиняють у якнайменшій кількості соляної кислоти, а розчин обробляють невеличкою зайвиною амоніякового розчину. Якщо течива проти осаду мало, обробляють осад гарячою водою й фільтрують. У фільтраті — кальцій-хлорид; його осаджують, як кальцій-оксалат. Кальцій-оксалат, прожарений, дає CaO , його показують на міліграми в одному літрі.

Осади алюміній-гідроксиду та залізоIII-гідроксиду по прожаруванні дають Al_2O_3 та Fe_2O_3 ; їх також показують на міліграми в одному літрі.

Якщо потрібно окремо визначити алюміній та залізо, гідроксиди їхні розчиняють у соляній кислоті й відокремлюють ідним натрієм.

Для того лужний розчин підкислюють нітратною кислотою й осаджують алюміній-йон як гідроксид; гідроксид цей, відфільтрований, промитий та прожарений, дає Al_2O_3 .

Алюміній визначають як Al_2O_3 , а залізо або зважують, прожаривши гідроксид, як Fe_2O_3 , або визначають кольориметрійним способом.

Докладніші відомості про описаний хід визначення треба шукати при викладі аналізу силікатів.

Таблиця 1

Атомова вага елементів (1929 р.)

Азот	N	14,008	Ніобій	Nb	93,5
Алюміній	Al	26,97	Оливо	Pb	207,21
Барій	Ba	137,36	Осмій	Os	190,9
Берилій	Be	9,02	Паладій	Pd	106,7
Бісмут	Bi	209,0	Плутинна	Pt	195,23
Бор	B	10,82	Празеодим	Pr	140,92
Бром	Br	79,916	Радій	Rh	102,9
Ванадій	V	50,95	Ртуть	Hg	200,61
Водень	H	1,0078	Рубідій	Rb	85,45
Вольфрам	W	184,0	Рутеній	Ru	101,7
Вуглець	C	12,000	Селен	Se	79,2
Галій	Ga	09,72	Силіцій	Si	28,06
Германій	Ge	72,60	Сірка	S	32,06
Залізо	Fe	55,82	Срібло	Ag	107,88
Золото	Au	197,2	Стибій	Sb	121,76
Індій	In	114,8	Стронцій	Sr	87,63
Іридій	Ir	193,1	Талій	Tl	204,39
Ітрій	Y	88,93	Тантал	Ta	181,5
Йод	J	126,93	Телур	Te	127,5
Кадмій	Cd	112,41	Титан	Ti	47,90
Калій	K	39,104	Торій	Th	232,12
Кальцій	Ca	40,07	Уран	U	238,14
Кисень	O	16,000	Флюор	F	19,00
Кобальт	Co	58,94	Фосфор	P	31,02
Лантан	La	138,90	Хлор	Cl	35,46
Літій	Li	6,94	Хром	Cr	52,01
Магnezій	Mg	24,32	Цезій	Cs	132,81
Манган	Mn	54,93	Церій	Ce	140,13
Мідь	Cu	63,57	Цинк	Zn	65,38
Молібден	Mo	96,0	Цирконій	Zr	90,6
Натрій	Na	22,997			
Нікель	Ni	58,09			

Таблиця II

Питома вага сильних кислот при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ у безповітряному просторі

за С. Lunge

Пит. в. $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (безповітр. прост.)	Ваговий відсоток			Пит. в. $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (безповітр. прост.)	Ваговий відсоток		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO
1.000	0,16	0 10	0 09	1 175	34 42	28 63	24 12
1.005	1,15	1 00	0 83	1 180	35 39	29 38	24 76
1.010	2 14	1,90	1 57	1 185	36 31	30,13	25 40
1.015	3,12	2 80	2 30	1,190	37 23	30 88	26,04
1 020	4 13	3,70	3 03	1,195	38 16	31 62	26,68
1 025	5,15	4 60	3,76	1,200	39 11	32,36	27,32
1 030	6 15	5 50	4 49	1 205	—	33 09	27,95
1.035	7 15	6 38	5 23	1 210	—	33,82	28 58
1 040	8,16	7 26	5 96	1,215	—	34 55	29 21
1.045	9,16	8,13	6 67	1 220	—	35 28	29,84
1.050	10,17	8 99	7 37	1 225	—	36 03	30,48
1.055	11 18	9 84	8 07	1 230	—	36 78	31,11
1 060	12 19	10,68	8 77	1,235	—	37 53	31 70
1 065	13 19	11 51	9 47	1,240	—	38 29	32 28
1 070	14 17	12 33	10 19	1 245	—	39,05	2 86
1,075	15 16	13 15	10,90	1 250	—	39 82	33 43
1 080	16 15	13 95	11 60	1 255	—	40 58	34,00
1,085	17 13	14,74	12 30	1 260	—	41 34	34,57
1,090	18 11	15 53	12 99	1 265	—	42 10	35,14
1 095	19 06	16 32	13 67	1 270	—	42 87	35,71
1 100	20,01	17 21	14 35	1 27 5	—	43 64	36,29
1,105	20 97	17 89	15 03	1,280	—	44 41	36,87
1 110	21 92	18 67	15,71	1 285	—	45 18	37,45
1 115	22 86	19 45	16 36	1 290	—	45 95	38,03
1,120	23,82	20,23	17,01	1 295	—	46 72	38,61
1 125	24 78	21 00	17 66	1,300	—	47 49	39,19
1,130	25 76	21 77	18 31	1 305	—	48 26	39,77
1 135	2 70	22 54	18,96	1 310	—	49 07	40,35
1 140	27,66	23 31	19 61	1 315	—	49 89	40,93
1,145	28 61	24 08	20,26	1 320	—	50 71	41 50
1 150	29 57	24 84	20 91	1 325	—	51 53	42,08
1 155	30,55	25,60	21 55	1 330	—	52,37	42 66
1,160	31 52	26 36	22 19	1 335	—	53 22	43,20
1 165	32 49	27,17	22 83	1 340	—	54 07	43,74
1,170	33,46	27,88	23 47	1,345	—	54,93	44,28

Табл. II (далі)

Пит. вага при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (безповітр. прост.)	Ваговий відсоток		Пит. в. $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (безповітр. прост.)	Ваговий від- соток H_2SO_4	Пит. в. $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (безповітр. прост.)	Ваговий від- соток H_2SO_4
	HNO_3	H_2SO_4				
1 350	55,79	44,82	1,540	63,43	1,730	79,80
1,355	56,66	45,35	1,545	63,85	1,735	80,24
1,360	57,57	45,88	1,550	64,21	1,740	80,68
1,365	58,48	46,41	1,555	64,67	1,745	81,12
1,370	59,39	46,94	1,560	65,08	1,750	81,56
1,375	60,30	47,47	1,565	65,49	1,755	82,00
1,380	61,27	48,00	1,570	65,90	1,760	82,44
1,385	62,24	48,53	1,575	66,30	1,765	82,88
1,390	63,23	49,06	1,580	66,71	1,770	83,32
1,395	64,25	49,59	1,585	67,13	1,775	83,90
1,400	65,30	50,11	1,590	67,59	1,780	84,50
1,405	66,40	50,63	1,595	68,05	1,785	85,10
1,410	67,50	51,15	1,600	68,51	1,790	85,70
1,415	68,63	51,66	1,605	68,97	1,795	86,30
1,420	69,80	52,15	1,610	69,43	1,800	86,90
1,425	70,98	52,63	1,615	69,89	1,805	87,60
1,430	72,17	53,11	1,620	70,32	1,810	88,30
1,435	73,39	53,59	1,625	70,74	1,815	89,05
1,440	74,68	54,07	1,630	71,16	1,820	90,05
1,445	75,98	54,55	1,635	71,57	1,825	91,00
1,450	77,28	55,03	1,640	71,99	1,830	92,10
1,455	78,60	55,50	1,645	72,40	1,835	93,43
1,460	79,98	55,97	1,650	72,82	1,840	95,60
1,465	81,82	56,43	1,655	73,23	1,8405	95,95
1,470	82,90	56,90	1,660	73,64	1,8410	97,00
1,475	84,45	57,37	1,665	74,07	1,8415	97,70
1,480	86,05	57,83	1,670	74,51	1,8410	98,20
1,485	87,70	58,28	1,675	74,97	1,8405	98,70
1,490	89,60	58,74	1,680	75,42	1,8400	99,20
1,495	91,60	59,22	1,685	75,86	1,8395	99,45
1,500	94,09	59,70	1,690	76,30	1,8390	99,70
1,505	96,39	60,18	1,695	76,73	1,8385	99,95
1,510	98,10	60,65	1,700	77,17	—	—
1,515	99,07	61,12	1,705	77,60	—	—
1,520	99,67	61,59	1,710	78,04	—	—
1,525	—	62,06	1,715	78,48	—	—
1,530	—	62,53	1,720	78,92	—	—
1,535	—	63,00	1,725	79,36	—	—

Таблиця III

Питома вага розчинів їдкого калію та натрію при 15°C

Питома вага	Відсоток КОН	Відсоток NaOH	Питома вага	Відсоток КОН	Відсоток NaOH
1,007	0,9	0,61	1,252	27,0	22,64
1,014	1,7	1,20	1,263	28,0	23,67
1,022	2,6	2,00	1,274	28,9	24,81
1,029	3,5	2,71	1,285	29,8	25,80
1,037	4,5	3,35	1,297	30,7	21,83
1,045	5,6	4,00	1,308	31,8	27,80
1,052	6,4	4,64	1,320	32,7	28,83
1,060	7,4	5,29	1,332	33,7	29,93
1,67	8,2	5,87	1,345	34,9	31,22
1,075	9,2	6,55	1,357	35,9	32,47
1,083	10,1	7,31	1,370	36,9	33,69
1,091	10,9	8,00	1,383	37,8	34,96
1,100	12,0	8,68	1,397	38,9	36,25
1,108	12,9	9,42	1,410	39,9	37,47
1,116	13,8	10,06	1,424	40,9	38,80
1,125	14,8	10,97	1,438	42,1	39,99
1,134	15,7	11,84	1,453	43,4	41,41
1,142	16,5	12,64	1,468	44,6	42,83
1,152	17,6	13,55	1,483	45,8	44,38
1,162	18,6	14,37	1,498	47,1	46,15
1,171	19,5	15,13	1,514	48,3	47,60
1,180	20,5	15,91	1,530	49,4	49,02
1,190	21,4	16,77	1,546	50,6	—
1,200	22,4	17,64	1,563	51,9	—
1,210	23,3	18,58	1,580	53,2	—
1,220	24,2	19,58	1,597	54,5	—
1,231	25,1	20,59	1,615	55,9	—
1,241	26,1	21,42	1,634	57,5	—

Таблиця IV

Питома вага розчину амоніяку при 15°C за Lunge

Питома вага	Відсот. NH_3	Питома вага	Відсот. NH_3
1,000	0,00	0,940	15,63
0,998	0,45	0,938	16,22
0,996	0,91	0,936	16,82
0,994	1,37	0,934	17,42
0,992	1,84	0,932	18,03
0,990	2,31	0,930	18,64
0,988	2,80	0,928	19,25
0,986	3,30	0,926	19,87
0,984	3,80	0,924	20,49
0,982	4,30	0,922	21,12
0,980	4,80	0,920	21,75
0,978	5,30	0,918	22,39
0,976	5,80	0,916	23,03
0,974	6,30	0,914	23,68
0,972	6,80	0,912	24,33
0,970	7,31	0,910	24,99
0,968	7,82	0,908	25,65
0,966	8,33	0,906	26,31
0,964	8,84	0,904	26,98
0,962	9,35	0,902	27,65
0,960	9,91	0,900	28,33
0,958	10,47	0,898	29,01
0,956	11,03	0,896	29,69
0,954	11,60	0,894	30,37
0,952	12,17	0,892	31,05
0,950	12,74	0,890	31,75
0,948	13,31	0,888	32,50
0,946	13,88	0,886	32,25
0,944	14,46	0,884	34,10
0,942	15,04	0,882	34,95

Таблиця V

Для скалі ареометра Боме. За Н. Landolt'ом

А. Для течив, важчих за воду при 15°

Градуси	Питома вага	Градуси	Питома вага	Градуси	Питома вага
0	1,000	23	1,190	45	1 453
1	1,007	24	1,200	46	1 408
2	1,014	25	1,210	47	1,483
3	1 021	26	1 220	48	1,498
4	1,029	27	1 230	49	1 514
5	1 036	28	1 241	50	1,530
6	1.043	29	1 251	51	1 547
7	1 051	30	1 262	52	1 563
8	1,059	31	1,274	53	1 580
9	1,066	32	1 285	54	1,598
10	1 074	33	1,296	55	1,616
11	1,082	34	1 308	56	1 634
12	1 091	35	1 320	57	1 653
13	1,099	36	1,332	58	1 672
14	1 107	37	1,345	59	1 692
15	1,116	38	1 357	60	1 712
16	1.125	39	1 370	61	1,732
17	1,133	40	1 384	62	1,753
18	1,142	41	1 397	63	1 775
19	1,152	42	1,411	64	1 797
20	1,161	43	1,424	65	1,820
21	1 170	44	1,439	66	1,842
22	1,180		1,439		

В. Для течив, легших за воду при 12,5°

Градуси	Питома вага	Градуси	Питома вага	Градуси	Питома вага
10	1,0000	27	0,8957	44	0 8111
11	0,9932	28	0 8902	45	0,8066
12	0,9865	29	0 8818	46	0 8022
13	0,9799	30	0,8795	47	0,7978
14	0,9733	31	0 8742	48	0,7936
15	0,9669	32	0 8690	49	0 7892
16	0,9605	33	0 8639	50	0,7849
17	0,9512	34	0 8588	51	0,7807
18	0,9480	35	0 8538	52	0 7766
19	0,9420	36	0,8488	53	0 7725
20	0,9359	37	0,8439	54	0 7684
21	0,9300	38	0,8391	55	0 7613
22	0,9241	39	0 8343	56	0,7604
23	0 9183	40	0,8295	57	0 7565
24	0,9125	41	0,8248	58	0 7526
25	0,9068	42	0 8202	59	0 7487
26	0,9012	43	0,8156	60	0,7449

ПРЕДМЕТОВИЙ ПОКАЖЧИК

Алюміній:

- а) визнач. у вапняку 106.
 - б) » у воді 174.
 - в) » у силікатах 128.
- Алюмінійний галул, визнач. в вигляді оксиду 128.
- Амоніак, визнач. у воді 170.
- Ампулі 22.

- Аналіза без осаджування 94.
- » вапняку 104, 113.
 - » води 163.
 - » визнач. сполук 63.
 - » вугілля 157.
 - » каоліну 131.
 - » невизнач. сполук 103.
 - » силікатів 121.

Аналітичні фільтри 22.

Апаратура 15.

Аретир 39.

Artmann 11.

Бабіт, визначення 113.

- » прискорені способи 119.

Бабко А. К. 64, 107, 148.

Barbee та Kolthoff 155.

Барій-хлорид, визначення в вигляді сульфату 67.

Беерв закон. 136.

Берцеліус, метода визначати лужні метали 149, в силікатах 147.

Blum 93.

Бритвали:

- а) Гучеві 19, 35.
- б) платинові 19.
- в) порцелянові 18.

Brunk 160.

Брунс 169.

Bube 76.

Бунзенова формула 50.

Вагова форма 6.

- » , як II добути 33.

Van't Kroon 12, 103.

Вапняна метода визначати лужні метали 142.

Вапняк, аналіза 113.

Відсіпка 48, 51.

Вогкість:

- а) визнач. у вапняку 111.
- б) » в силікатах 124.
- в) » конституц. води 124.
- г) » у вугіллі 161.

Вода, аналіза 163.

Водяний опривник 17.

Volhard 98.

Волосяні квачики 16.

Втрапи під час прожарювання 124.

Галул залізвий 67.

- » алюмінійний 88.

Годинникові стекла 15.

Hullet und Duschek 12, 65.

Hullet, Fischer and Kiessling 98.

Густий осад 164.

Gooch and Austin 92, 98.

Гучів бритваль 19, 35.

Девіль, метода визначати лужні метали в силікатах 152.

Deiss, E. 157, 85.

De-Koninek 21, 85, 87.

Добуток розчинності 7.

Dörfurt und Rhein 119.

Ексикатори 22.

Завдання вагової аналізи 6.

Загальна формула обчислювати відсотковий уміст 58, 59.

Загальні твердження вагової аналізи 47.

Залізо:

- а) визнач. у вапняку 106.
- б) » у воді 174.
- в) » у залізній дротині 87.
- г) » у силікатах 128.

Залізвий галул:

- а) визнач. у вигляді барій-сульфату 67.

- б) визнач. у вигляді залізоIII-оксиду 82.

Зважування 38.

Калій-хлорид, визначення в вигляді срібло-хлориду 89.

Кальцій:

- а) визнач. у вапняку 107.
- б) » у воді 174.
- в) » у силікатах 129.

Кальцій-карбонат, визначення 68.

Каолін, аналіза 131.

Kagalanoff 12.

Карбонатна кислота:

- а) визначення з різниці 100.
- б) » за Фрезеніусом 100.

Кількість осаджувача 49.

Knorre 98.

Кокус, визначення в вугіллі 162.

Кольориметрія 136.

König 22.

Кристаличні осади 63.

Кубель 167.

Küster und Thiel 67.

Леткі речовини в вугіллі 162.

Лійки 17.

Лужні метали:

- а) визнач. у вапняку 110.
- б) » у вигляді сульфату 96.
- в) визнач. у соді (поташу) у вигляді натрій-хлориду 94.
- г) визнач. у силікатах 148.
 - 1) Барцеліусовою метою 149.
 - 2) вапняною 148.
 - 3) Девілловою 152.
 - 4) оксалатною 142.
 - 5) Смітовою 151.

Магnezій:

- а) визнач. у вапняку 109.
- б) » у воді 174.
- в) » у силікатах 130.

Магnezій-сульфат, визначення 79.

Металічні штативи 21.

Методика вагові аналізи 47.

Мийне течиво 54.

Мідний вітріоль:

- а) визнач. у вигляді барій-сульфату 63.
- б) » » мідь II-оксиду 79.

Мідь, визначення в бабітах 118.

Мірчі циліндри 22.

Moser 11, 103.

Мор 163.

Наслідки аналізи (обчислення) 57.

Натрій-фосфат, визначення 14.

Нітритна кислота, визнач. у воді 172.

Нітритна кислота, визнач. у воді 173.

Об'єм розчинника 52.

Обчислення наслідків аналізи 57.

Оксалатна метода визначати лужні метали в силікатах 142.

Оксидаційна здатність води за Кубелем 167.

Оливо, визначення в бабітах 118.

Осаджування осадів, тривалість 50.

Осаджування, техніка 50.

Осаджувач:

- а) кількість, об'єм 50.
- б) зважування 49.

Осади:

- а) вимоги, що вони їх мусять задовольняти 13.
- б) поняття 7.
- в) аморфні 79.
- г) кристалічні 63.
- г) сушіння 34.

Осади, як їх промивати 28.

Ostwald 12, 52.

Очищування плятинових бритвалей 19.

Панченко, Г. А. 107.

Перисі визначення 100.

Паровитворник 23.

Плятинові бритвали 19.

Повітряні сушильні шафи 17.

Поняття про осад 7.

Попіл, визнач. у вугіллі 162.

Порцелянові бритвали 18.

» чашки 15.

Послідовне оброблення осаду 25.

Посуд до аналізи, як його готувати 23.

Поталенко, С. В. 140.

Поташ, як його визначати 94.

Правила зважування 38.

Прилад осаджувати кристалічні осади 16.

Пробівки 16.

Прожарювання осадів 34.

Райгер 42.

Річардс (Richards) 12, 71, 72, 107.

Розв'язування задач 62.

Rose 98.

Розчинник, його об'єм 50, 51.

Sacher 159.

Силікатна кислота:

- а) визнач. у воді 174.
- б) » у силікатах 125.

Сірка в вугіллі:

- а) визнач. за Ешком 157.
- б) » » Брунком 160.
- в) » » Тев та Бромлсем 161.
- г) » » Фрезеніусом 157.

Сітки мідні або залізні 21.

Скляні платівки 71.

Склянки 16.

Скляночки з притертою затичкою 22.

Scrabal 11, 12, 65.

» und Artmann 11.

Сміт, метода визначати лужні метали в силікатах 151.

Сода, визначення 94.

Спалювання фільтра 33.

Спрощена аналіза вапняку 113.

Спряжене осаджування 11.

- Срібло-нітрат, визнач. у вигляді срі-
блхлориду 91.
Стибій, визнач. у бабітах 116.
Сульфати:
а) визнач. у вапняках 107.
б) » у воді 174.
в) » » залізовому галуні 67.
г) » » каоліні 131.
д) » » мідному вітріолі 63.
Суспендовані речовини 163.
Tamm 92.
Тананаєв, Ів. (Tananaeff, Iw.) 142.
Тананаєв, Н. А. (Tananaeff, N. A.) 25,
60, 85, 88, 105, 107, 115, 142, 161.
Тананаєв та Бабко 123, 142.
» » Лазаревич 142.
Тананаєв и Дітошенко 133.
Tananaeff A. N. und F. I. Pertschik 131.
Тананаєв та Починок 69.
Тананаєв и Савченко 76.
Твердість води, визначення 165.
Терези 39.
Техніка вагової аналізи 23.
Титан, кольориметрійне визначення 141.
Трикутники прсжарювати бритвалі 21.
Тромсдорф 173.
Уваги до загальних тверджень 51.
Ульш 172.
Фільтри аналітичні 22.
» спалювання 33.
Фільтрування осадів 28.
Фольг рд 168.
Fresenius 11, 92, 98, 100.
» und Hintz 68.
Friedheim und Brühl 92, 98.
Хлор:
а) визнач. у вигляді срібло-хлориду 89.
б) » » воді 168.
Цина, визначення в бабітах 118.
Червинський 105.
Чутливість терезів 43.
Шаповаленко, А. М. 142.
Шилев, Н. А. 11.
Schneider 12, 67.
Schlösser 22.

КОРОТКИЙ ТЕРМІНОЛОГІЧНИЙ СЛОВАНИК

азот IV-оксид—двоокись азота
 алюміній-гідроксид—гідрат окиси алю-
 міння
 алюміній-оксид—окись алюмінія
 алюміній-флюорид—фтористый алюміній
 алюміній-хлорид—хлористый алюміній
 амоній-гідроксид—гідрат окиси амонія
 амоній-карбонат—углекислый амоний
 амоній-нітрат—азотнокислый амоний
 амоній-оксалат—щавелевокислый амоний
 амоній-сульфат—сернокислый амоний
 амоній-тіоціанат—роданистый амоний
 амоній-хлорид—хлористый амоний
 амоніак—амміак
 аналіза вагова—весовой аналіз
 барвний—окрашивающий
 барій-сульфат—сернокислый барий
 барій-хлорид—хлористый барий
 барій-хромат—хромовокислый барий
 бікарбонат—двууглекислая соль
 бісмут-нітрат—азотнокислый висмут
 боракс—бура
 борат-ангідрид—ангідрид борной кислоты
 бритваль—тигель
 брунасто-жовтогогарячий — буро-оранже-
 вий
 бульбашки—пузырьки (газа)
 ваговий—весовой
 важкорозчинний—труднорастворимый
 важок—разновеска
 вантаж—груз
 вапняк—известняк
 вартість—значение (про величину)
 вбирати—поглощать
 вдимати—вдувать
 взаємодіяння—взаимодействие
 вивірюватися—улетучиваться
 видаляти—удалять
 визначений—определенный
 випаровувати—испаряться
 випарювати—выпаривать
 випокісувати—выщелачивать
 випробовувати—испытывать
 висмоковувати—выкачивать
 відсіпка—навеска

відсотковий—процентный
 відчутливість—отзывчивость
 вітріоль мідний—медный купорос
 вкладистий—объемистый
 вміст—содержание
 водень-пероксидат—перекись водорода
 волога—влага
 врівноважувати—уравновешивать
 вуглець II-оксид—окись углерода
 вуглець IV-оксид—двоокись углерода
 газовідвідний—газоотводной (про труб-
 ку)
 газобирач—газомер
 газуватий—газообразный
 галогенід—соль галогена]
 галул—квасці
 галул залізово-амонійний — квасці же-
 лезно-амоніевые
 галул калійний—калієвы квасці
 гідроксид—гідрат окиси
 гідрофосфат — кислая фосфорнокислая
 соль
 гостра вода—царская водка
 грубоствінний—толстоствінный
 грудкування—комкование
 густий—плотный
 густочервоний—темнокрасный
 гумовий—резиновый
 дегерувати—дегерировать
 держачок—ручка
 добуток—произведение
 домішка—примесь
 драгливатий—желеобразный, студени-
 стий
 дріт—проволока
 дротина—проволока (кусок)
 егер—эфир
 жовтогогарячий—оранжевый
 забарвлення—окраска
 завгрубшки—толщ'ною
 загаданий—заданный
 зайвина—избыток
 закорковувати—затыкать пробной
 залишок—остаток
 залізо II-оксид—закись железа

залізо II-хлорид—двухлористое железо
залізо III-гідроксид—гідроксид железа
залізо III-нітрат—азотнокислая окись же-
леза
залізо III-оксид—окись железа
залізо III-сульфат—сернокисл. железо
залізо I-тіоціанат—одановое железо
залізо III-хлорид—треххлорное железо
запобіжний—предохранительный
засадний—объемистый
затискач—зажим
затичка—пробка
зважувати—взвешивать
звітрілий—выветрившийся
звуглювання—обугливание
зітлілий—стлеший
злагода—устройство, приспособление
змучений—взмученный
знебарвлювати—обесцвечивать
зневоднювати—обезвоживать
іскриш—колчедан
каламуть—муть
калій-гідросульфат—кислый сернокислый
калій
калій-йодид—йодистый калий
калій-силікат—кремнекислый калий
калій-тіоціанат—роданистый калий
калій-хлорид—хлористый калий
калій-хлорплатинат—платино-хлорово-
дородный калий
кальцій-гідрокарбонат—двууглекислый
кальцій
кальцій-гідроксид—гидрат окиси каль-
ция
кальцій-карбонат—углекислый кальций
кальцій-оксалат—щавелевокислый каль-
ций
кальцій-оксид—окись кальция
кальцій-сульфат—сернокислый кальций
кальцій-хлорид—хлористый кальций
квачик—кисточка
кислота боратна—борная кислота
кислота карбонатна—угольная к.
кислота метастанатна—металлованная к.
кислота метастибіятна—метасурьмяная к.
кислота нітратна—азотная к.
кислота нітрична—азотистая к.
кислота оксалатна—щавелевая к.
кислота силікатна—кремниевая к.
кислота сульфатна—серная к.
кислота титанатна—титановая к.
кислота хлоридна—соляная к.
кислота флюоридна—фтористоводород-
ная кислота
кислота флюосиліцидна—кремнефтори-
стоводородная к.
кислота хлор-платинатна—платино-хло-
родородная кислота
кобальт II-оксид—закись кобальта
кобальт III-оксид—окись кобальта

корок—пробка
кулястий—шарообразный
курява—пыль
леткий—летучий
лишок—излишек
лійка—воронка
лосяк—слюда
луг—щелочь
лужний—щелочной
лужно-земельний—щелочно-земельный
лютувальний—паяльный
магній—магний
магній-амоній-фосфат—фосфорнокис-
лый магний-амоний
магній-гідрокарбонат—двууглекислый
магний
магній-гідроксид—гидрат окиси маг-
ния
магній-кц бонат—углекислый магний
магній-оксалат—щавелевокислый маг-
ний
магній оксид—окись магния
магній-хлорид—хлористый магний
манган—марганец
манган-карбонат—углекислый марганец
манган II-оксид—закись марганца
манган III-оксид—окись марганца
манган IV-оксид—перекись марганца
манган-сульфат—сернокислый марганец
манган II-хлорид—двухлористый марга-
нец
манія—сурик
марудність—хлопотливость, мешкотность
масний—жирный (про пятно)
материчний—маточный
мідь I-хлорид—хлористая медь
мідь II-гідроксид—гидрат окиси меди
мідь II-нітрат—азотнокислая медь
мідь III-оксид—окись меди
мідь II-сульфід—серная медь
мірчий—измерительный
місткість—вместимость
міцний—крепкий (про растворы)
мулуватий—муговатый
навантажений—нагруженный
навантаження—нагрузка
надлишок—избыток
натрій-амоній-гідрофосфат—кислый
фосфорнокислый натрий-амоний
натрій-гідросульфат—кислый сернокис-
лый натрий
натрій-карбонат—углекислый натрий
натрій-метафосфат—метафосфорнокислый
натрий
натрій-нітрил—азотистый натрий
натрій-сульфат—сернокислый натрий
натрій-сульфід—сернистый натрий
натрій-тіосульфат—гипосульфит
неважний—невесомый
невзначений—неопределенный

елеткий—нелегучий
непаристий—нечетный
нерозчинний—нерастворимый
нестача—недостаток
непопкий—неплавящийся
нітрит—соль азотистой кислоты
нітрит-ангїдрид—азотистый ангидрид
обачний—бережний, осторожный
обчислювати—вычислять
оголити—обнажить
огрівник—баня
огрівник водяний—водяная б.
огрівник електричний—электрическая б.
огрівник пісковий—песчаная б.
оксид—окисел
оксидник—окислитель
оксидувати—окислять
оливо—свинец
оливо-нітрат—азотнокислый свинец
оливо-сульфат—сернокислый свинец
оливо-тіостанат—сульфоловянный свинец
оливоII-сульфід—сернистый свинец
оливоII-хлорид—двуххлористый свинец
опуклий—выпуклый
опуклість—выгнутость
осаджування—осаждение
осаджувач—осадитель
осідати—осаждаться
основа—основание (химическое)
остружка—стружка
остуджувати—охлаждать
пальний—горючий
пальник—горелка
парафінувати—покрывать парафином
паристий—парный, четный
паровитворник—парообразователь
перекрій—поперечный разрез
перманганат—соль марганцевой кислоты
півторачний—полуторный
пластівці—хлопья
платівка—пластинка
платинаIV-хлорид—хлорная платина
поділлка—деление
позначка—обозначение, значок
порискований—заптрихованный
порцеляновий—фарфоровый
почіпка—прицепка
поштівх—толчок
приладувати—пристроить
пристрій—приспособление
пробівка—пробирка
прожарювання—прокаливание
прочит—отчет
прочитувати—отсчитывать
пухкий—рыхлый (про осадок)
редукувати—восстанавливать
рівновага—равновесие
різка—стопка (про бумагу)
розвилкуватий—вилкообразный
розводнений—разбавленный водой

розколина—трещина
розчинник—растворитель
розчинність—растворимость
руб—ребро (у призми)
сілікат-ангїдрид—кремнезем, окись си-
ліція
сіліцій-діоксид—окись силиция, кремне-
зем
сіпкий—сыпучий
сітчастий—ситовидный
сіркаIV-оксид—сернистый ангидрид
сірководень—сероводород
скалинєць—полевой шпат
скалинцевий—полевошпатовый
складник—составная часть
скло годинникове—часовое стекло
сколочувати—взбалтывать
смок водострумїний—водоструйный на-
сос
смужка—полоска (бумаги)
спопелювати—озолить
спорошкований—измельченный
спряжений—сопряженный
срібло-нітрат—азотнокислое серебро
срібло-хлорид—хлористое серебро
старований—вывешенный
стибїй—сурьма
стибїйIII-сульфід—треххлористая сурь-
ма
стіжкуватий—конусообразный
стоп—сплав
стоплювати—сплавлять
сублимат—сулема
сульфат-ангїдрид—серный ангидрид
сульфід—сернистая соль
сучинник—коэффициент
тартратний—виннокаменнокислый
твердість (про воду)—жесткость
терези аналітичні—весы аналитические
тертьовий—трусийся (про поверхность)
течиво—жидкость
титанII-оксид—окись титана
титанIII-гїдроксид—гидрат окися ти-
тана
тіосолі—сульфосоли
тлийний—тлеющий
топтити—плавить
топлення—плавление
триб—зубчатка
тринїжок—треножник
тяг—тяга, вытяжной шкаф
тяжкотопкий—тугоплавкий
фільтривний—фильтровальный
флюорид—соль фтористоводородной кис-
лоты
флюосилїд—соль кремнефтористо-водо-
родной кислоты
фосфат—соль фосфорной кислоты
фосфат-ангїдрид—фосфорный ангидрид
холодник—холодильник

цина—олово
цина II-сульфід—сернистое олово
цина II-хлорид—двуххлористое олово
цинк-йодид—йодистый цинк
цинк-хлорид—хлористый цинк
цівка—тонкая струя (про жидкость)
чадний—копящий (про пламя)
червоний жар—красное каление

чутливий—чувствительный
шалька—чашка (у весов)
шар—слой
шмергельований папір—наждачная бумага
шпадель—шпатель
шпигинар—скинидар
яночервоний—светлокрасный (про кале-
ние).

ЗМІСТ

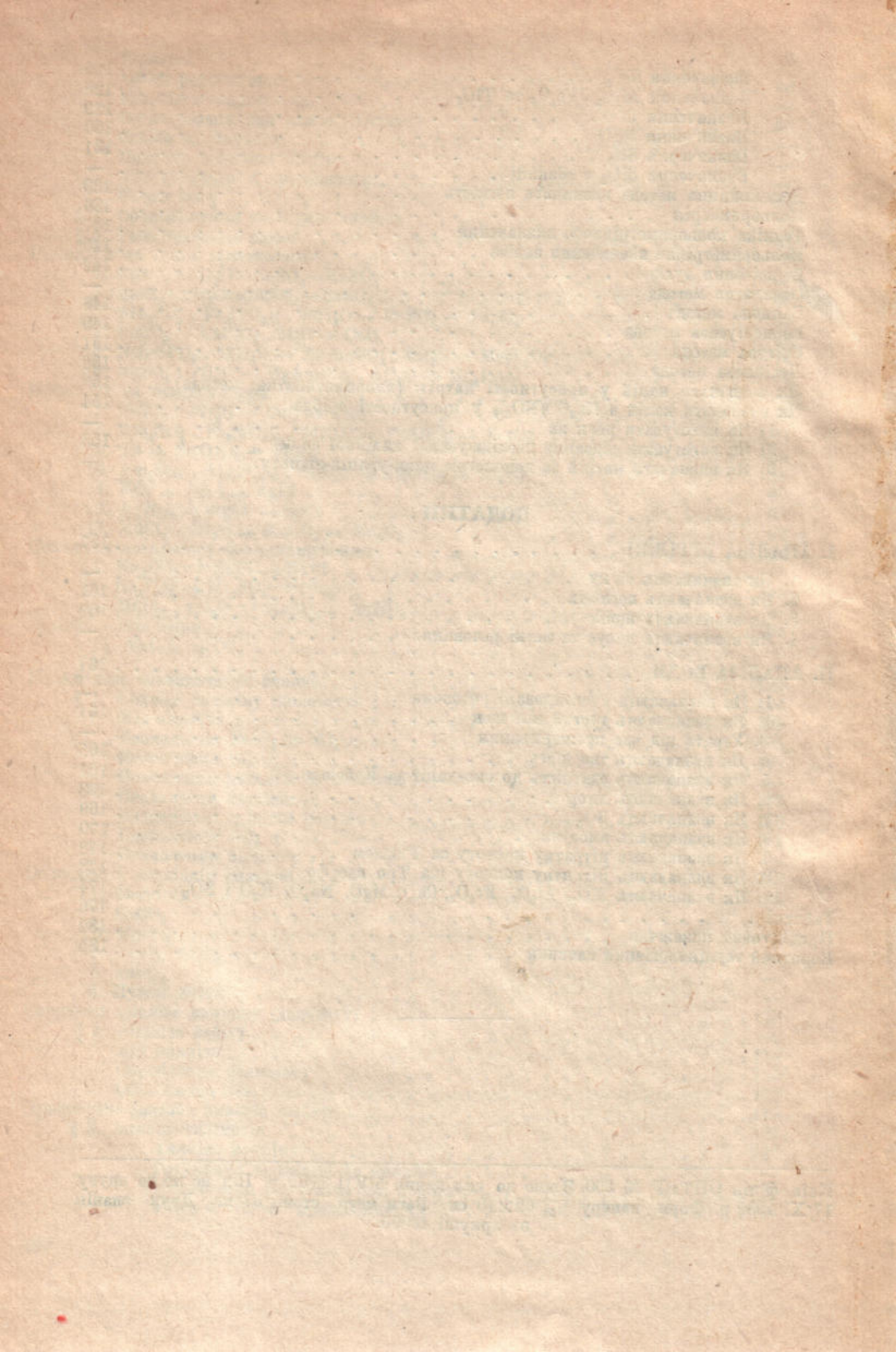
Передмова	3
ВСТУП	6
1. Завдання вагової аналізи	7
2. Поняття про осад	13
3. Вимоги, що їх мають задовольняти осад	15
АПАРАТУРА	15
Годинникове скло	—
Порцелянові чашки	—
Волосяні квачики	16
Склянки	—
Пробівки	—
Прилад осаджувати кристалічні осад	—
Лійки	17
Промивалки	—
Водяні ogrівники	—
Повітряні сушильні шафи	—
Порцелянові бритвали	18
Гучві бритвали	19
Плятинові бритвали	—
Трикутник прожарювати бритвали	21
Сітки мідні або залізні	—
Металічні штативи	—
Скляні плоскі платівки	—
Ексикатори	22
Скляночки з притертою затичкою	—
Мірчі циліндри	—
Аналітичні фільтри	—
ТЕХНІКА	23
1. Готування посуду до аналізу	—
2. Послідовне оброблення осаду	25
3. Фільтрування та промивання	28
4. Як дістають вагову форму	32
5. Оброблення осаду в Гучвовому бритвалі	35
6. Випаювання течива	37
7. Зважування	38
Перша фаза	41
Друга фаза	—
Третя фаза	43
§ 8. Правила, що їх треба додержувати під час зважування	46
МЕТОДИКА	47
I. Аналіза сполук визначених	—
§ 1. Загальні твердження вагової аналізи	—

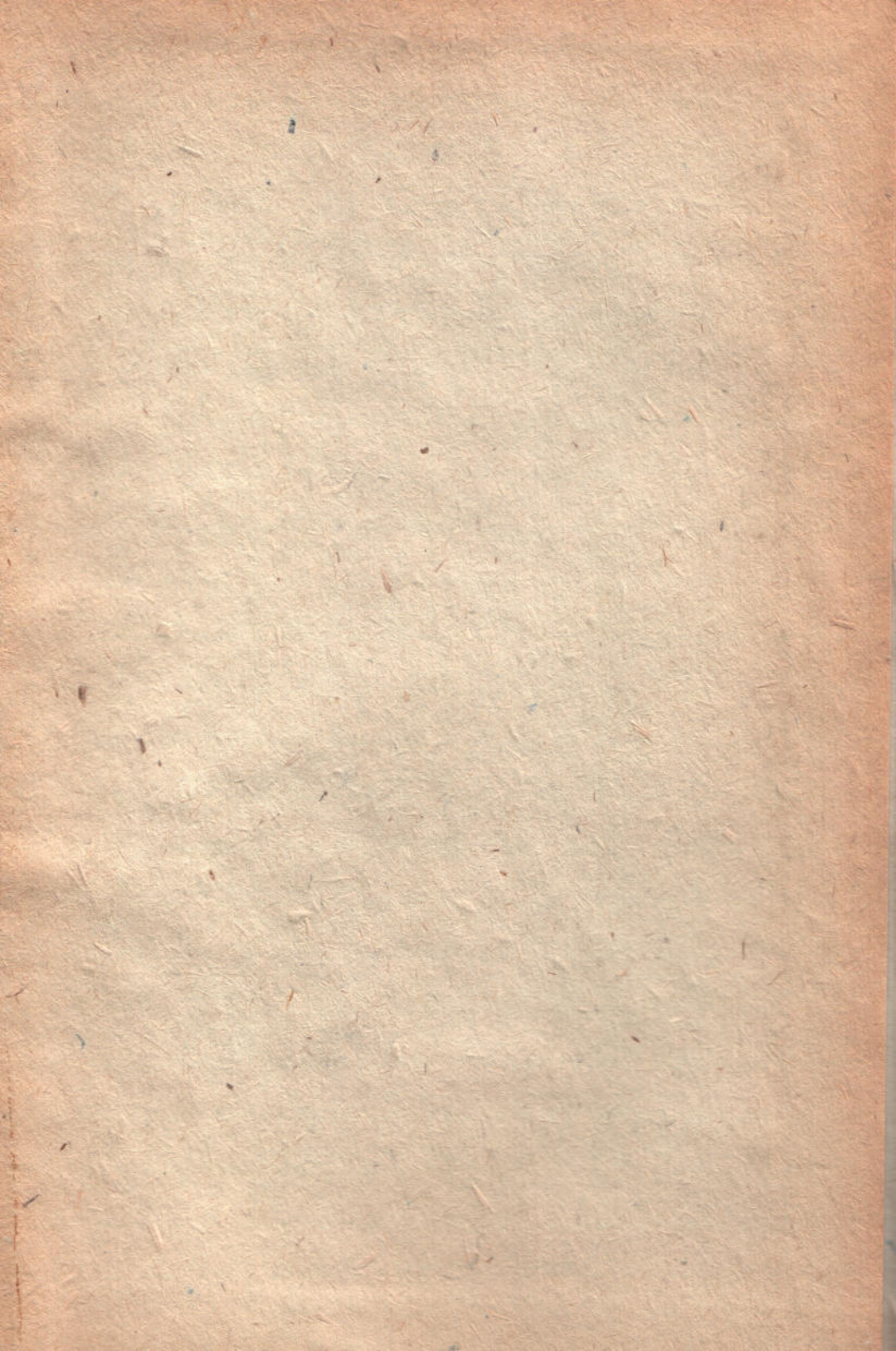
Відсишка	48
Об'єм розчинника	49
Кількість осаджувача	—
Об'єм розчинника для осаджувача	50
Спосіб осаджувати	—
Довгість осідання осадів	—
Фільтрування й промивання	—
Уваги до § 1	51
§ 2. Обчислювання наслідків аналізу	57
§ 3. Розв'язування задачі	62
Приклади на осаді кристалічні	63
1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	—
2. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	66
3. $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	67
4. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}$	68
5. $\text{NO}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	74
6. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgAmPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	79
Приклади на осаді аморфні	—
7. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuO}$	—
8. $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	82
9. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{O})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	85
10. $\text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	88
11. $\text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{AgCl}$	89
12. $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{AgCl}$	91
13. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnCO}_3 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$	92
Приклади на аналізі без осаджування	94
14. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{NaCl}$	—
15. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$	96
16. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4$	97
Паристі визначення	99
17. $\text{MeCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$	100
II. Аналіза невизначених сполук]	103
§ 1. Аналіза вапняку (доломіту)	104
Хід аналізу	105
Визначення Fe_2O_3 та Al_2O_3	106
Визначення CaSO_4	107
Визначення кальцію та магнезю	—
Визначення магнезю	109
Визначення лужних металів	110
Визначення CO_2	111
Визначення вогкості	—
Обчислення наслідків аналізу	112
1. Вогкість	—
2. CaCO_3	—
3. MgCO_3	—
4. Fe_2O_3 , Al_2O_3	—
5. CaSO_4	—
6. Лужні метали	—
Спрощена аналіза вапняку (доломіту)	113
§ 2. Аналіза бабіту	—
Хід аналізу	114
Оброблення фільтрату	115
Оброблення осаду	118
Прискорені способи аналізу бабіту	119
§ 3. Аналіза силікатів	121
Аналіза к оліну	123
Готування речовини до аналізу	—
Визначення гігроскопічної вологи	124
Утрати під час прожарювання	—

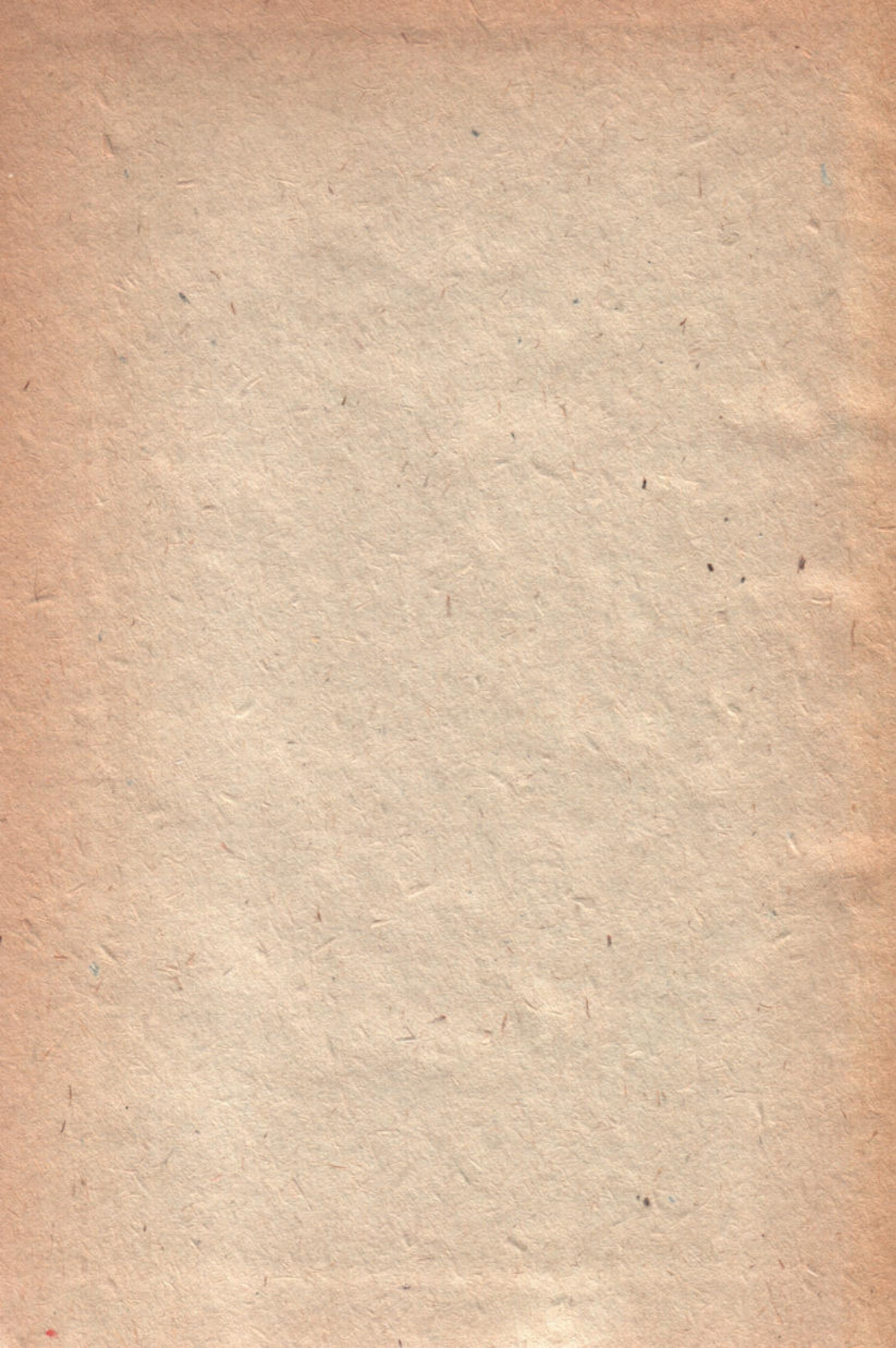
Визначення SiO_2	125
Визначення Al_2O_3 , Fe_2O_3 та TiO_2	128
Визначення CaO	129
Визначення MgO	130
Визначення SO_3	131
Визначення SiO_2 з рідини	—
Дистиляційна метода визначати вогкість	133
Кольориметрія	136
Техніка кольориметрійного визначення	137
Кольориметрійне визначення заліза	140
Визначення лугів	142
Оксалатна метода	—
Вапняна метода	148
Берцеліусова метода	149
Смітова метода	151
Девіллева метода	152
Як визначити калій у присутності натрію (хлорплатинатна метода)	153
Як визначити калій з $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NO}_2)_6$ у присутності срібла	154
1) Як виготовити речку	—
2) Як виготовити відсіпку досліджуваної калійної соди	155
3) Як визначити натрій за допомогою цинк-ураніл-ацетату	—

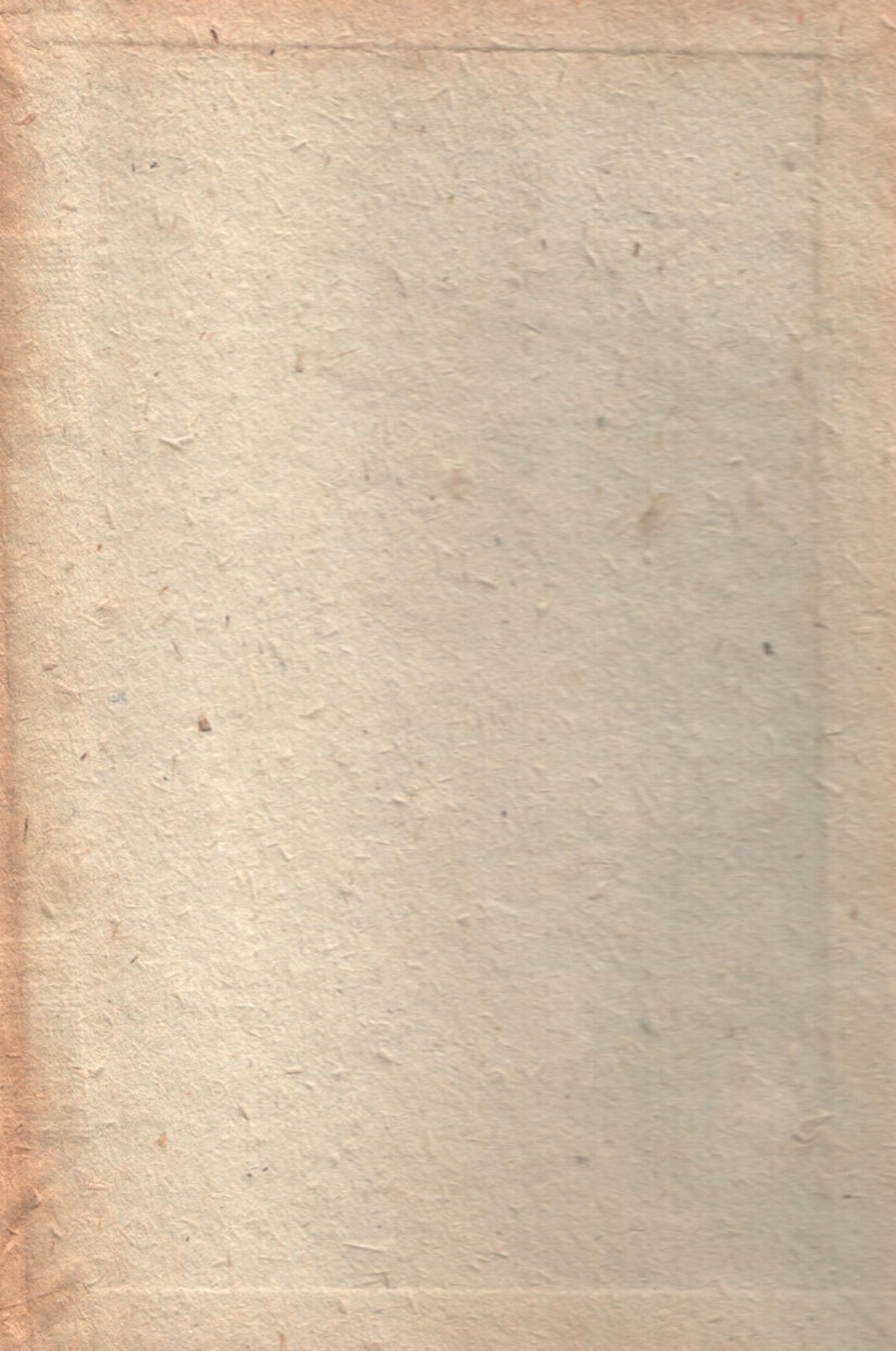
ДОДАТКИ

I. АНАЛІЗА ВУГІЛЛЯ	157
1. Як визначають сірку	—
2. Як визначають вогкість	161
3. Як визначають попіл	162
4. Як визначають кокус та леткі речовини	—
II. АНАЛІЗА ВОДИ	163
1. Як визначають суспендовані речовини	—
2. Як визначають густий залишок	164
3. Утрати під час прожарювання	—
4. Як визначають тве дість	165
5. Як визначають здатність до оксидації за Кубелем	167
6. Як визначають хлор	168
7. Як визначають SO_3	169
8. Як визначають амоніак	170
9. Як визначають нітратну кислоту за Ульшом	172
10. Як визначають нітритну кислоту (за Троєдого)	173
11. Як визначають SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O і SO_2	174
Таблиці	176
Предметовий покажчик	182
Короткий термінологічний словник	185









X 10-5-2

Ціна 3 крб. 50 коп.

Оправа 60 коп.

4-10

