

Профессоръ А. ШТОКЪ.
Прив.-доц. А. ШТЭЛЕРЪ.

Въ химическомъ институтѣ Берлинскаго университета.

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО КОЛИЧЕСТВЕННОМУ НЕОРГАНИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ.

Переводъ съ 1 нѣмецкаго изданія,
„Practicum der quantitativen anorganischen Analyse“

А. Ю. КОНШИНА

подъ редакціей
Проф. П. Г. МЕЛИКОВА.



ОДЕССА, 1911.

ОДЕСА.
Типографія „Техникъ“, Успенская, 56
1911.

Оглавление.

	стр.
Перечень рисунков	VII
Предисловіе редактора	VIII
Предисловіе автора	IX
Таблица атомныхъ вѣсовъ	XI
Введеніе	1
Общая часть	5
Матеріалъ, изъ котораго готовится химическая посуда	5
Подготовка вещества для анализа	7
Взвѣшиваніе и отмѣриваніе	8
Раствореніе, перемешиваніе	12
Выпариваніе, удаленіе газовъ путемъ кипяченія	12
Осажденіе	14
Фильтрованіе и промываніе осадковъ	16
Высушиваніе и прокаливаніе осадковъ	21
Вычисленіе результатовъ анализа	24
Обзоръ важнѣйшей литературы по неорганическому количественному анализу	28
Спеціальная часть	30
Списокъ необходимой посуды и т. д.	30
I. Подготовительныя работы	32
1. Повѣрка разновѣсокъ	32
2. Опредѣленіе растворимости стекла въ водѣ	37
II. Объемный анализъ	39
Общая часть. Обзоръ методовъ	39
Титровальныя или титрованныя растворы	40
Промываніе измѣрительныхъ сосудовъ	43
Повѣрка измѣрительныхъ сосудовъ и пользованіе ими	44
Нейтрализационные методы (алкаліметрія и ацидиметрія)	46
Индикаторы	47
Исходныя вещества для приготовленія титровальныхъ растворовъ	49
3. Приготовленіе чистаго углекислаго натрія, какъ исходнаго вещества для установкн титровъ	49
4. Приготовленіе $\frac{1}{10}$ соляной кислоты	51
5. Титрованіе раствора ѣдкаго кали	55
6. Опредѣленіе щелочи въ кристаллической бурѣ	56
7. Приготовленіе $\frac{1}{10}$ раствора ѣдкаго натра	56
8. Титрованіе разбавленной сѣрной кислоты	58

9. Титрованіе разбавленной сѣрной кислоты въ присутствіи фенолфталеина	58
10. Опредѣленіе амміака въ растворѣ хлористаго аммонія	59
11. Опредѣленіе углекислаго натрія въ присутствіи гидрата окиси натрія	61
12. Опредѣленіе мѣди въ нейтральномъ растворѣ мѣднаго купороса	62
Методы окисленія и возстановленія: перманганатныя методы (манганометрія)	63
13. Приготовленіе исходнаго титровальнаго раствора $n/_{10}$ -щавелевой кислоты	65
14. Приготовленіе $n/_{10}$ раствора перманганатнаго калия	67
15. Опредѣленіе желѣза въ фортепیانной проволоцѣ	69
16. Опредѣленіе желѣза въ солянокисломъ растворѣ соли окиси желѣза	71
17. Опредѣленіе дву- и трехвалентнаго желѣза въ магнитномъ желѣзняцѣ (Fe_3O_4)	73
18. Титрованіе раствора перекиси подорода	74
19. Косвенное опредѣленіе винограднаго сахара манганометрическимъ путемъ	74
Иодометрія	77
20. Приготовленіе $n/_{10}$ раствора сѣрноватокислаго натрія	78
21. Приготовленіе $n/_{10}$ раствора іода и раствора іодистаго калия	80
22. Титрованіе раствора двуххромовокислаго калия	81
23. Титрованіе раствора мышьяковистаго ангидрида	81
24. Титрованіе сѣрводорода	82
25. Опредѣленіе активнаго хлора въ бѣлизной извести	82
26. Анализъ перекиси марганца по Bunsen'у	83
Методы осажденія	84
27. Иодометрическое опредѣленіе мѣди въ растворѣ мѣднаго купороса	85
Методъ опредѣленія серебра по Gay-Lussac'a	85
28. Приготовленіе $n/_{10}$ раствора хлористаго натрія	88
29. Полученіе чистаго серебра и повѣрка $n/_{10}$ раствора хлористаго натрія	87
30. Титрованіе кислаго раствора азотосеребряной соли	89
Опредѣленіе серебра и галондовъ по Volhard'у	89
31. Приготовленіе подкисленнаго азотной кислотой $n/_{10}$ раствора азотнокислаго серебра	90
32. Приготовленіе $n/_{10}$ раствора роданистаго аммонія	90
33. Титрованіе неизвѣстнаго раствора хлористаго натрія	91
Опредѣленіе синильной кислоты въ ціанистомъ калии по Liebig'у	91
34. Анализъ ціанистаго калия	91

Определение соли йодистоводородной кислоты въ присутствіи солей хлористоводородной или бромистоводородной кислоты по Thilo	92
35. Титрование хлора и іода въ растворѣ хлористаго натрія и іодистаго калия	93
III. Вѣсовой анализъ. Общая часть	95
36. Определение хлора и натрія въ нейтральномъ растворѣ хлористаго и сѣрнокислаго натрія	97
37. Определение мѣди и сѣрной кислоты въ растворѣ сѣрнокислой мѣди и сѣрнокислаго натрія	100
38. Анализъ мѣднаго колчедана, $CuFeS_2$ (опредѣлить: [нерастворимый въ HNO_3 остатокъ] мѣдь, желѣзо, сѣру)	104
39. Определение марганца и хрома въ растворѣ двухромовокислаго калия и хлористаго марганца	108
40. Определение калия и натрія въ нейтральномъ растворѣ ихъ хлористыхъ солей	111
41. Определение желѣза и алюминія въ растворѣ хлорнаго желѣза и натровыхъ квасцовъ	112
42. Анализъ доломита $CaCO_3$, $MgCO_3$ (опредѣлить: [нерастворимый въ HCl остатокъ] желѣзо + алюминій, кальцій, магній, угольную кислоту)	114
43. Определение фосфорной кислоты въ слабо подкисленномъ азотной кислотой растворѣ фосфорно-кислаго кальція.	119
44. Анализъ ортоклаза $KAlSi_3O_8$ (опредѣлить: кремневую кислоту, алюминій, калий, [кальцій, магній])	121
45. Определение мышьяка и сурьмы въ соляно-кисломъ растворѣ мышьяковокислаго калия и пятихлористой сурьмы	126
46. Анализъ бурнонита (сѣрнистые сурьма и свинецъ). (Опредѣлить: [гангартъ], свинецъ, сурьму и сѣру)	128
47. Колориметрическое определение свинца въ очень разведенномъ нейтральномъ растворѣ азотнокислаго свинца	133
IV. Электроанализъ. Общая свѣдѣнія	135
Вліяніе напряженія	137
Сила тока	139
Сопротивленіе	140
Неточности тока	140
Электроды	141
Выборъ электролита	142
Ускоренный электролизъ	143
48. Электролитическое определение мѣди въ нейтральномъ растворѣ мѣднаго купороса	143
49. Электролитическое определение мѣди и никкеля въ нейтральномъ растворѣ ихъ сѣрнокислыхъ солей	145

VI.

50. Быстрое опредѣленіе свинца въ нейтральномъ растворѣ азотнокислой его соли	146
51. Ускоренное электролитическое опредѣленіе ртути въ подкисленномъ слабой азотной кислотой растворѣ азотнокислой закиси ртути при помощи ртутнаго катода	148
V. Газовый анализъ и газволюметриа	150
Общая свѣдѣнія	150
Газовый анализъ	152
52. Упражненія въ обращеніи съ газовой бюреткой и газовой пипеткой Непрел'я	153
53. Опредѣленіе кислорода въ воздухѣ	156
54. Анализъ свѣтильнаго газа	157
Газволюметриа	158
55. Газволюметрическое опредѣленіе азотной кислоты въ нейтральномъ растворѣ селитры	159
56. Газволюметрическій анализъ перекиси водорода	162
VI. Важнѣйшіе методы количественнаго опредѣленія наиболѣе часто встрѣчающихся металловъ и кислотъ	163
Приложенія	166
Нѣкоторыя указанія относительно веществъ, предназначенныхъ для анализа	166
Перечень выдаваемыхъ для анализа количествъ вещества	170
Перечень предназначенныхъ для общаго пользованія приборовъ и химическихъ продуктовъ	171

Перечень рисунковъ.

Рисунокъ	стр.
1. Правильное и неправильное нагрѣваніе платиноваго тигля на пламени бунзенской горѣлки	6
2. Ступка Абиха	7
3. Эжеккаторъ	8
4. Измѣрительная колба	11
5. Шпетка	11
6. Бюретка	12
7. Приспособленіе для выпиванія изъ стекляннаго стакана	12
8. Водяная баня съ предохранительнымъ щитомъ	13
9. Печь проф. Finkener'a	14
10. Эрленмейерова колба съ стаканъ Philipps'a	15
11. Боросил. пера. Гуттаперчевая лопаточка	16
12. Штативъ съ воронками	17
13. Паровая воронка	17
14. Шприцъ	18
15. Тигель Gooch'a	19
16. Колба для отсѣиванія съ тиглемъ Gooch'a	19
17. Алюминіевая печь	22
18. Тигель Rose	24
19. Пальцевидный тигель	24
20. Мензесъ въ бюреткѣ Schellbach'a	45
21. Приспособленіе для того, чтобы отдѣлать видимымъ мензесъ въ бюреткѣ	45
22. Измѣрительная колба Wislicenus'a	55
23. Приборъ для отгонки амміака	60
24. Приборъ для перегонки воды	67
25. Колба съ бунзенскимъ клапаномъ	70
26. Приборъ для наполненія шпетки съводородной водой	82
27. Приборъ Wunsen'a для анализа перекиси марганца	83
28. Приборъ Wunsen'a для опредѣленія угольной кислоты	118
29. Приборъ для перегонки мыльняка	127
30. Приборъ для разложенія хлоромъ	129
31. Платиновые электроды	141
32. Приборъ для электролиза	144
33. Приборъ для ускореннаго электролиза	147
34. Приспособленіе для электролиза съ ртутнымъ катодомъ	149
35. Приборъ Ненреѣя для газового анализа	154
36. Приборъ для опредѣленія NO	160
37. Приборъ для анализа H ₂ O ₂	162

Предисловіе редактора.

Книжка Штока и Штэлера обладает рядомъ несомнѣнныхъ достоинствъ, которыя вполнѣ оправдываютъ появленіе ея въ русской химической литературѣ.

Не претендуя на полноту, авторы ея сумѣли на 11-ти печатныхъ листахъ очень подробно, до послѣднихъ мѣлочей, и въ то же время очень толково изложить описаніе химическихъ манипуляцій и главнѣйшихъ приѣмовъ объемнаго и вѣсового анализа; кромѣ того они даютъ еще рядъ упражненій по электролитическому и газовому анализу.

Особенностью настоящаго руководства является также и то, что въ немъ объемный анализъ предшествуетъ вѣсовому. Авторы имѣли въ виду, что объемный анализъ по своей простотѣ болѣе доступенъ для начинающихъ. Да и вѣсовой анализъ во многихъ случаяхъ будетъ произведенъ быстрѣе и точнѣе, если его комбинировать съ объемнымъ.

Благодаря удачному подбору упражненій, книжка Штока и Штэлера даетъ возможность учащемуся довольно основательно ознакомиться практически въ 3—4 мѣсяца съ главнѣйшими приѣмами количественнаго анализа. Можно поэтому съ увѣренностью рассчитывать, что русскій переводъ ея не окажется изданіемъ бесполезнымъ.

П. Меликовъ.

Предисловіе автора.

Упражненія, описанныя въ этомъ руководствѣ, могутъ быть успѣшно пройдены въ три-четыре мѣсяца, если работать цѣлый день. Подборъ упражненій сдѣланъ съ расчетомъ изложить въ основныхъ чертахъ наиболѣе важныя экспериментальныя методы количественнаго анализа, между прочимъ также электроанализъ и газовый анализъ.

Мы умышленно разнообразили подробно описанныя въ этой книгѣ методы, чтобы подготовить учащихся къ самостоятельному пользованію оригинальной литературой.

Все указанія относительно взвѣшиванія, осажденія, фильтрованія и т. д. не будутъ сообщаться, какъ это принято въ подобныхъ руководствахъ, гомеопатическими дозами при описаніи каждаго отдѣльнаго анализа; они собраны въ отдѣльной главѣ, на которую мы будемъ въ нужныхъ случаяхъ ссылаться.

Занимающемуся необходимо почаще заглядывать въ эту важную главу. Подобное распрежденіе частей руководства удобно также и для тѣхъ лицъ, для которыхъ химія не служитъ главнымъ предметомъ и которымъ нужно пройти только небольшое число анализовъ, какъ, напр., для медиковъ и для готовящихся къ учительскимъ должностямъ.

Общія отдѣлы, къ которымъ приложенъ въ видѣ таблицы обзоръ количественныхъ опредѣленій важнейшихъ веществъ, составлены такъ, чтобы служить излишнимъ для вышеуказанной категоріи учащихся изученіе крупнаго руководства по количественной химіи.

Противъ обыкновенія методы объемнаго анализа поставлены въ началѣ: они проще методовъ вѣсового анализа, требующихъ къ тому же нѣкотораго навыка въ обращеніи съ измѣрительными сосудами. Опытъ берлинскаго химиче-

скаго института показали мнѣ между прочимъ, что тѣ учащіяся, которые прошли уже вѣсовой анализъ, часто считаютъ титрованіе менѣе важнымъ методомъ и удѣляютъ ему меньше вниманія, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда они съ него начинаютъ.

Необходимый при лабораторномъ преподаваніи контроль достигается тѣмъ, что вѣсъ анализируемаго вещества въ большинствѣ упражненій занимающемуся остается неизвѣстнымъ.

Вещество для анализа выдается ассистентомъ въ видѣ раствора или въ твердомъ видѣ, уже отвѣщеннымъ. Въ тѣхъ учрежденіяхъ, гдѣ подобный методъ контроля не практикуется, введеніе его представляетъ нѣкоторыя затрудненія. Чтобы по возможности облегчить эту работу, въ „приложеніяхъ“ даны точныя указанія относительно приготовленія и выдачи растворовъ, списокъ необходимыхъ аппаратовъ, химическихъ продуктовъ и т. д.

Методы анализа, изложенные въ этомъ руководствѣ, были проверены Профес. D-r Franz'омъ Fischer'омъ, D-r W. Schoeller'омъ и D-r W. Schranth'омъ. Отъ своего и отъ имени своего сотрудника выражаю имъ глубокую благодарность.

Надѣюсь, что предлагаемая книжка поможетъ осуществить чрезвычайно желательное однообразіе въ учебномъ планѣ преподаванія количественнаго анализа въ нашихъ лабораторіяхъ.

Съ благодарностью приму все указанія относительно исправленій.

А. Штокъ.

Берлинъ, Іюль 1909.

Таблица атомныхъ вѣсовъ¹⁾.

(по международной таблицѣ 1911 г.).

Ag	Серебро	107,88	Gd	Гадолиний	157,3
Al	Алюминій	27,1	Ge	Германій	72,5
Ar	Аргонъ	39,88	H	Водородъ	1,008
As	Мышьякъ	74,96	He	Гелий	3,99
Au	Золото	179,2	Hg	Ртуть	200,0
B	Боръ	11,0	In	Индій	114,8
Ba	Барій	137,37	Ir	Иридій	193,1
Be	Бериллій	9,1	J	Йодъ	126,92
Bi	Висмутъ	208,0	K	Калий	39,10
Br	Бромъ	79,92	Kr	Криptonъ	82,9
C	Углеродъ	12,00	La	Лантанъ	139,0
Ca	Кальцій	40,09	Li	Литій	6,94
Cd	Кадмій	112,40	Lu	Луцентій	174,0
Ce	Церій	140,25	Mg	Магній	24,32
Cl	Хлоръ	35,46	Mn	Марганецъ	54,93
Co	Кобальтъ	58,97	Mo	Молибденъ	96,0
Cr	Хромъ	52,0	N	Азотъ	14,01
Cs	Цезій	132,81	Na	Натрій	23,00
Cu	Мѣдь	63,57	Nb	Ніобій	93,5
Dy	Диспрозіій	162,5	Nd	Неодимъ	144,3
Er	Эрбій	167,4	Ne	Неонъ	20,2
Eu	Европіій	152,0	Ni	Никкель	58,68
Fl	Фторъ	19,0	O	Кислородъ	16,000
Fe	Железо	55,85	Os	Осмій	196,9
Ga	Галлій	69,9	P	Фосфоръ	31,04

¹⁾ Помѣщенные въ этой таблицѣ величины атомныхъ вѣсовъ слѣдуетъ принимать по даннымъ международной таблицы, которая печатается въ началѣ каждаго года почти во всѣхъ періодическихъ изданіяхъ по химіи, а также въ центральномъ химическомъ листкѣ (Chemisches Zentralblatt).

Pb	Свиноць	207,10	Ta	Танталъ	181,0
Pd	Палладіт	106,7	Tb	Тербіт	159,2
Pt	Празодимъ	140,6	Te	Теллуръ	127,5
Pt	Платина	195,2	Th	Торіт	232,4
Ra	Радій	226,4	Ti	Титанъ	48,1
Rb	Рубидій	85,45	Tl	Талій	204,0
Rh	Родіт	102,9	Tu	Туліт	168,5
Ru	Рутеній	101,7	U	Уранъ	238,5
S	Сѣра	32,07	V	Ванадіт	51,06
Sb	Сурьма	120,2	W	Вольфрамъ	184,0
Sc	Скандій	44,1	X	Ксенонъ	130,2
Se	Селенъ	79,2	Y	Иттріт	89,0
Si	Кремній	28,3	Yb	Иттербіт	
Sm	Самарій	150,4		(Неонттербіт)	172,0
Sn	Олово	119,0	Zn	Цинкъ	65,37
Sr	Стронцій	87,623	Zr	Цирконій	90,6

Введеніе.

Количественный анализъ служитъ для опредѣленія вѣса отдѣльныхъ составныхъ частей или элементовъ, заключающихся въ данномъ веществѣ.

Значеніе его очень велико, какъ въ наукѣ, такъ и въ техникѣ: количественный анализъ даетъ намъ составъ и формулу новыхъ веществъ, опредѣляетъ чистоту, степень пригодности и продажное достоинство химическихъ продуктовъ.

Выборъ того или иного подходящаго метода для количественнаго опредѣленія возможенъ только въ томъ случаѣ, когда извѣстенъ качественный составъ анализируемаго вещества; въ противномъ случаѣ необходимо раньше произвести тщательный качественный анализъ, который укажетъ, какихъ составныхъ частей много, какія являются незначительными примѣсями или только загрязняютъ анализируемое вещество; отъ этого предварительнаго испытанія часто зависитъ ходъ количественнаго анализа.

Существуетъ много принципиально различныхъ методовъ количественнаго анализа.

Вѣсовой анализъ или гравиметрія заключается въ томъ, что опредѣляемое вещество переводятъ въ соединеніе, удобное для взвѣшиванія; въ большинствѣ случаевъ его приходится предварительно отдѣлить отъ другихъ составныхъ частей изслѣдуемаго соединенія. Наиболѣе употребительными для этого операциями служатъ выпариваніе растворовъ или осажденіе изъ нихъ опредѣляемаго соединенія дѣйствіемъ реактивовъ или электрическаго тока (электроанализъ). Количество газообразныхъ веществъ опредѣляется не взвѣшиваніемъ, а измѣреніемъ объема (газовый анализъ или газволюметрия).

Объемный анализъ или титрованіе заключается въ томъ, что между веществомъ, подлежащимъ опредѣленію, и соотвѣтственно выбраннымъ реактивомъ, представляющимъ

растворъ опредѣленнаго содержанія, протекаетъ реакція, конецъ которой легко устанавливается; по объему реактива, необходимаго для выполнѣнн законченнаго процесса, вычисляется количество вещества. Методъ этотъ нашелъ широкое примѣненіе, особенно въ техникѣ, благодаря скорости выполнения и простотѣ.

Физическій анализъ заключается въ томъ, что по величинѣ легко измѣряемыхъ физическихъ константъ судятъ о количественномъ составѣ изслѣдуемаго объекта; примѣромъ можетъ служить примѣненіе ареометра для опредѣленія количества газообразнаго хлористаго водорода въ соляной кислотѣ. Кроме плотности, и другія свойства могутъ служить для этой цѣли, напр.: точка плавленія, точка кипѣнія, окраска (колориметрія), преломленіе свѣта (рефрактометрия), вращеніе плоскости поляризаціи свѣта (поляриметрия), электропроводность, теплота горѣнія (калориметрія) и т. д. О такъ называемомъ непрямомъ анализѣ мы здѣсь только упомянемъ,—рѣчь о немъ будетъ позднѣе.

Общія правила при количественномъ анализѣ.

Серьезное отношеніе къ дѣлу и опрятность должны быть первѣйшимъ закономъ для работающаго. Необходимо слѣдить за чистотой рабочаго мѣста и воздуха. При титрованіи кислотъ нельзя рассчитывать на хорошіе результаты, если въ воздухѣ находится амміакъ. Нельзя помѣщать въ шкафу рядомъ съ чашкой, заключающей растворъ сѣрнистаго ангидрида, растворъ, въ которомъ должна быть опредѣлена сѣрная кислота и т. д.

Предъ началомъ всякаго анализа необходимо внимательно прочесть до конца описаніе операцій и слѣдовать имъ во всехъ деталяхъ; попыткн упростить ходъ анализа почти всегда мѣнять за себя тѣмъ, что получаютъ невѣрные результаты. Время слѣдуетъ распредѣлить такъ, чтобы быть занятымъ непрерывно, но съ другой стороны не слѣдуетъ осаждать напр., поздно вечеромъ то, что придется фильтровать часа черезъ четыре.

Въ каждомъ анализѣ необходимо сдѣлать два послѣдовательныхъ опредѣленія. Нужно помнить, что всякая ошибка требуетъ повторенія всего анализа сначала.

Ни въ какомъ случаѣ нельзя позволять себѣ вносить поправки въ результаты анализа при вычисленіи.

Слѣдующія главы, касающіяся общихъ методовъ работы, нужно основательно и неоднократно штудировать; все въ нихъ сказанное относится ко всѣмъ анализамъ независимо отъ того, будутъ-ли при описаніи этихъ анализовъ сдѣланы опредѣленные указанія объ этомъ или нѣтъ.



Общая часть.

Материаль, изъ котораго изготовляется химическая посуда, долженъ быть вкратцѣ описанъ, такъ какъ точное знаніе его свойствъ необходимо, дабы не предъявлять къ нему чрезмѣрныхъ требованій, что можетъ обусловливать аналитическія ошибки.

Обыкновенное стекло (кремнекислый натрій, кальцій) значительно растворимо въ водѣ и кислотахъ, особенно при нагреваніи (см. опытъ 2); еще сильнѣе дѣйствуютъ на него щелочныя жидкости. Болѣе устойчивымъ въ химическомъ отношеніи является іенское стекло (кремнекислые натрій, магній, цинкъ, содержащіе борную кислоту), которое не такъ легко трескается при измѣненіяхъ температуры.

Хорошій фарфоръ (напр. фарфоръ берлинской королевской мануфактуры) переноситъ гораздо болѣе сильное нагреваніе, чѣмъ стекло; кромѣ того, на него почти не дѣйствуютъ кислыя и слабо щелочныя жидкости. Еще пригоднѣе для нѣкоторыхъ цѣлей является появившаяся недавно въ продажѣ по доступнымъ цѣнамъ посуда изъ непрозрачнаго плавленнаго кварца ¹⁾.

Платина часто употребляется при количественномъ анализѣ въ формѣ тиглей, чашекъ и шпателей. Механическая и химическая устойчивость платины, ея высокая температура плавленія и хорошая теплопроводность дѣлають ее особенно цѣннымъ матерьяломъ. Сравнительно немногія вещества дѣйствуютъ на платину, вслѣдствіе чего съ ними цѣльвя работать въ платиновыхъ сосудахъ. Къ такимъ веществамъ относятся: хлоръ, бромъ и всѣ растворы или вещества, заключающіе или выдѣляющіе галонды (какъ-то: царская водка, смѣсь хлористыхъ солей съ азотнокислыми, хромовокислыми и т. д., хлорное желѣзо при

¹⁾ Изготавливается фабрикой Julius Hülsen u. Co., Newcastle-on-Tyne. Представитель его въ Германіи—Warmbrunn, Quilitz u. Co., Berlin NW.

высокой температурѣ); далѣе—расплавленные гидраты окисей щелочныхъ металловъ (нельзя поэтому нагревать въ платиновой посудѣ азотнокислыя соли щелочныхъ металловъ) и, кромѣ того, рядъ такихъ элементовъ, которые при высокой температурѣ соединяются или сплавляются съ платиной (Р, As, Sb, В, Si, Pb, Sn, Bi, Ag, Au и т. д., а также фосфиды, бориды, силициды и т. д.); наконецъ, вредно дѣйствуютъ на платину нѣкоторыя кислорододедержащія соли, напр. мышьяковокислыя, которыя могутъ возстановляться диффундирующимъ черезъ платину при красномъ каленіи водородомъ газового пламени.

Нагревать платиновую посуду можно только въ верхней части не коптящаго пламени бунзеновской или паяльной горѣлки и никоимъ образомъ не свѣтящимъ или заключающимъ негорѣвшіе углеводороды пламенемъ, такъ какъ въ слѣдствіе образованія углеродистой платины, сосудъ становится ломкимъ и въ короткое время пропадаетъ.

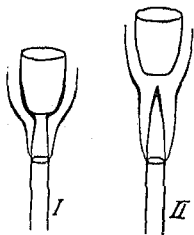


Рис. 1

Неправильное
нагрѣв. платин.
тигль въ пламени
бунзен. горѣлки.

Правильное
нагрѣв. платин.
тигль въ пламени
бунзен. горѣлки.

Рис. 1. I показываетъ неправильное положеніе тигля въ бунзеновскомъ пламени, а II—правильное. Накаленная платина не должна соприкасаться съ желѣзомъ; поэтому платиновые приборы нагреваютъ исключительно на особыхъ проволочныхъ треугольникахъ, стороны которыхъ помѣщены въ глиняныхъ или кварцевыхъ трубкахъ; брать накаленную платину можно только посредствомъ никкелевыхъ или платиновыхъ щипцовъ.

При продолжительномъ и сильномъ нагреваніи платиновые сосуды слегка уменьшаются въ вѣсъ въ слѣдствіе испаренія металла. Чистить платиновую посуду круглозернистымъ пескомъ съ водой или же плавить въ ней обезвоженную соду (для удаленія SiO_2 и силикатовъ), или кислую сѣрнокислую соль калия, которая при красномъ каленіи выдѣляетъ SO_3 , благодаря чему окиси металловъ превращаются въ сульфаты. Поверхность новыхъ платиновыхъ тиглей и чашекъ обыкновенно содержитъ немного желѣза, попадающаго туда при ихъ выдѣлкѣ; его удаляютъ, обраба-

тывая такую посуду горячей соляной кислотой. Болѣе дешевые серебряные тигли и чашки (температура плавления 950° . Нагрѣвать осторожно!) съ успѣхомъ примѣняются при манипуляціяхъ со щелочными растворами или при процессахъ плавления. Гидраты окисей щелочныхъ металловъ дѣйствуютъ на серебряную посуду только при нагрѣваніи выше ея точки плавления.

Не слѣдуетъ забывать, что каучукъ, изъ котораго изготовляются пробки и трубки, отчасти растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ, сѣроуглеродѣ; кромѣ того отъ дѣйствія щелочей и водяного пара онъ выдѣляетъ сѣру. Каучукъ проницаемъ для углекислаго газа, но не для воздуха и другихъ газовъ. Благодаря этому, въ закрытомъ приборѣ, наполненномъ CO_2 и снабженномъ каучуковой трубкой, постепенно образуется пустота.

Концы стеклянныхъ трубокъ слѣдуетъ всегда оплачивать во избѣжаніе порчи трубокъ и пробокъ.

Подготовка вещества для анализа. Если количественнымъ анализомъ пользуются при научной работѣ для опредѣленія формулы какого-нибудь вещества, то это вещество предварительно должно быть тщательно очищено; для этой цѣли обычно пользуются повторной кристаллизацией, дробной перегонкой и возгонкой. При техническихъ анализахъ изъ большого количества вещества часто приходится брать, такъ называемую „среднюю пробу“.

Очень прочныя въ химическомъ отношеніи вещества, напр., многіе минералы, предъ анализомъ должны быть тщательно измельчены. Большіе куски заворачиваютъ въ проклеенную бумагу и разбиваютъ молоткомъ; дальнѣйшее же измельченіе производится въ такъ называемой ступкѣ Абиха (Diamantmörser), изготовляемой изъ твердой полированной стали (рис. 2).

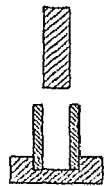


Рис. . 2

Въ нижнюю, имѣющую форму стаканчика часть ступки помещаютъ нѣсколько кусочковъ грубо измельченнаго минерала, сверху вводятъ цилиндрической пестикъ, и сильными ударами молотка по этому пест-

стику измельчают минераль. Полученный таким образом грубый порошок до тех пор растирают в фарфоровой или агатовой ступкѣ, пока в нем не перестанутъ ощущаться крупныя частицы; если при просѣиваніи черезъ сито или тонкую матерію остаются еще крупныя частицы, то ихъ нужно вновь измельчить, пока взятое количество не будетъ просѣиваться. Иначе нельзя быть увѣреннымъ въ томъ, что измельченная часть имѣетъ такой же составъ, какъ и исходное вещество. Металлы измельчаютъ, въ зависимости отъ степени ихъ хрупкости, или изготовляя изъ нихъ тонкіе листы и разрѣзая ихъ на кусочки, или превращая въ порошокъ, опилки и т. д.

Влажныя вещества предъ анализомъ нужно высушить, для чего ихъ или оставляютъ на воздухѣ на болѣе или менѣе продолжительное время, или же помѣ-

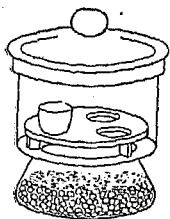


Рис. 3.
Эксиккаторъ.

щаютъ въ эксиккаторъ (рис. 3). Эксиккаторъ представляетъ собой стеклянный сосудъ съ пришлифованной стеклянной крышккой, нижняя часть котораго наполняется дробленнымъ хлористымъ кальціемъ¹⁾. Въ подходящихъ случаяхъ высушивание ускоряютъ посредствомъ нагреванія (на водяной банѣ въ сушильномъ шкафу, посредствомъ прокаливанія). Необходимо всегда

убѣждаться взвѣшиваніемъ, что дальнѣйшее высушивание не мѣняетъ вѣса вещества. Хорошо высушенныя вещества слѣдуетъ хранить въ эксиккаторѣ, такъ какъ на воздухѣ они вновь притягиваютъ влагу.

Взвѣшивание и отмѣриваніе. Взвѣшиваніе производится на точныхъ, такъ называемыхъ аналитическихъ вѣсахъ съ точностью до $\frac{1}{10}$ миллигр. На чашки этихъ вѣсовъ нельзя класть грузовъ, превышающихъ предѣлъ, указанный фаб-

¹⁾ Кроме хлористаго кальция, для поглощенія влаги пользуются часто концентр. серной кислотой, фосфорнымъ ангидридомъ и окисью кали.

рикой, т. е. такъ наз. максимальную нагрузку вѣсовъ. Взвѣшиваемый предметъ помѣщаютъ на лѣвую чашку вѣсовъ, разновѣски на правую. Сотыя доли грамма получаютъ, непосредственно накладывая соответствующія разновѣски на чашку, миллиграммы же и ихъ части опредѣляются такъ назыв. рейтеромъ; рейтеръ дѣлается изъ проволоки вѣсомъ въ 1 сантиграммъ и можетъ перемѣщаться по коромыслу вѣсовъ раздѣленному на равныя части.

Повѣрка разновѣсокъ будетъ разсмотрѣна подробно впоследствии.

Прежде чѣмъ начать взвѣшивание, нужно опредѣлить нулевую точку вѣсовъ, т. е. то мѣсто шкалы, помѣщенной на нижней части колонны, на которомъ останавливается стрѣлка ненагруженныхъ вѣсовъ (мѣсто это обыкновенно не совпадаетъ со серединой шкалы). Опредѣленіе это дѣлается по такъ назыв. методу наблюденія качаній. Для этой цѣли осторожно опускаемъ арретира вѣсы приводить въ колебательное движеніе такъ, чтобы стрѣлка проходила 5—10 дѣленій, и когда колебанія сдѣлаются равномерными, замѣчаютъ отклоненія въ обѣ стороны; чтобы получить положительные значенія, счетъ дѣленій ведутъ отъ лѣваго конца шкалы, а не отъ середины. Наблюдаютъ нечетное число (?) слѣдующихъ одно за другимъ качаній (3 или 5) и вычисляютъ отсюда среднюю точку качаній, т. е. мѣсто покоя стрѣлки. При взвѣшиваніи рейтеръ нужно перемѣщать до тѣхъ поръ, пока наблюдаемое по методу качаній мѣсто покоя стрѣлки не будетъ совпадать съ вышевычисленной нулевой точкой. Если нулевая точка сильно отклонена отъ середины шкалы, то слѣдуетъ сообщить объ этомъ ассистенту, но не регулировать вѣсовъ самому.

При взвѣшиваніи нужно соблюдать слѣдующія правила.

а) Взвѣшивать можно только въ особыхъ предназначенныхъ для этого сосудахъ и ни въ какомъ случаѣ нельзя помѣщать вещество непосредственно на чашку вѣсовъ. Лучше всего взвѣсить вещество въ длинной, тонкостѣнной, снизу запаивающей трубочкѣ, затѣмъ отсыпать нужное для анализа количество (обыкновенно отъ 0.2 до 0.5 грамма) изъ этой трубочки въ сосудъ, въ которомъ вещество будетъ обраба-

тываться, растворяться и т. д., а трубочку взвѣсить вторично; разни́ца обо́ихъ взвѣшиваній дасть количество взятаго для анализа вещества.

б) Снимать и ставить на чашку вѣсовъ подлежащіе взвѣшиванію предметы и разновѣски и передвигать рейтеръ можно только тогда, когда вѣсы арретированы. Ни въ какомъ случаѣ нельзя этого дѣлать пальцами, а обязательно пинцетомъ. Во избѣжаніе излишнихъ толчковъ, вѣсы слѣдуетъ арретировать по возможности въ тотъ моментъ, когда стрѣлка приближается къ нулевой точкѣ.

в) Въ моментъ наблюденія качаній дверцы шкафа вѣсовъ должны быть закрыты, чтобы устранить вліяніе движеній воздуха.

г) Вѣсъ записывается сначала по пустымъ мѣстамъ въ ящикѣ для разновѣсокъ и провѣряется при сниманіи разновѣсокъ съ чашки.

е) Вѣсы и разновѣски должны содержаться въ безукоризненной чистотѣ; рейтеръ послѣ взвѣшиванія нужно снимать съ коромысла вѣсовъ.

ж) Нагрѣтые предметы предъ взвѣшиваніемъ должны довольно долго находиться при обыкновенной температурѣ; лучше всего ставить ихъ въ экзеккаторъ около вѣсовъ. Для платиновыхъ предметовъ требуется около $\frac{1}{2}$ часа, для стеклянныхъ же и фарфоровыхъ около часа, пока не установится необходимое равновѣсіе температуры и влажности.

Напомнимъ, что хорошіе вѣсы должны быть равноплечны и по возможности чувствительны. Чувствительность тѣмъ больше, чѣмъ меньше вѣсъ коромысла съ чашками, чѣмъ ближе центръ тяжести качающихся частей къ оси вращенія, чѣмъ точнѣе расположены на одной прямой призмы коромысла и чашекъ, и чѣмъ меньше треніе этихъ призмъ о подставки. При особенно точныхъ взвѣшиваніяхъ необходимо учесть вліяніе среды воздуха, непытаваемое каждымъ тѣломъ и привести вѣсъ къ пустому пространству. Ошибки, обусловливаемые неравноплечествомъ коромысла, устраняются при помощи двойного взвѣшиванія (?) или же по методу замѣщенія (?). Для обыкновеннаго анализа эти приемы излишни.

Для отмѣриванія жидкостей служатъ такъ назыв. измѣрительные сосуды. Изъ нихъ наиболѣе употребительными являются измѣрительныя колбы, пипетки и бюретки. Измѣрительныя колбы (рис. 4) имѣютъ длинное горло и притертую пробку. Если такую колбу наполнить при комнатной температурѣ жидкостью такъ, чтобы нижняя линія мениска какъ разъ касалось сдѣланной на горлышникѣ колбы мѣтки, то жидкость будетъ имѣть указанный на колбѣ объемъ. Такія колбы, какъ и всѣ измѣрительные приборы, нельзя сильно нагревать, такъ какъ этимъ можно надолго измѣнить ихъ объемъ. Нѣкоторыя колбы имѣютъ двѣ мѣтки; верхняя предназначена „для выливанія“, т. е. если наполнить колбу до этой мѣтки и вылить содержимое, то вылитая жидкость будетъ имѣть указанный объемъ.

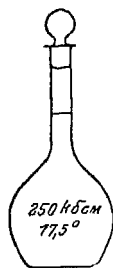


Рис. 4.
Измѣрительная колба.

Пипетки (рис. 5) употребляются для отбирания опредѣленнаго количества жидкости изъ общаго запаса даннаго раствора.

Ихъ наполняютъ всасываніемъ до мѣтки на верхней трубкѣ, переносятъ, закрывъ верхнее отверстие пальцемъ, и опорожняютъ въ какой либо другой сосудъ, открывъ это отверстие; послѣ того, какъ жидкость вытечетъ, нужно подождать еще 15 секундъ и коснуться затѣмъ концомъ пипетки стѣнки сосуда.

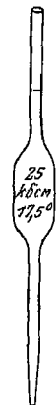


Рис. 5.
Пипетка.

Бюретки (рис. 6) представляютъ длинныя трубки обыкновенно емкостью въ 50 куб. сант., раздѣленныя на $\frac{1}{5}$ или $\frac{1}{10}$ куб. сант.; снизу онѣ закрываются каучуковой трубкой съ зажимомъ или стекляннымъ приципфованнымъ краномъ. Такими бюретками можно отмѣривать любые объемы въ предѣлахъ емкости бюретки.

Калиброваніе измѣрительныхъ сосудовъ въ настоящее время производится обыкновенно по истинному литру, т. е. по объему куба, ребро котораго равно 10 сант. (опредѣленіе метра и килограмма?). Объемъ этотъ, какъ извѣст-

но, съ большимъ приближеніемъ равенъ объему килограмма воды при 4° (или 999,1 грамма воды при 15°). Раньше измѣрительные сосуды устанавливали по такъ назыв. Моровскому литру, содержащему килограммъ воды при 15° (= 1000,9 куб. сант.).

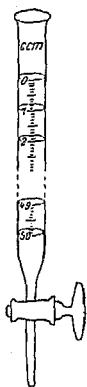


Рис. 6.
Бюретка.

Раствореніе, переливаніе. Какъ въ качественномъ, такъ и въ количественномъ анализѣ первой задачей является раствореніе анализируемаго вещества; если растворить нужно въ водѣ, то пользуются, конечно, только дистиллированной водой. Всѣ реактивы должны быть совершенно прозрачны или профильтрованы предъ употребленіемъ.

Растворить слѣдуетъ въ томъ сосудѣ, въ которомъ будетъ производиться дальнѣйшая работа: въ стаканѣ, если предстоитъ осажденіе, въ чашкѣ, если придется сначала выпарить и т. п. Если при раствореніи выдѣляется газъ, какъ напр., при разложеніи карбонатовъ кислотами, то сосудъ, во избѣжаніе потерь отъ разбрызгиванія, покрываютъ часовымъ стекломъ, которое затѣмъ нужно сполоснуть водой.

Трудно растворимыя вещества переводятся въ растворъ посредствомъ нагреванія въ запаянныхъ трубкахъ съ соответствующими растворителями выше температуры кипѣнія послѣднихъ или же посредствомъ сплавленія съ сухой углекислой солью калия и натрія или съ другими веществами.

Если нужно перелить растворъ изъ одного сосуда въ другой, прикладываютъ къ краю сосуда стеклянную палочку

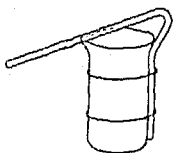


Рис. 7.

Приспособленіе для выливанія изъ стекляннаго стакана.

и по ней сливаютъ жидкость на стѣнку фильтра, стакана и т. д. Если стаканъ съ носикомъ, то удобно прикрѣпить къ нему при помощи двухъ каучуковыхъ колецъ соответствующимъ образомъ согнутую стеклянную палочку (рис. 7).

Для вливанія въ сосуды съ узкимъ отверстіемъ, напр. въ измѣрительныя колбы, всегда пользуются воронкой.

Выпариваніе, удаленіе газовъ путемъ кипяченія. Выпариваніе жидкости или удаленіе кипяченіемъ растворенныхъ

газовъ представляетъ въ количественномъ анализѣ часто встрѣчающуюся задачу, рѣшеніе которой требуетъ большой осторожности, такъ какъ нужно избѣжать механическихъ потерь отъ разбрызгиванія.

Когда хотятъ удалить газъ изъ раствора посредствомъ кипяченія, послѣдній нагреваютъ на голомъ пламени до сильнаго кипѣнія въ косооставленной круглодонной колбѣ. Такія колбы лучше выдерживаютъ прямое нагреваніе пламенемъ бунзеновской горѣлки, чѣмъ сосуды съ плоскимъ дномъ (напр. стаканы, эрленмейеровскія колбы и т. д.), потому что въ равномерно раздутомъ въ шаръ стеклѣ рѣдко бываютъ внутреннія натяженія. Сосуды съ плоскимъ дномъ легче трескаются, поэтому ихъ нагреваютъ или на металлической сѣткѣ или на слабо свѣтящемъ пламени; слой образующейся въ этомъ случаѣ сажи предохраняетъ отъ перегрѣванія. Стаканы и другіе сосуды, въ которыхъ кипятъ растворы, должны быть покрыты часовыми стеклами.

Растворы сгущаютъ, медленно выпаривая ихъ (позволять бурно кипѣть нельзя) при температурѣ ниже ихъ точки кипѣнія, лучше всего на водяной или паровой банѣ.

Паръ при этомъ уходитъ въ воздухъ, и чѣмъ больше поверхность соприкосновенія съ воздухомъ, тѣмъ быстрѣе идетъ выпариваніе,—вотъ почему выпариваютъ почти всегда въ чашкахъ. Если кольца водяной бани сдѣланы изъ металла, а не изъ фарфора, то ихъ оборачиваютъ полосками фильтрованной бумаги для того, чтобы чашка снаружи не запачкалась. Содержимое чашки нужно защищать отъ могущихъ попасть туда пыли и другихъ загрязняющихъ веществъ; для этого лучше всего укрѣпить надъ чашкой на нѣкоторой высотѣ (около 25 сант.) деревянный обручъ, обтянутый фильтровальной бумагой (рис. 8). Такой обручъ имѣетъ то преимущество предъ стеклянными воропками, часовыми стеклами и т. д., что

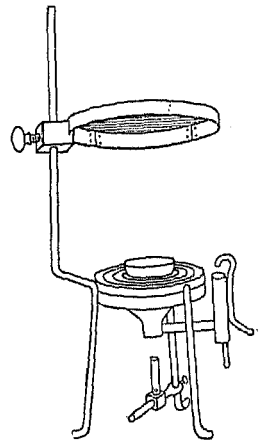


Рис. 8.

Водяная баня съ предохранительн. щитомъ.

на немъ не конденсируются пары и не могутъ падать каплями обратно въ чашку.

Можно производить выпариваніе и безъ водяной бани; для этого подъ чашкой помѣщаютъ защищенное конусомъ отъ колебаній воздуха свѣтящее пламя; разстояніе и силу пламени регулируютъ такъ, чтобы въ выпариваемой жидкости не было выдѣленія пузырьковъ.

Извѣстно, что всѣ стоявшія на воздухѣ жидкости, особенно заключающія CO_2 , что имѣеть мѣсто, напр., при подкисленіи растворовъ углекислыхъ солей, при нагреваніи выдѣляютъ пузырьки газа; пока это происходитъ, чашку слѣдуетъ покрывать часовымъ стекломъ, а затѣмъ осторожно смыть его водой. Особенно внимательнымъ нужно быть въ томъ случаѣ, когда содержимое чашки должно быть выпарено до суха. Сгущеніе растворовъ можно производить и въ сосудахъ съ узкимъ отверстіемъ, но въ такомъ случаѣ выдѣляющіеся пары слѣдуетъ удалять, высасывая посредствомъ водяного насоса воздухъ надъ жидкостью.

При выпариваніи трудно летучихъ веществъ (напр. сѣрной кислоты, амміачныхъ солей) нагреваніе усиливаютъ постепенно такъ, чтобы не могла произойти потеря вещества.

Для выпариванія сѣрной кислоты удобно примѣнять удлиненный платиновый тигель (такъ назыв. пальцевидный тигель, см. рис. 19); его ставятъ наклонно и осторожно нагреваютъ отъ края.

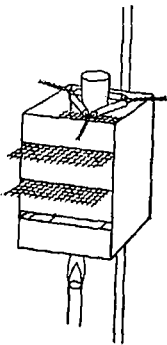


Рис. 9.
Печь проф.
Finkener'a.

При выпариваніи болынія удобства представляетъ печь проф. Finkener'a (рис. 9). Она имѣеть видъ жестяной квадратной трубы, открытой сверху и снизу, съ нѣсколькими боковыми прорѣзами, куда вставляются металлическія сѣтки. Увеличенная или уменьшенная количество сѣтокъ, можно регулировать нагреваніе.

Осажденіе такихъ веществъ, которыя затѣмъ должны быть отфильтрованы, производится въ сосудахъ, внутренность которыхъ доступна, напр. въ стаканахъ Philipps'a (рис. 10) (ихъ косыя стѣнки препятствуютъ при-

липанию осадков) или же в чашкахъ.

При осаждении нужно возможно строго слѣдовать указаніямъ относительно температуры, концентраціи осаждаемаго вещества и реактива, а также относительно времени, въ теченіе котораго осадокъ долженъ стоять до фильтрованія.



Рис. 10.

Эрленмей-
еровская
колба.
Стаканъ
Philipp's'a.

Если осаждение приходится вести въ фарфоровой чашкѣ, то для бѣлыхъ осадковъ лучше употреблять чашки съ темной глазурью внутри¹⁾.

Чѣмъ быстрѣ осадокъ опускается на дно, тѣмъ лучше онъ можетъ быть промытъ декантированіемъ.

Продолжительное нагреваніе способствуетъ образованію болѣе крупныхъ кристалловъ въ случаѣ кристаллическихъ осадковъ, и болѣе крупныхъ комковъ въ случаѣ аморфныхъ осадковъ. Образованіе комковъ можно вызвать во многихъ случаяхъ и при комнатной температурѣ энергичнымъ помѣшиваніемъ осадка. Послѣдующее промываніе слизистыхъ и илистыхъ осадковъ можно облегчить, если къ раствору, въ которомъ должно быть произведено осажденіе, прибавить взмученной въ водѣ фильтровальной бумаги; ее готовятъ сильнымъ взбалтываніемъ маленькаго количественнаго фильтра съ водой въ закупоренномъ флаконѣ до тѣхъ поръ, пока бумажная масса не распадется на отдѣльныя волокна. Волокна целлюлозы облекаются осажденнымъ веществомъ и вслѣдствіе этого вся масса приобретаетъ равномерную пористость. Когда осадокъ отстоялся, убѣждаются въ полнотѣ осажденія, прибавляя новое количество осаждающаго реактива. Для осажденія газомъ, напр. сѣроводородомъ, пользуются оттянутой стеклянной трубкой съ узкимъ отверстіемъ; сначала пускаютъ въ эту трубку газъ, а затѣмъ уже вводятъ ее въ растворъ, чтобы устранить такимъ образомъ образованіе осадка на внутреннихъ стѣнкахъ трубки. Не слѣдуетъ забывать о проверкѣ чистоты употребляемыхъ реактивовъ и, гдѣ это нужно (напр., въ случаѣ сѣрной кисло-

¹⁾ Ихъ можно получить на заводѣ берлинской королевской фарфоровой мануфактуры.

ты, сѣры, солей аммоніа), о провѣркѣ ихъ полной летучести. Для такихъ провѣрокъ не слѣдуетъ брать очень малыя количества вещества.

Фильтрованіе и промываніе осадковъ. Осадки фильтруютъ черезъ бумажные фильтры или черезъ такъ назыв. тигли Goosch'a. Правильное промываніе осадковъ представляетъ одну изъ самыхъ трудныхъ аналитическихъ операций, она требуетъ терпѣнія, и небрежное отношеніе къ ней является причиною большинства ошибокъ. Только тогда можно добиться количественнаго удаленія маточнаго раствора, адсорбированныхъ веществъ, разложенія основныхъ солей (въ случаѣ осадковъ нѣкоторыхъ водныхъ окисей), когда всѣ частицы даннаго осадка многократно и долго находились въ соприкосновеніи съ промывающей жидкостью. Лучшимъ методомъ промыванія илистыхъ осадковъ является декантациа, заключающаяся въ томъ, что осадку даютъ отстояться, сливаютъ находящійся надъ нимъ маточный растворъ черезъ фильтръ, прибавляютъ къ осадку нѣсколько большее, чѣмъ было маточнаго раствора, количество промывающей жидкости, основательно забалтываютъ и, давъ отстояться, вновь фильтруютъ; операцию эту повторяютъ два-три раза. Затѣмъ осадокъ количественно переносится на фильтръ събд. обра-

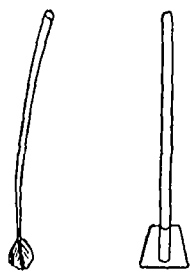


Рис. 11.

Воронка пера. Гуттаперч. лопатка.

зомъ: большую часть его смываютъ шприцемъ (рис. 14) вдоль стеклянной палочки, держа стаканъ въ горизонтальномъ положеніи; затѣмъ снимаютъ при-ставшія частицы осадка при помощи бородки пера или гуттаперчевой лопатки, надѣтой на стеклянную палочку (рис. 11).

Въ количественномъ анализѣ употребляются такъ назыв. беззольные фильтры (промыты HCl и HFl) (напр. фабрики Schleicher'a и Schüll'я Düren № 589¹⁾ или (M. Dreverhoff'a Dresden № 400) съ очень

¹⁾ Наиболее подходящими для большей части аналитическихъ работъ являются фильтры № 590 фирмы Schleicher и Schüll.

маленькими порами, диаметр фильтра 7, 9 и рѣдко 11 сант.¹⁾. Величина фильтра определяется количеством осадка, а не жидкости. Наполнить осадком фильтр можно только наполовину. Фильтр вкладывается глубоко въ воронку такъ, чтобы его верхній край былъ ниже края воронки приблизительно на 1 сант.

Хорошія воронки значительно облегчаютъ промываніе осадковъ; онѣ должны быть равномерно коническими съ угломъ равнымъ точно 60°; диаметр трубки не долженъ превышать 3 мм. для того, чтобы трубка быстро наполнялась жидкостью; образовавшійся столбикъ жидкости, опускаясь, дѣйствуетъ высасывающимъ образомъ и тѣмъ ускоряетъ фильтрованіе. Рис. 12 изображаетъ

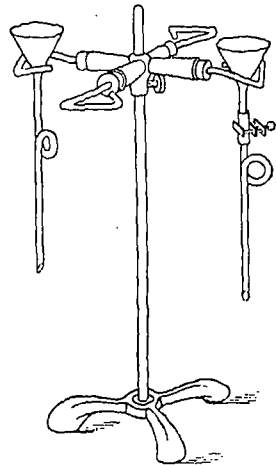


Рис. 12.

Штативъ съ воронками.

есть двѣ воронки на соответствующемъ штативѣ²⁾. Изображенныя на рисункѣ штативы облегчаютъ наполненіе трубки жидкостью. У одной изъ воронокъ трубка разрѣзана на двѣ части, соединенныя ватъмъ капилярной каучуковой трубкой съ зажимнымъ винтомъ. Припособленіе это удобно въ томъ случаѣ, когда приходится сушить фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ или, если осадокъ нужно растворить еще разъ на фильтрѣ.

Если степень растворимости данного осадка позволяетъ, то его промываютъ горячей водой; она лучше растворяетъ различные вещества, а потому и лучше промываетъ; кромѣ того, будучи болѣе подвижной, она скорѣе проходитъ черезъ фильтръ, чѣмъ холодная. Чтобы помѣнить охлажденію воды въ воронкѣ, послѣднюю обворачиваютъ свинцовой

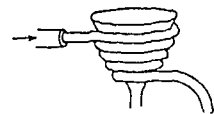


Рис. 13.

Паровая воронка.

¹⁾ Можно ограничиться однимъ сортомъ большихъ фильтровъ, вырѣзанныхъ изъ нихъ, когда нужно, малые.

²⁾ Фабрики Н. Hanfland'a, Berlin NO 43, Friedenstr. 108. Стержень этого штатива сдѣланъ изъ алюминія; въ отверстіяхъ подвижной дор-

трубкой діаметромъ въ 4—5 мм. (рис. 13) и пропускаютъ черезъ трубку струю водяного пара изъ круглодонной колбы съ предохранительной трубкой.

Окончательно осадокъ промывается на фильтрѣ. Новыя количества промывающей жидкости слѣдуетъ прибавлять только послѣ того, какъ предыдущая совершенно профильтруется; эта предосторожность вредна въ случаѣ промыванія желатинозныхъ объемистыхъ осадковъ, такъ какъ они даютъ трещины, черезъ которыя промывающая жидкость проходитъ,

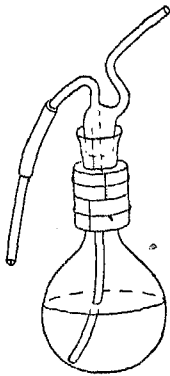


Рис. 14.
Шприцъ.

не выполняя своего назначенія. Слѣдуетъ имѣть въ виду, что промыть нужно не только осадокъ, но и фильтрѣ; для этого лучше всего пустить воду каплями на край фильтра и особенно тщательно промыть такимъ образомъ тѣ его части, которыя состоятъ изъ нѣсколькихъ слоевъ бумаги. Обыкновенный шприцъ, указаннаго на рис. 14 вида, очень удобенъ для этой цѣли; его наклоняютъ такъ, чтобы конецъ выводной трубки былъ ниже уровня воды въ колбѣ, тогда шприцъ превращается въ сифонъ; регулируя наклонъ можно получить желаемую частоту капель. Если наконечникъ выводной

трубки шприца сдѣлать изъ кусочка стекляннйой трубки, оплавивъ ее на пламени бузеновской горѣлки такъ, чтобы осталось отверстіе около $\frac{1}{2}$ мм. въ діаметрѣ, то вода, остающаяся въ этомъ наконечникѣ, когда шприцемъ не пользуются, не капаетъ изъ него, что всегда имѣетъ мѣсто, если наконечникъ оттянуть въ капилляръ. Промываніе прекращаютъ только тогда, когда повѣрка на присутствіе растворенныхъ веществъ въ промывающей жидкости посредствомъ или подходящаго реактива или посредствомъ выпариванія нѣсколькихъ кубическихъ сантиметровъ этой жидкости, даетъ отрицательные результаты.

Нѣкоторые осадки, какъ извѣстно, легко образуютъ

жальки укрупняются посредствомъ пробокъ четыре согнутыхъ въ видѣ треугольника стекляннйыхъ палочекъ.

коллоидальные растворы (?), изъ которыхъ вновь выдѣляются подѣ влияніемъ электролитовъ, напр. кислотъ. Когда совершенно отмытъ маточный растворъ, содержащій какой-нибудь электролитъ, который препятствовалъ образованію коллоидальнаго раствора, осадокъ, какъ это часто наблюдается, начинаетъ въ коллоидальной формѣ проходить черезъ фильтръ и, попадая въ фильтратъ, заключающій электролитъ, вновь выдѣляется. Недостаточно внимательный наблюдатель подумаетъ, „что осадокъ проходитъ черезъ фильтръ“; между тѣмъ какъ явленіе это легко устранить, прибавивъ къ промывающей водѣ такого электролита, который потомъ легко можно будетъ удалить при сушеніи или прокаливаніи осадка.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда осадокъ предѣ взвѣшиваніемъ высушивается при температурѣ недостаточной для разрушенія фильтра или сжигаемый фильтръ можетъ возстановить этотъ осадокъ, употребляютъ тигель Gooch'a.

Дно этого тигля (рис. 15), изготовляемого изъ фарфора или платины, имѣетъ видъ сита, а фильтрующимъ веществомъ является тонкій слой азбеста, накладываемый на его дно. Крупные куски природнаго азбеста (кремнекислаго кальція—магнія) расщепляютъ на тонкія волокна и затѣмъ промываютъ горячей соляной кислотой и водой; такимъ образомъ получаютъ однородныя нѣжныя волокна (въ продажѣ имѣется уже готовый продуктъ). Къ такому азбесту прибавляютъ столько воды, чтобы получилась кашка, которую и сохраняютъ въ широкогорлой банкѣ съ пришлифованной пробкой.

Для работы съ тиглемъ Gooch'a нужно имѣть приспособленіе для отсасыванія: водяную тропку, центральный насосъ и т. п. Въ колбу для отсасыванія, емкостью въ 500—750 куб. сант. вѣляется (подробности видны на рис. 16) при посредствѣ каучу-



Рис. 15.
Тигель Gooch'a.

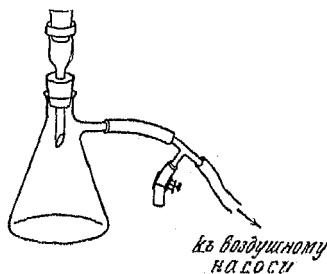


Рис. 16.
Колба для отсасыванія съ тиглемъ Gooch'a.

ковой пробки такъ назыв. фортшоссъ, на верхнее отверстие котораго насовывается до половины короткій кусокъ тонкостѣнной каучуковой трубки соотвѣтствующаго діаметра. Фортшоссъ долженъ быть настолько широкимъ, чтобы при отсасываніи тигель Goosch'a могъ входить въ него отъ $\frac{1}{8}$ до $\frac{1}{2}$. Въ трубку, соединяющую приборъ съ насосомъ вставляется Т-образная стеклянная трубка, снабженная краномъ или кусочкомъ каучуковой трубки съ зажимнымъ винтомъ; такое приспособленіе даетъ возможность регулировать отсасываніе или совершенно прекращать его.

Затѣмъ въ тигель, не производя отсасыванія, вносятъ столько азбестовой кашицы, чтобы на днѣ его образовался плотный слой приблизительно въ $\frac{1}{2}$ мм. толщиною. Когда вода стечетъ, этотъ слой покрываютъ маленькой ситчатой пластинкой и, пустивъ въ ходъ насосъ, основательно промываютъ водой, чтобы удалить неплотно держащіеся волокна азбеста; затѣмъ тигель тщательно снаружи вытирается и высушивается при той температурѣ, до которой онъ будетъ нагреваться вмѣстѣ съ осадкомъ. Для прокаливанія осадка въ тиглѣ Goosch'a послѣдній вставляется въ обыкновенный, нѣсколько большихъ размѣровъ, фарфоровый тигель такъ, чтобы стѣнки обоихъ тиглей не соприкасались, для чего на тигель Goosch'a надѣвается особое азбестовое кольцо¹⁾. Высушиваніе при умѣренномъ нагреваніи можно иногда ускорить, промывъ предварительно осадокъ чистымъ спиртомъ и затѣмъ эфиромъ.

Когда осадокъ внесенъ въ тигель, отсасывать начинаютъ не сразу, а ждутъ пока вещество заполнитъ поры фильтрующаго слоя, и затѣмъ уже начинаютъ медленно отсасывать, такъ какъ при этомъ условіи осадокъ остается доста-

¹⁾ Такое кольцо дѣлается изъ смоченнаго азбестоваго картона слѣд. образомъ: тигель Goosch'a обворачиваютъ полоской картона и, нажимая, вдавливаютъ его въ предохранительный тигель такъ, чтобы разстояніе между дномъ того и другого равнялось нѣсколькимъ миллиметрамъ. Сначала все высушивается вмѣстѣ при 100°, затѣмъ тигель Goosch'a снимается, а предохранительный тигель вмѣстѣ съ кольцомъ предъ первымъ употребленіемъ сильно прокаливается.

точно рыхлымъ и лучше можетъ быть промытъ. Отсасываніе прекращаютъ на нѣкоторое время и тогда, когда прибавляютъ промывающую жидкость, благодаря чему она успѣваетъ проникнуть во все части осадка. Если нужно сдѣлать нѣсколько однородныхъ опредѣленій одно за другимъ, то нѣтъ необходимости каждый разъ заново готовить тигель Goosch'a, можно новые осадки фильтровать въ старый тигель. Этимъ сберегается время, необходимое для взвѣшиваній.

Нужно обращать вниманіе на прозрачность фильтрата, который не долженъ заключать пропедшихъ черезъ фильтръ азбестовыхъ волоконъ; если это имѣетъ мѣсто, фильтратъ пропускаютъ еще разъ черезъ тотъ же тигель. Колба для отсасыванія должна быть предъ употребленіемъ, конечно, тщательно вымыта.

Очень удобны такъ называемые платиновые тигли Neubauer'a. Ситчатое дно этихъ тиглей покрыто пористымъ фильтрующимъ слоемъ, состоящимъ изъ платиновой черни¹⁾. Она замѣняетъ азбестъ въ обыкновенныхъ тигляхъ Goosch'a и можетъ служить очень долго, но, для сохраненія ея фильтрующихъ свойствъ, обращаться съ ней слѣдуетъ осторожно.

Высушиваніе и прокаливаніе осадковъ. Осадки, получающіеся при количественномъ анализѣ, должны быть высушены или прокалены обязательно до постояннаго вѣса; сосудъ, въ которомъ ведутъ эти операціи, до взвѣшиванія долженъ быть нагрѣтъ пустымъ до той-же температуры, а въ постоянствѣ его вѣса нужно убѣдиться, какъ мы это дѣлали и съ тиглями Goosch'a.

Температура нагрѣванія очень колеблется въ зависимости отъ характера вещества. Для нагрѣванія до 100° служитъ паровой сушильный шкафъ, между двойными стѣнками котораго проходитъ (слегка перегрѣтый) водяной паръ или т. назыв. воздушная баня; въ послѣдней тепло распределяется менѣе равномерно. Воздушная баня представляетъ алюминіевый или мѣдный шкафъ съ дверцей впереди и

¹⁾ Подобный тигель уже былъ описанъ раньше Munroe (Срв. Snelling, Journ. of the Amer. Chem. Soc. 31, 456 [1909]).

нѣсколькими отверстіями вверху; нагрѣваютъ ее снизу горѣлкой до желаемой температуры¹⁾. Высушиваемый предметъ нельзя ставить прямо на дно шкафа,—для этого имѣются особыя металлическія или фарфоровыя гнѣзда. Для опредѣленія температуры служитъ термометръ, вставляемый сверху въ шкафъ; шарикъ его долженъ находится вблизи высушиваемаго вещества. Здѣсь кстати будетъ указать, что влажные предметы при высушиваніи въ сушильномъ шкафу слѣдуетъ ставить отверстіями вверху, такъ какъ влажный воздухъ легче сухого.

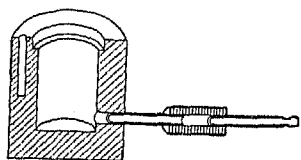


Рис. 17.
Алюминіевая печь.

Равномѣрныя высокія температуры получаютъ въ особой алюминіевой печи (рис. 17 показываетъ разрѣзь ея); она представляетъ цилиндрическій кусокъ алюминія въ 8,5 сант. въ діаметръ и въ 9 сант. высотой съ большимъ углубленіемъ въ 5 сант. ширины и въ 7 сант. глубины, куда вставляется тигель, и двумя маленькими отверстіями. Въ одно изъ нихъ пронизывающее стѣнку, ввинчивается мѣдная трубка, разрѣзанная на двѣ части, соединенныя между собой трубкой изъ дурно проводящаго тепло матеріала; этимъ преграждается доступъ тепла къ каучуковой трубкѣ, по которой пропускается CO_2 , если осадокъ долженъ быть высушенъ въ отсутствіи воздуха; во второе отверстіе вставляется термометръ. Вся печь укрѣпляется на штативѣ посредствомъ непоказаннаго на рисунокѣ желѣзнаго стержня и сверху прикрывается однимъ или двумя часовыми стеклами. Нагрѣвается она бунзеновскою горѣлкой и, благодаря большой массѣ алюминія, совершенно равномѣрна.

Наиболѣе употребительнымъ источникомъ тепла служитъ несвѣтящее газовое пламя. Горѣлки Teclu, Allihn'a и паяльныя лампы даютъ болѣе сильное нагрѣваніе, чѣмъ простыя бунзеновскія, такъ какъ въ первыхъ свѣтильный газъ смѣшивается съ большимъ количествомъ воздуха. Запаланіе пламени въ горѣлкѣ Allihn'a устраняется вставлен-

¹⁾ Болѣе равномѣрное распредѣленіе температуры получается изъ электрическихъ воздушныхъ бань.

ной въ трубку проволочной сѣткой. При нагрѣваніи платиновыхъ приборовъ слѣдуетъ помнить сказанное на стр. 6. Фарфоровые сосуды нагрѣваются сначала очень осторожно малымъ или свѣтящимъ пламенемъ. Пламя бунзеновской горѣлки защищаютъ отъ движеній воздуха особымъ надѣвающимся на горѣлку конусомъ.

Тигли и чашки прокаливаютъ на глиняныхъ или кварцевыхъ трехугольникахъ, устанавливаемыхъ на перемищающемся кольцѣ штатива; обыкновенные треножки для этой цѣли непригодны, такъ какъ они слишкомъ низки и не позволяютъ регулировать высоту нагрѣваемого предмета. По цвѣту каленія можно довольно вѣрно судить о температурѣ нагрѣваемого предмета (темнокрасное каленіе = около 700° , свѣтлокрасное = $900-1000^{\circ}$). Въ открытомъ тиглѣ только части вещества, прилегающія къ стѣнкамъ, нагрѣты приблизительно до температуры тигля, остальные же въ силу излученія тепла нагрѣваются значительно меньше; для болѣе равномернаго нагрѣванія тигель прикрываютъ крышкой и отъ времени до времени снимаютъ ее, если содержимое тигля должно находиться въ соприкосновеніи съ воздухомъ. Въ тѣхъ случаяхъ, когда хотятъ по возможности устранить возстановительное дѣйствіе газоваго пламени, тигель ставятъ наклонно, а пламя направляютъ только на дно его. Слѣдуетъ не забывать, что накаленная платина проницаема для газовъ, обладающихъ возстановительными свойствами, особенно для водорода.

Если фильтръ нужно высушить вмѣстѣ съ осадкомъ или испепелить еще влажнымъ, то его вынимаютъ пинцетомъ изъ воронки, складываютъ, помѣщаютъ въ косо поставленный тигель и постепенно нагрѣваютъ, начиная отъ края тигля; фильтръ при этомъ высушивается, обугливается и, наконецъ, совершенно сгораетъ.

Усиливать нагрѣваніе слѣдуетъ очень медленно, иначе выдѣляющіеся въ большомъ количествѣ горючіе газы могутъ увлечь часть анализируемаго вещества. Если при выниманіи фильтра изъ воронки окажется, что частицы осадка прилипли къ ея стѣнкамъ, ихъ слѣдуетъ стереть кусочкомъ влажной фильтровальной беззольной бумаги и сжечь этотъ

кусочекъ вмѣстѣ съ фильтромъ. Очень вредное, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, восстановительное дѣйствіе газоваго пламени совершенно устраняется при употребленіи электрическихъ печей¹⁾, нагреваемыхъ при помощи находящейся въ шмотѣхъ или сходномъ матерьялѣ платиновой проволоки.

Когда вещество нужно нагревать въ атмосферѣ какого-нибудь иного газа, а не воздуха, пользуются такъ назыв.

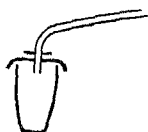


Рис. 18.

Тигель Rose.

тиглями Rose. Крышка (рис. 18) этого тигля имѣетъ отверстіе, куда вставляется проводящая газъ (обыкновенно водородъ) фарфоровая трубка. Газъ долженъ быть тщательно высушенъ, и если для этого примѣнялась сѣрная кислота, то послѣ промывалки ставятъ

стеклянную трубку съ сухой ватой, благодаря чему задерживаются увлекаемые газомъ частицы сѣрной кислоты.

Когда работаютъ съ водородомъ, при накачиваніи тигля онъ загорается у краевъ крышки; послѣ того какъ нагреваніе будетъ закончено, пламя водорода слѣдуетъ загасить, если содержимое тигля должно



Рис. 19.

вещество производится въ особыхъ очень высокихъ пальцевидныхъ такъ назыв. пальцевидныхъ тигляхъ (рис. 19). Во время работы, пока разбрызгиваніе или выдѣленіе газовъ еще не закончилось, такой тигель долженъ находиться почти въ горизонтальномъ положеніи; благодаря этому частицы вещества не теряются, а задерживаются его стѣнками.

Вычисленіе результатовъ анализа. Всѣ полученныя при анализѣ числовыя данныя, въса тиглей и т. д. а также вычисленія должны быть занесены въ тетрадь, чтобы ихъ впоследствии можно было проверить.

Полученное при анализѣ количество какой либо составной части выражается обыкновенно въ вѣсовыхъ процентахъ взятаго для анализа вещества.

Примѣръ. Положимъ, что изъ а гр. какого-нибудь хлорид-

¹⁾ Фирмы W. S. Heraeus, Hanau.

да получено b гр. хлористаго серебра. Въ b гр. AgCl заключается $b \cdot \frac{[\text{Cl}]}{[\text{AgCl}]}$ граммовъ хлора (формулы, заключенныя въ скобки, какъ въ данномъ, такъ и въ послѣдующихъ случаяхъ, обозначаютъ атомныя и молекулярныя вѣса), а процентное содержаніе хлора, x , будетъ выражаться слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\frac{x}{100} = b \cdot \frac{[\text{Cl}]}{a}$$

откуда

$$x = \% \text{ Cl} = 100 b \cdot \frac{[\text{Cl}]}{a}$$

Постояннымъ множителемъ $\frac{[\text{Cl}]}{[\text{AgCl}]}$ (при анализѣ другихъ веществъ множитель этотъ соотвѣтственно мѣняется) пользуются во всѣхъ случаяхъ опредѣленія хлора въ видѣ AgCl . Указанные множители можно найти уже въ готовомъ видѣ въ книжкѣ F. W. Küster'a „Logarithmische Rechen-tafeln für Chemiker...“; въ этой книгѣ имѣется много полезныхъ для аналитика указаній, таблицъ, пятизначныя логарифмы, и каждому химику слѣдуетъ умѣть ею пользоваться.

Всѣ сложныя аналитическія вычисленія выполняются съ помощью логарифмовъ. Въ таблицахъ Küster'a можно найти цѣльныя практическія указанія, необходимыя для выполненія этой работы. Для быстрой повѣрки результатовъ анализа рекомендуемъ пользоваться логарифмической линейкой.

Составныя части простыхъ солей въ результатѣ анализа выражаются въ іонной формѣ (кромѣ воды, опредѣляемой, какъ цѣлое), напр., въ мѣдномъ купоросѣ вычисляется $\%$ содержаніе Cu , SO_4 и H_2O . Въ случаѣ болѣе сложныхъ кислородосодержащихъ соединений, какъ, напр., во многихъ, образующихъ минералы, полициклкатахъ, рекомендуется вести расчетъ анализа на окиси металловъ (обращать вниманіе на степень окисленія), кислотныя ангидриды (наприм., SiO_2) и воду.¹

Результаты анализа должны быть приведены со столькими десятичными знаками, чтобы послѣдняя цифра являлась уже недостоверной; при обыкновенныхъ аналитическихъ работахъ—съ однимъ, максимумъ двумя знаками за запятой. Учащемуся слѣдуетъ убѣдиться, какое вліяніе оказываетъ на результаты всегда возможная, при взвѣшиваніи, ошибка въ нѣсколько десятыхъ долей миллиграмма ¹⁾).

Не слѣдуетъ забывать перечислить результаты анализа на все количество вещества, если для анализа была взята часть его или часть его раствора.

Окончательнымъ результатомъ считается средняя изъ двухъ безошибочно произведенныхъ опредѣленій, и если между ними есть большая, не объясняемая самимъ методомъ, разница, то анализъ нужно повторить еще разъ.

Болѣе хлопотливымъ является вычисленіе результатовъ непрямого анализа, сущность котораго выясняется на нижеслѣдующемъ примѣрѣ. Положимъ, что анализируемое вещество состоитъ изъ смѣси хлористаго калия и хлористаго натрія; не прибѣгая къ трудному ихъ раздѣленію, количества того и другого можно опредѣлить слѣдующимъ образомъ: сначала опредѣляютъ вѣсъ обоихъ хлоридовъ, затѣмъ вѣсъ всего хлора въ видѣ хлористаго серебра; ясно, что изъ этихъ данныхъ можно вычислить отношеніе количествъ Na и K въ исходномъ веществѣ. Основано это вычисленіе на томъ соображеніи, что изъ однихъ и тѣхъ же количествъ хлористаго натрія и хлористаго калия получаютъ различныя количества хлористаго серебра. Каждая такая смѣсь отвѣчаетъ опредѣленному количеству хлористаго серебра. Вышеприведенныя экспериментальныя данныя даютъ возможность составить два легко разрѣшаемыхъ уравненія съ двумя неизвѣстными.

Обозначимъ неизвѣстный вѣсъ хлористаго натрія въ смѣси черезъ x , а хлористаго калия черезъ y ; пусть $Ag Cl^x$ и $Ag Cl^y$ обозначаютъ вѣсовые количества хлористаго серебра,

¹⁾ Въ большинствѣ аналитическихъ работъ ошибки, обусловливаемыя несовершенствомъ методовъ, значительно превосходятъ ошибки при взвѣшиваніи.

получающіяся изъ x и y гр. хлористыхъ солей. Изъ опыта мы получаемъ сумму:

$$x + y = a \quad 1)$$

$$\text{и } \text{Ag Cl}^x + \text{Ag Cl}^y = b \quad 2)$$

Величины x и Ag Cl^x съ одной стороны и y и Ag Cl^y съ другой связаны слѣдующими соотношеніями:

$$\text{Ag Cl}^x = x \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{Na Cl}]} \quad 3)$$

$$\text{и } \text{Ag Cl}^y = y \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{K Cl}]} \quad 4)$$

Формулы, заключенныя въ скобки, какъ и раньше, обозначаютъ соотвѣтственные молекулярные вѣса.

Сопоставляя уравненія 3, 4 со 2, получаемъ

$$x \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{Na Cl}]} + y \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{K Cl}]} = b \quad 5)$$

а изъ перваго имѣемъ

$$y = a - x. \quad 6)$$

Комбинація уравненій 5 и 6 даетъ

$$x \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{Na Cl}]} + a \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{K Cl}]} - x \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{K Cl}]} = b$$

откуда

$$x = \frac{b - a \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{K Cl}]}}{\frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{Na Cl}]} - \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{K Cl}]}}.$$

Значеніе y получаемъ изъ ур-ія 6.

Употребленіе „множителей“ позволяетъ и въ данномъ случаѣ упростить вычисленіе (Ср. Таблицы Küster'a).

Существуетъ много другихъ, успѣшно примѣняемыхъ въ томъ или иномъ случаѣ, непрямыхъ методовъ вѣсового анализа. Сущность вѣсхъ такихъ методовъ одна и та же, а именно: смѣсь веществъ подвергается такому химическому превращенію, при которомъ составляющія ее части испытываютъ не одинаковыя измѣненія вѣ-

са. Понятно, что методъ будетъ тѣмъ точнѣе, чѣмъ больше разница въ измѣненіяхъ вѣса этихъ частей.

Такіе непрямые методы возможны и въ объемномъ и въ физическомъ анализѣ.

Непрямой анализъ даетъ хорошіе результаты только въ томъ случаѣ, когда вещества чисты и работа производится очень аккуратно, такъ какъ незначительныя неправо-вильности въ экспериментальныхъ данныхъ очень сильно отражаются на окончательномъ результатѣ.

Обзоръ важнѣйшей литературы по неорганическому количественному анализу. Какъ было уже указано выше, въ количественномъ анализѣ необходимо самымъ точнымъ образомъ слѣдовать испытаннымъ методамъ. Поэтому анализику необходимо быть знакомымъ съ литературой существующихъ методовъ. Приводимый ниже списокъ наиболѣе распространенныхъ произведеній по количественному анализу не претендуетъ, конечно, на исчерпывающую полноту.

А. Учебники общаго содержанія и по вѣсовому анализу.

Изъ нихъ учащимся можно посоветовать „Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie“ Treadwell'я¹⁾, который при небольшомъ объемѣ даетъ описаніе важнѣйшихъ испытанныхъ методовъ. Болѣе крупными руководствами являются руководства Classen-Cloeren'a: „Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie“ и De Koninck-Meinecke: „Lehrbuch der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse“. Изъ менѣе крупныхъ руководствъ укажемъ на учебники Ahrens'a, Autenrieth'a, v. Buchka, Dittrich'a, Friedheim'a, Gutbier-Birkenbach'a, Jannasch'a, Medicus'a, v. Miller-Kiliani; изъ болѣе крупныхъ,—на руководство Fresenius'a: „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“, гдѣ описаны очень многіе, но отчасти уже устарѣвшіе методы; Böckmann-Lunge: „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“ и Post'a: „Chemisch-technische Analyse“, двѣ особенно цѣнныя книги для занимающагося техническимъ анализомъ; также Margosches'a: „Die Chemische Ana-

¹⁾ Переведена на русскій языкъ А. С. Комаровскимъ (второе изданіе Рапопова 1911 г.).

lyse“, весьма большой коллективный трудъ, представляющій собраніе монографій по анализу отдѣльныхъ элементовъ.

В. Книги по спеціальнымъ областямъ количественнаго анализа.

- a) Электролизъ: Classen. „Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse“,
A. Fischer. „Elektroanalytische Schnellmethoden“,
E. F. Smith-Stähler. „Quantitative Elektroanalyse“.
- b) Объемный анализъ: Kühling¹⁾ „Lehrbuch der Massanalyse“,
Mohr. „Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode“,
Winkler²⁾ „Praktische Übungen in der Massanalyse“.
- c) Газовый анализъ: Frauen. „Gasanalytische Übungen“,
Hempel. „Gasanalytische Methoden“,
Neumann. „Gasanalyse und Gasvolumetrie“,
Winkler. „Lehrbuch der technischen Gasanalyse“.

Нужно упомянуть также классическую книгу Bunsen'a: „Gasometrische Methoden“, а также новѣйшія произведенія Travers-Estreicher'a: „Experimentelle Untersuchung von Gasen“ и Berthelot: „Traité pratique de l'analyse des gaz“; въ этихъ книгахъ можно найти много цѣнныхъ спеціальныхъ указаній относительно работы съ газами.

- d) Физическій анализъ: Kruss. „Spezielle Methoden der Analyse“.

¹⁾ Рус. переводъ Д. Добросердова. Казань 1903 г.

²⁾ Рус. переводъ В. Шженекаго. Москва 1900 г.

Спеціальная часть.

Списокъ необходимой посуды¹⁾ и т. д. (за исключеніемъ того, что имѣется въ лабораторіи для общаго пользованія) для прохожденія помѣщенныхъ въ данномъ руководствѣ упражненій²⁾ (См. Приложение въ концѣ).

Азбестъ промытый, для тигля Schell'a около 5 грм.

„ картонаго размѣромъ около 10 × 15 см.

Банки съ пробками, узкогорлыя, въ 100 куб. см., 1,5 литра и 5 по 1 литру.

Банки съ пробками, широкогорлыя въ 50 куб. см.

Бумага фильтровальная, обыкновенная.

„ глиняцевитая, черная и желтая.

Вюретки въ 50 куб. см.: 1 съ зажимомъ, 1 Schellbach'a съ припертымъ краномъ.

Воронки обыкновенныя различныхъ размѣровъ.

„ для количествен. работъ съ петлей (рис. 12), 2 діаметромъ въ 6,5 см.

Воронки для количествен. работъ съ петлей и разрыванной трубкой діаметромъ въ 6,5 см.

Воронка капельная въ 100 куб. см.

Колбы круглодонныя общепов. стекла въ 1000 куб. см.

„ „ іенекаго стекла въ 300, 500 куб. см. и 2 по 200 куб. см.

Колбы коническія для отсасыванія, одна въ 200 куб. см. и другая въ 750 куб. см. съ толстостѣнной каучуковой

¹⁾ Здѣсь не указаны такіе необходимыя приборы обстановки, какъ штативы, горѣлки и т. д.

²⁾ Хотя въ русскихъ университетсахъ посуда и выдается студентамъ, мы тѣмъ не менѣе сохраняемъ эту главу, имѣя въ виду тѣхъ лицъ, которымъ придется работать въ другихъ условіяхъ. — Прим. переводчика.

- трубкой длиной въ 1 метръ, стеклянной Т-образной трубкой и зажимнымъ винтомъ (рис. 16).
- Колбы съ плоскимъ дномъ въ 100 и 500 кб. см.
- Колбы Erlenmeyer'a, іенскаго стекла по двѣ въ 200, 300 и 500 кб. см.
- Колбы измѣрительныя въ 250, 500 и 1000 кб. см., 2 по 100 кб. см.
- Колбы измѣрительныя по Wislicenus'у 1000 — 1100 кб. см. (рис. 22).
- Кисточка.
- Лопаточка каучуковая (рис. 16).
- Лодочки фарфоровыя.
- Наборъ количественныхъ разновѣсокъ до 50 гр.
- Обручъ деревянный для водяной бани (рис. 8) діаметромъ въ 25 см. съ зажимомъ.
- Предохранительная дистиляціонная груша (см. рис. 23).
- Пинцетъ.
- Пипетки въ 10 и 25 кб. см.
- Пластинка сѣтчатая фарфоровая для фильтрованія 15 мм. діаметромъ.
- Приемникъ по Stock'у и Vollhard'у (рис. 23) въ 250 кб. сант.
- Пробки каучуковыя различн. діаметровъ.
- Промывалки для газовъ 2 штуки.
- Стаканы изъ обыкнов. стекла въ 20 и 750 кб. см.
- ” ” іенскаго ” по два въ 200, 300 и 500 кб. см.
- Стекла часовыя 4, 5, 6, 10 см. діаметромъ и 1 въ 10 см. съ отверстіемъ.
- Ступка фарфоровая съ пестикомъ діаметромъ въ 10 см.
- Сѣтка проволочная, 15 × 15 см.
- Таблицы логарифмическія Küster'a.
- Термометръ до 360°.
- Тетрадь для аналитическаго дневника.
- Тигель Goosch'a съ фориштосомъ, широкой каучуковой трубкой (рис. 16) и предохранительнымъ тиглемъ (см. стр. 19).
- Тигель Rose съ крышкой и трубкой (рис. 18) въ 15 кб. см.
- Тигель фарфоровый съ крышкой въ 15 кб. см.

- Треугольники никкелевые съ фарфоровыми или кварцевыми трубками длиной въ 4 и 5 см.
- Трубка свищовая около 5 мм. въ діаметръ и 150 см. длиной для паровой воронки (рис. 13).
- Трубочки и палочки стеклянныя различныхъ размѣровъ отъ 3 до 7 мм. толщины.
- Трубочки каучуковыя, различныхъ діаметровъ.
- Трубочки для взвѣшиванія съ притертой пробкой, длиной около 7 см. шириной около 6 мм.
- Трубочки для взвѣшиванія съ каучуковой пробкой длиной около 10 см. и шириной около 6 мм.
- Фильтры плоскіе, 11 см. въ діаметръ, 5 штукъ.
- Фильтры беззольные (см. стр. 16) 11 см. въ діаметръ, 100 штукъ.
- Флаконы для взвѣшиванія, широкогорлые съ притертой пробкой около 15 куб. см.
- Холодильникъ Liebig'a съ узкой вѣнцовой муфтой (рис. 23), длиной около 40 см.
- Цилиндръ градуированный на 50 и 200 куб. см.
- Чашки фарфоровыя въ 200, 300, 400 и 500 куб. см.
- „ „ съ темной глазурью внутри въ 200 куб. см.
- Штативъ для фильтрованія (рис. 12).
- Шприцъ (рис. 14) въ 750 куб. см. (для особыхъ жидкостей).
- Щипцы никкелевыя для тиглей.
- Экскаторъ съ фарфоровой вставкой, внутренній діаметръ около 15 см.

I. Подготовительныя работы.

1. Повѣрка разновѣсокъ.

(по T. W. Richards'у).

Для обычныхъ аналитическихъ цѣлей имѣть необходимости въ абсолютно точныхъ разновѣскахъ, т. е. такихъ, масса которыхъ совершенно не отличается отъ соответствующихъ частей образцоваго килограмма; необходимо только,

чтобы отношенія между массою отдѣльныхъ разновѣсокъ набора были правильны, въ противномъ же случаѣ необходимо опредѣлить поправку для каждой разновѣски.

Повѣрка разновѣсокъ производится по такъ наз. методу замѣщенія, заключающемуся въ томъ, что вѣса отдѣльныхъ разновѣсокъ сравниваются между собой съ помощью соответствующимъ образомъ подобранной тары.

Неравенство плечъ вѣсовъ въ данномъ случаѣ не имѣетъ никакого значенія.

Тарой служатъ разновѣски другого набора, который берутъ у ассистента. Если однородныя разновѣски провѣряемаго набора не имѣютъ никакихъ значковъ, по которымъ ихъ можно было бы отличать одну отъ другой, то такіе значки наносятся на нихъ въ видѣ тонкой царапины или точки,—одной на второй и двухъ на третьей разновѣскѣ.

Необходимо приучиться такія мѣченныя разновѣски укладывать въ ящики въ опредѣленномъ неизмѣнномъ порядкѣ, иначе ихъ легко перепутать.

Такъ какъ части сантиграмма всегда опредѣляются путемъ перемѣщеній рейтера, то излишне провѣрять разновѣски меньше 1 сгр., необходимо только, чтобы изъ дециграммовъ и сантиграммовъ можно было бы составить 1 граммъ; если для этого не хватаетъ разновѣски въ 1 сгр., то ее замѣняютъ рейтеромъ вѣсомъ въ 1 сгр., причемъ одно колѣно этого рейтера для отличія загибается.

Начинаютъ повѣрку съ сравненія между собой разновѣсокъ въ 1 сгр. Одну изъ нихъ помѣщаютъ на лѣвую чашку вѣсовъ, а тару на правую; затѣмъ передвигаютъ рейтеръ по коромыслу вѣсовъ до тѣхъ поръ, пока не наступитъ равновѣсія. На основаніи соображеній, которыя ясны изъ дальнѣйшаго хода опытовъ (?), слѣдуетъ всегда стремиться къ тому, чтобы рейтеръ не приходилъ вблизи концовъ коромысла; чтобы избѣжать этого, поступаютъ такъ: на правую чашку помѣщаютъ разновѣску, напр. въ 5 мгр., тогда рейтеръ въ моментъ равновѣсія вѣсовъ,—въ чемъ убѣждаются путемъ наблюденія качаній (см. стр. 9),—будетъ находиться

на срединѣ праваго плеча, допустимъ какъ разъ на дѣленіи 5; положеніе его точно отсчитывается.

Затѣмъ первую сантиграммовую разновѣску замѣняютъ второй и, не измѣняя ничего въ вѣсѣ тары, перемѣщаютъ рейтеръ до наступленія равновѣсія. Ясно, что разница въ вѣсѣ между сравниваемыми сантиграммовыми разновѣсками будетъ равна разности, опредѣляемой положеніями рейтера при 1-мъ и 2-мъ взвѣшиваніяхъ. Сдѣлаемъ теперь произвольное допущеніе, что вѣсѣ 1-ой разновѣски въ 1 сгр. правильнѣе, въ такомъ случаѣ вѣсѣ второй мы вычислимъ, прибавляя или вычитая вышеуказанную разность. Чтобы быть увѣреннѣе, что за время опыта состояніе вѣсовъ не измѣнилось, повторяютъ взвѣшиваніе съ первой разновѣской. Точно также поступаютъ и съ третьей разновѣской въ 1 сгр., сравнивая ее или съ первой, или со второй и опредѣляютъ такимъ образомъ ея вѣсѣ. Затѣмъ переходятъ къ повѣркѣ разновѣски въ 2 сгр. Для этого тарируютъ такимъ же способомъ, какъ и раньше, двѣ разновѣски въ 1 сгр. тарой въ 1,5 сгр. изъ вспомогательнаго набора, помѣщаемой на правую чашку вѣсовъ, затѣмъ замѣняютъ двѣ разновѣски въ 1 сгр. одной въ 2 сгр. и опредѣляютъ вѣсѣ послѣдней (на основаніи провѣреннаго уже вѣса чернахъ двухъ). Такимъ же образомъ сравнивается разновѣска въ 5 сгр. съ разновѣсками въ 2 сгр. и тремя въ 1 сгр.

Вышеприведеннымъ методомъ сравниваютъ каждую разновѣску набора съ другой того же вѣса и съ суммой ея частей. Въ результатъ получается рядъ независимыхъ уравненій, число которыхъ на единицу меньше числа разновѣсокъ, а, слѣдовательно, считая вѣсѣ одной изъ нихъ правильнымъ, какъ это было сдѣлано для первой сантиграммовой разновѣски, можно опредѣлить вѣсѣ всѣхъ остальныхъ простымъ сложениемъ или вычитаніемъ. Въ слѣдующей таблицѣ помѣщены результаты полной повѣрки одного набора разновѣсокъ на вѣсахъ, дающихъ точность до $\frac{1}{10}$ мгм.

1. Указанный на разновѣс- кахъ вѣсъ въ граммахъ	2. Результатъ взвѣшиванія по методу замѣщенія	3. Найденная величина въ граммахъ	4. Вычисленные значенія от- дѣльныхъ раз- новѣсокъ на основаніи вѣ- са разновѣски въ 50 гр., рав- наго 50,0825 гр.	5 Поправка
(0,01)	= принятая единица	= едиг.		0
(0,01 ^I)	= (0,01) + 0,1 млг.	0,0101	} 0,0100	+ 0,1 млг.
(0,01 ^{II})	= (0,01 ^I) — 0,1 млг.	0,0100		0
Рейтеръ				
(0,02)	= (0,01 ^I) + (0,01 ^{II}) — 0,1 млг.	0,0200	0,0200	0
(0,05)	= (0,02) + и т. д. ¹⁾ + 0,1 млг.	0,0502	0,0501	+ 0,1 млг.
(0,1)	= (0,05) + и т. д. — 0,1 млг.	0,1002	} 0,1002	0
(0,1 ^I)	= (0,1) ± 0	0,1002		0
(0,2)	= (0,1) + (0,1 ^I) — 0,1 млг.	0,2003	0,2003	0
(0,5)	= (0,2) + и т. д. — 0,2 млг.	0,5008	0,5008	0
(1)	= (0,5) + и т. д. — 0,1 млг.	1,0017	} 1,0017	0
(1 ^I)	= (1) ± 0	1,0017		0
(1 ^{II})	= (1) — 0,1 млг.	1,0016	} 2,0033	— 0,1 млг.
(2)	= (1) + (1 ^{II}) + 0,1 млг.	2,0034		2,0033
(5)	= (2) + (1) + (1 ^I) + (1 ^{II}) — 0,2 млг.	5,0082	5,0082	0
(10)	= (5) + (2) + (1) + (1 ^I) + (1 ^{II}) — 0,1 млг.	10,0165	} 10,0165	0
(10 ^I)	= (10) + 0,1 млг.	10,0166		+ 0,1 млг.
(20)	= (10) + (10 ^I) + 0,2 млг.	20,0333	20,0330	+ 0,3 млг.
(50)	= (20) + (10) + (10 ^I) + (5) + (2) + (1) + (1 ^I) + (1 ^{II}) — 0,5 млг.	50,0825	50,0825	0

Въ первомъ столбцѣ помѣщены тѣ значенія провѣряе-
мыхъ разновѣсокъ, которыя на нихъ указаны (значки по-
ставлены для отличія разновѣсокъ одинаковаго значенія).
Заключенныя въ скобки числа показываютъ, что рѣчь идетъ
не о дѣйствительномъ вѣсѣ, а только о томъ, который ука-
занъ на разновѣскахъ. Второй столбецъ заключаетъ резуль-
таты взвѣшиваній: здѣсь указаны тѣ разновѣски, которыя
служили для сравненія, и найденныя разности вѣса. Эти
разности даютъ возможность простымъ сложениемъ или вы-
читаніемъ получить тѣ предварительныя значенія для раз-
новѣсокъ, которыя помѣщены въ третьемъ столбцѣ; они,
какъ видно, у разновѣсокъ съ большимъ вѣсомъ, значитель-

Слова «и т. д.» обозначаютъ сумму всѣхъ меньшихъ разновѣсокъ.

но отличаются отъ значений, указанныхъ на нихъ. Объясняется это, конечно, не тѣмъ, что большія разновѣски дѣйствительно въ такой степени невѣрны, а тѣмъ, что вѣсъ, положенный въ основу вычислений,—первая разновѣска въ 1 сгр.—представляетъ очень малую величину, и что поправки меньшихъ разновѣсокъ, суммируясь, вліяютъ на поправки большихъ въ возрастающемъ масштабѣ.

Это неудобство устраняется слѣдующимъ образомъ: послѣ окончанія повѣрки дѣлается новое уже окончательное допущеніе, что наибольшая изъ провѣряемыхъ разновѣсокъ, въ данномъ случаѣ разновѣска въ 50 гр., вѣсъ которой нами найденъ равнымъ 50,0825 гр., вѣрна и отвѣчаетъ тому вѣсу, который на ней указанъ т. е. 50 гр.; сдѣлавъ это допущеніе, нужно было бы, собственно говоря, вѣсъ числа третьяго столбца умножить на отношеніе $\frac{50,0000}{50,0825}$. Но вмѣсто

этой хлопотливой работы можно поступить иначе, а именно: если разновѣска въ 50 гр. равняется 50,0825, то разновѣска въ 20 гр. должна, конечно, равняться 20,0330, въ 10 гр. —10,0165 гр. и т. д. Эти значенія вносимъ въ 4 столбецъ.

Соотвѣствующія разности между значеніями третьяго и четвертаго столбцовъ даютъ некоторыя поправки для отдѣльныхъ разновѣсокъ, которыя помѣщены въ 5 столбцѣ.

Знакъ, стоящій предъ поправкой отдѣльной разновѣски, можетъ быть положительнымъ или отрицательнымъ; въ соотвѣтствіи съ этимъ, найденный при какомъ либо взвѣшиваніи вѣсъ нужно увеличить или уменьшить на величину поправки. Такъ, напримѣръ, если вѣсъ какой-нибудь разновѣски меньше указанной на ней, т. е. поправка отрицательна, то численное ея значеніе нужно вычесть изъ найденнаго при помощи такой разновѣски вѣса: недостающій вѣсъ при употребленіи такой разновѣски приходится компенсировать другими разновѣсками или же перемѣщеніемъ рейтера, а это даетъ для взвѣшиваемаго предмета вѣсъ, болѣе дѣйствительнаго.

Какъ видно изъ вышеприведенной таблицы, въ данномъ случаѣ только поправка для разновѣски въ 20 гр. превосходить $\frac{1}{10}$ мгл. Остальные отклоненія отъ дѣйстви-

тельнонаго вѣса можно не принимать во вниманіе, такъ какъ вѣсы, на которыхъ производилась повѣрка, даютъ точность до $\frac{1}{10}$ мг.

Аналитическія разновѣски, изготовляемыя хорошими фирмами, обыкновенно настолько точны, что при взвѣшиваніяхъ, требующихъ точность до $\frac{1}{10}$ мг., поправки излишни; естественно, что при употребленіи болѣе чувствительныхъ вѣсовъ, напр. до $\frac{1}{100}$ мг., наборъ нужно провѣрить.

Послѣ продолжительнаго употребленія провѣрку разновѣсокъ слѣдуетъ повторить.

2. Опредѣленіе растворимости стекла въ водѣ.

Слѣдующій опытъ показываетъ, какъ велико количество растворяющагося въ водѣ стекла.

Предварительно нужно убѣдиться въ чистотѣ предназначенной для этого опыта дистиллированной воды.

Съ этой цѣлью чистую платиновую чашку емкостью не меньше 150 куб. сант. споласкиваютъ водой, высушиваютъ и, поставивъ ее на чистый треугольникъ съ глинянными или кварцевыми сторонами, нагреваютъ послѣдовательно все ея части бузеновской горѣлкой до слабо краснаго каленія.

Когда по удаленіи горѣлки чашка нѣсколько остынетъ, ее переносятъ съ помощью щипцовъ въ эксикаторъ съ хлористымъ кальціемъ, оставляютъ тамъ на полчаса и затѣмъ взвѣшиваютъ съ точностью до $\frac{1}{10}$ мг.; во время всѣхъ этихъ операцій нужно брать чашку щипцами или пинцетомъ, касаться же чашки пальцами ни въ какомъ случаѣ нельзя. Какъ здѣсь, такъ и въ дальнѣйшемъ слѣдуетъ имѣть въ виду все, что сказано въ общей части, поскольку это имѣетъ отношеніе къ данному случаю.

Въ подготовленной такимъ образомъ и взвѣшенной чашкѣ выпариваютъ на водяной банѣ (см. стр. 13) досуха 100 куб. сант. дистиллированной воды; воду отмѣриваютъ или пэмѣрительнымъ цилиндромъ, или отвѣшиваютъ 100 гр. на обыкновенныхъ или ручныхъ вѣсахъ, чашки которыхъ должны быть, конечно, чисты и сухи. Когда вода выпарится, чашку слегка прокалываютъ, какъ раньше, и взвѣшиваютъ

съ соблюденіемъ всѣхъ вышеуказанныхъ предосторожностей. Вѣсъ чашки, при этомъ, не долженъ измѣниться ¹⁾, что будетъ служить доказательствомъ чистоты дистиллированной воды.

Затѣмъ споласкиваютъ водою не бывшую въ употребленіи круглодонную колбу въ 1 литръ для удаленія пыли и грязи, наполняютъ на двѣ трети дистиллированной водою и укрѣпляютъ ее на штативѣ въ наклонномъ положеніи такъ, чтобы ея шейка составляла съ вертикальною уголь въ 45° , и нагреваютъ до спокойнаго кипѣнія маленькимъ пламенемъ (конусъ на горѣлку!).

Когда объемъ воды въ колбѣ, благодаря продолжительному выпариванію, уменьшится приблизительно до 50 куб. сант., нагреваніе прекращаютъ и послѣ охлажденія выливаютъ содержимое колбы вдоль стеклянной палочки въ вышеупомянутую платиновую чашку, вѣсъ которой намъ уже извѣстенъ. Колбу промываютъ послѣ этого 10 куб. сант. воды (тщательно взбалтывая) и выливаютъ промывную воду въ ту же чашку; операцію эту повторяютъ еще два раза. Затѣмъ содержимое чашки выпариваютъ на водяной банѣ, прокалываютъ, какъ и раньше, на бузеновской горѣлкѣ, но очень медленно и съ большою осторожностью, чтобы сухой остатокъ не могъ разбрызгаться, и взвѣшиваютъ. Привѣсъ чашки дастъ количество растворившагося стекла. Этотъ привѣсъ окажется настолько большимъ, что учинітся будетъ изумленъ и сдѣлаетъ правильное заключеніе, что растворимостью стекла въ водѣ при аналитическихъ работахъ пренебрегать нельзя. При продолжительной обработкѣ стекла водою, особенно же нѣкоторыми реактивами (напр. растворомъ амміака), начинаютъ откалываться даже нерастворимыя частицы, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ служитъ новымъ источникомъ ошибокъ.

Продолжительная обработка стекла водою уменьшаетъ его растворимость; хорошимъ средствомъ сдѣлать стеклянную посуду болѣе стойкой въ этомъ отношеніи является

¹⁾ Чистота дистиллированной воды зависитъ отъ способа ея храненія.

„пропариваніе“ ея, т. е. обработка сильной струей водяного пара и послѣдующее тщательное промываніе.

II. Объемный анализъ.

Общая часть.

Обзоръ методовъ Введенный въ химию въ началѣ 19 столѣтія Gay-Lussac'омъ объемный анализъ (его называютъ еще титровальнымъ анализомъ) заключается, какъ упоминалось во введеніи, въ слѣдующемъ: опредѣляютъ тотъ объемъ раствора подлежащаго реактива известнаго содержанія (титра), который необходимъ, чтобы реакція между опредѣляемымъ веществомъ и этимъ реактивомъ прошла количественно.

Тогда простой стехіометрической расчетъ укажетъ количество опредѣляемаго вещества.

Реакціи, примѣняющіяся въ объемномъ анализѣ, должны удовлетворять двумъ условіямъ: во-первыхъ, онѣ должны протекать быстро и притомъ количественно, и, во-вторыхъ, необходимо, чтобы конецъ этихъ реакцій можно было точно установить.

Послѣднее условіе въ нѣкоторыхъ случаяхъ выполняется само собою; такъ, напр., при опредѣленіи щавелевой кислоты посредствомъ раствора марганцовокалиевой соли известнаго титра, незначительный избытокъ реактива окрашиваетъ весь титруемый растворъ въ интенсивно красный цвѣтъ; появленіе этой окраски служитъ признакомъ того, что вся щавелевая кислота окислилась въ двуокись углерода, а перманганатъ калия перешелъ въ безцвѣтную соль закиси марганца, вслѣдствіе чего красный цвѣтъ избытка перманганата сталъ замѣтнымъ.

Иначе обстоитъ дѣло при титрованіи ѣдкаго натра соляной кислотой опредѣленной концентраціи; въ этомъ случаѣ конецъ нейтрализаціи не видѣнъ. Поэтому въ данномъ и другихъ аналогичныхъ случаяхъ прибѣгаютъ къ помощи „индикаторовъ“, т. е. такихъ веществъ, которыя, не принимая участія въ самой реакціи, дѣлаютъ замѣтнымъ ея конецъ. Такимъ

индикаторомъ для реакціи ѣдкаго натра и соляной кислоты можетъ служить, напр. лакмусовая настойка, которая въ щелочномъ растворѣ имѣетъ синій цвѣтъ, а въ кислотѣ — красный. Переходъ синяго цвѣта въ красный ясно указываетъ на то, что нейтрализація закончилась, и въ жидкости появилась свободная кислота. Другимъ примѣромъ примѣненія индикатора можетъ служить случай опредѣленія серебра въ растворѣ серебряныхъ солей при помощи титрованного раствора роданистаго аммонія. Въ качествѣ индикатора въ этомъ случаѣ употребляютъ растворъ желѣзныхъ квасцовъ.

Пока не все серебро вступило въ реакцію, роданистый аммоній осаждаетъ бѣлый нерастворимый осадокъ роданистаго серебра, но какъ только эта реакція закончилась, роданистый аммоній вступаетъ во взаимодействіе съ желѣзными квасцами и образующееся роданистое желѣзо окрашиваетъ жидкость надъ осадкомъ въ красный цвѣтъ.

Вышеприведенные случаи могутъ служить примѣрами трехъ группъ, на которыя обыкновенно подраздѣляютъ методы объемнаго анализа:

- A. Методы нейтрализаціи (аппидиметрія и алкалметрія),
- B. Методы окисленія и возстановленія,
- C. Методы осажденія.

Характеръ первыхъ двухъ группъ достаточно опредѣляется ихъ названіемъ, третья же обнимаетъ рядъ методовъ, сходныхъ только въ томъ отношеніи, что при нихъ пользуются реакціями, сопровождающимся образованіемъ осадковъ.

Титровальные или титрованные растворы. Примѣняющіеся въ объемномъ анализѣ растворы опредѣленнаго содержанія суть растворы или нормальные (или $\frac{1}{10}$ -нормальные и т. д.) или эмпирическіе. Нормальнымъ растворомъ называется такой, въ литрѣ котораго заключается одинъ граммъ-эквивалентъ раствореннаго вещества, т. е. такое количество, которое эквивалентно 1 граммъ-атому $\approx 1,008$ гр. водорода. Децинормальный или десятичный ра-

створъ ($n/_{10}$) заключаетъ $1/_{10}$, центинормальный ($n/_{100}$) $1/_{100}$ граммъ-эквивалента въ литрѣ и т. д.

Нормальный растворъ какой-нибудь кислоты заключаетъ въ литрѣ 1,008 гр. кислотнаго водорода, напр. въ нормальномъ растворѣ соляной кислоты должно быть $[\text{HCl}]^1) = 36,468$ гр. HCl, а сѣрной кислоты $\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]^1)}{2} = 49,04$

H_2SO_4 . Нормальный растворъ основанія долженъ точно нейтрализовать одинаковый объемъ нормальной кислоты. Поэтому n-KOH долженъ содержать въ литрѣ $[\text{KOH}] = 56,11$ гр.

KOH, нормальный растворъ барита $\frac{[\text{Ba}(\text{OH})_2]}{2} = 85,69$ гр.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$. Въ 1 литрѣ нормальнаго раствора какого-либо окислителя окисляющаго начала должно быть столько, чтобы этимъ количествомъ можно было окислить въ воду 1,008 гр. водорода, т. е. $1/2$ граммъ-атома = 8,000 гр. активнаго кислорода, если это растворъ окисла или кислородь-содержащей кислоты. Нормальный растворъ KMnO_4 долженъ поэтому заключать въ 1 литрѣ $\frac{[\text{KMnO}_4]}{5}$ гр. перманганата калия, такъ какъ одна молекула этой соли при восстановленіи въ кислотомъ растворѣ въ соль заключи марганца отдасть $5/2$ атома кислорода.

Титръ нормальнаго раствора какого-нибудь вещества мѣняется въ зависимости отъ тѣхъ цѣлей, для которыхъ его предназначаютъ; такъ напр., нормальный растворъ хромовокислаго калия, употребляемаго въ качествѣ окислителя, долженъ заключать въ литрѣ $\frac{[\text{K}_2\text{CrO}_4]}{3}$ гр. этой соли;

если же имѣють въ виду не окислительныя свойства, а основность хромовой кислоты, напр. для осажденія барія въ видѣ BaCrO_4 , то нормальный растворъ K_2CrO_4 долженъ заключать $\frac{[\text{K}_2\text{CrO}_4]}{2}$ гр. хромовокислаго калия.

Если въ титровальной жидкости растворенное вещество заключается въ количествѣ, не связанномъ правиль-

1) Формулы въ скобкахъ обозначаютъ молекулярныя вѣса.

нымъ отношеніемъ съ эквивалентнымъ вѣсомъ, то ее называютъ эмпирическимъ растворомъ. Нормальные растворы, упрощая вычисления, имѣютъ большія преимущества передъ эмпирическими, и въ объемномъ анализѣ обыкновенно пользуются ими, или чаще децинормальными растворами.

Принимая во вниманіе количества употребляемыхъ при анализѣ веществъ, нужно отдать предпочтеніе десятичнымъ растворамъ предъ нормальными, неудобными еще и потому, что нѣкоторыя вещества растворяются съ трудомъ, и столь концентрированные растворы, какъ нормальные, не всегда могутъ быть приготовлены.

Въ то время, какъ самый процессъ титрованія при помощи нормальныхъ и децинормальныхъ растворовъ очень простъ, приготовленіе ихъ представляетъ нѣкоторыя трудности. Лучше всего въ такихъ случаяхъ пользоваться такъ назыв. исходными веществами для установки титровъ.

Для приготовления послѣднихъ примѣняются вещества, которыя легко можно очистить и удобно отвѣсить.

Извѣстное количество такого вещества отвѣшивается и растворяется въ измѣрительной колбѣ, и такимъ образомъ получаютъ растворы опредѣленнаго содержанія; съ помощью методовъ, о которыхъ будетъ сказано ниже, этими растворами пользуются для приготовленія желаемаго нормальнаго раствора.

Въ алкалиметріи и ацидиметріи такимъ исходнымъ веществомъ для установки титра можетъ, напр., служить углекислый натрій, который безъ большихъ трудностей получается въ совершенно чистомъ видѣ; его растворомъ пользуются для титрованія кислотъ, а послѣдними для титрованія другихъ щелочныхъ жидкостей.

Установленные растворы хранятся въ склянкахъ съ каучуковой или хорошо притертой стеклянной пробкой; на склянку необходимо наклеить этикетку съ обозначеніемъ времени приготовленія даннаго раствора и его титра; цѣлесообразно также отмѣтить логарифмъ послѣдняго. Титры долго сохраняющіеся растворы слѣдуетъ отъ времени до времени проверять, и если окажется, что они нѣсколько измѣнились, то нужно вычислить коэффициентъ такого рас-

твора, т. е. опредѣлить, какое число кубическихъ сантиметровъ нормальнаго раствора, отвѣчаетъ 1 куб. сант. измѣнившася; коэффициентъ этотъ нужно записать на этикеткѣ. Умножая число израсходованныхъ при какомъ-либо титрованіи куб. сант. такого раствора на данный коэффициентъ, мы получаемъ объемъ нормальнаго раствора, который понадобился бы для того же титрованія.

Титрованныя жидкости предъ употребленіемъ нужно хорошо взбалтывать, такъ какъ при стояніи однородность ихъ нарушается благодаря тому, что при каждомъ охлажденіи пары растворителя конденсируются на верхнихъ стѣнкахъ сосуда въ капли, которыя, стекая оттуда, разбавляютъ верхній слой раствора.

Промываніе измѣрительныхъ сосудовъ. Измѣрительные сосуды предъ употребленіемъ должны быть тщательно промыты, что особенно важно для пипетокъ и бюретокъ, которыя предназначены для выливанія совершенно опредѣленнаго объема жидкости. Сосуды должны быть вымыты такъ, чтобы послѣ наполненія ихъ водой, послѣдняя выливалась при опоражнваніи, не оставляя на стѣнкахъ сосуда отдѣльныхъ капелекъ. Дешевымъ матеріаломъ для этой цѣли служить горячая смѣсь простой сѣрной кислоты съ разбавленнымъ растворомъ двухромокислаго натрія. Сосуды подвергаютъ продолжительному дѣйствію этой смѣси, послѣ чего промываютъ ихъ водой и сушатъ сильнымъ токомъ воздуха, получаемого посредствомъ насоса или мѣха¹⁾; въ обоихъ случаяхъ воздухъ для освобожденія отъ пыли предварительно пропускается черезъ трубку, въ которую вставленъ кусочекъ ваты.

Предварительное споласкиваніе сосудовъ несодержащимъ жира спиртомъ ускоряетъ высушиваніе; употреблять эфиръ для той же цѣли не слѣдуетъ, такъ какъ онъ при испареніи оставляетъ на поверхности стекла налетъ. Для удаленія жира съ поверхности краповъ бюретокъ ихъ сна-

¹⁾ Выбѣго высушиванія, сосуды предъ употребленіемъ можно сполоснуть нѣсколько разъ небольшими количествами того раствора, которымъ предполагается ихъ наполнить.

чала тщательно вытирають, а затѣмъ промываютъ спиртомъ и эфиромъ; въ послѣднемъ случаѣ нужно стараться, чтобы загрязненные спиртъ и эфиръ не попали въ самый сосудъ, такъ какъ послѣ испаренія на стѣнкахъ такого сосуда останется тонкій слой жира.

Повѣрка измѣрительныхъ сосудовъ и пользованіе ими.

Предъ употребленіемъ необходимо убѣдиться въ правильности измѣрительныхъ сосудовъ; для этого ихъ взвѣшиваютъ сначала пустыми, а затѣмъ наполненными до мѣтки дистиллированной водой. Пипетки наполняютъ такой же водой до мѣтки и выливаютъ ее, соблюдая указанныя на стр. 11 предосторожности, въ сосудъ, взвѣшенный съ точностью до 1 стр.; затѣмъ взвѣшиваютъ. Тотъ же пріемъ употребляется для повѣрки бюретокъ: ихъ наполняютъ водой до нулевой точки и опредѣляютъ вѣсъ каждыхъ 5 куб. сант. При вычисленіи объема по вѣсу воды слѣдуетъ, конечно, принять во вниманіе ея температуру.

Замѣченныя отклоненія въ объемѣ измѣрительныхъ сосудовъ нужно записать и имѣть въ виду.

Какъ во время повѣрки, такъ и при послѣдующихъ объемныхъ работахъ нужно обращать серьезное вниманіе на правильный отчетъ объема жидкости.

Прежде всего слѣдуетъ избѣгать ошибки отъ параллакса, пронеходящей влѣдствіе того, что глазъ при отчетѣ не находится на одинаковой высотѣ съ меншеккомъ жидкости.

Этой ошибки легко избѣгать при употребленіи такихъ сосудовъ, какъ измѣрительныя колбы и пипетки, на которыхъ мѣтка почти всегда сдѣлана по всей окружности и при правильномъ положеніи глаза должна имѣть видъ прямой линіи; по возможности слѣдуетъ пользоваться и бюретками, на которыхъ мѣтки нанесены по всей или хотя-бы только по половинѣ окружности, черезъ каждый кубическій сантиметръ. Въ бюреткахъ Schellbach'a, для устранинія ошибки отъ параллакса, задняя сторона покрыта молочнымъ стекломъ, въ которое вплавлена тонкая, окрашенная въ темный цвѣтъ полоска; при правильномъ положеніи глаза ме-

нискъ въ такой бюреткѣ имѣеть изображенный на рис. 20 характерный видъ.

Для облегченія отчета положенія мениска безцвѣтныхъ жидкостей съ противоположной стороны бюретки прикрѣпляютъ, какъ показано на рис. 21, листъ толстой бумаги съ зачерненной нижней половиной такимъ образомъ, чтобы граница между чернымъ и бѣлымъ лежала на нѣскольکو миллим. ниже мениска; въ такомъ случаѣ менискъ окрашивается въ черный цвѣтъ и очень хорошо виденъ.

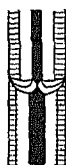


Рис. 20.

Менискъ въ бюреткѣ Schellbach'a.

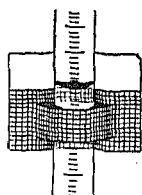


Рис. 21.

Приспособленіе для того, чтобы сдѣлать виднымъ менискъ въ бюреткѣ.

Положеніе мениска сильно окрашенныхъ жидкостей отсчитываютъ по его верхнему краю. Предъ отсчетомъ всегда нужно подождать, пока жидкость стечетъ со стѣнокъ и менискъ перестанетъ перемѣщаться. Верхнее отверстіе бюретокъ слѣдуетъ закрывать короткими пробирками.

Объемъ всѣхъ измѣрительныхъ сосудовъ мѣняется съ температурой. Проверка сосудовъ производится въ настоящее время большей частью при $t^{\circ} = 17,5^{\circ}$ и только при этой температурѣ объемъ ихъ равенъ тому, который на нихъ указанъ. Это измѣненіе объема въ зависимости отъ температуры необходимо принимать въ расчетъ въ тѣхъ случаяхъ, когда приходится титровать или готовить титровальные растворы при температурахъ сильно отличающихся отъ $17,5^{\circ}$ или когда необходимо получить особенно точные результаты. Въ нижеслѣдующей небольшой таблицѣ приведены поправки для объема въ 50 куб. сант. при приведеніи его къ температурѣ въ $17,5^{\circ}$, въ предѣлахъ отъ 10° до 25° .

Температура	10	11	12	13
Поправка для 50 куб. сант.	+ 0,03	+ 0,03	+ 0,02	+ 0,02
Температура	14	15	16	17
Поправка для 50 куб. сант.	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,01	0
Температура	18	19	20	21
Поправка для 50 куб. сант.	— 0,01	— 0,02	— 0,03	— 0,04
Температура	22	23	24	25
Поправка для 50 куб. сант.	— 0,05	— 0,06	— 0,07	— 0,08 к/с.

По приведеннымъ въ этой табличкѣ даннымъ легко въ каждомъ частномъ случаѣ судить, нужна ли поправка на температуру для рѣшенія данного вопроса, или нѣтъ. Дальнѣйшія подробности см. въ учебникахъ, напр. Treadwell'я.

Всѣ титрованія слѣдуетъ повторять до тѣхъ поръ, пока нѣсколько послѣдовательныхъ опытовъ не дадутъ одинаковыхъ результатовъ. Первое опредѣленіе обыкновенно бываетъ менѣе точнымъ, чѣмъ остальные, его поэтому слѣдуетъ считать только ориентировочнымъ.

Нейтрализационные методы (алкаліметрія и ацидиметрія).

Алкаліметрія и ацидиметрія основаны на томъ, что щелочныя вещества титруются нормальными растворами ¹⁾ кислотъ, а кислоты—нормальными растворами щелочей. Въ обоихъ случаяхъ имѣетъ мѣсто нейтрализація кислоты основаніемъ, т. е., въ смыслѣ іонной теоріи, слѣдующая реакція



Индикаторами служатъ вещества, которыя позволяютъ констатировать кислый или щелочной характеръ раствора, т. е. присутствіе большого количества H' —или OH' іоновъ. Органическая химія даетъ цѣлый рядъ такихъ веществъ,

¹⁾ Въ данномъ случаѣ слово „нормальный“ понимается въ широкомъ смыслѣ т. е. сюда относятся $\frac{n}{10}$ и т. д. растворы.

которые въ кислотѣ растворяются иначе окрашены, чѣмъ въ щелочномъ; сюда относятся: лакмусъ, метилоранжъ и фенолфталеинъ; на нихъ, какъ наиболѣе важныхъ, остановимся болѣе подробно.

Индикаторы. Лакмусовая пастойка окрашивается щелочами въ синій цвѣтъ, кислотами—въ интенсивно красный, угольной кислотой въ красноватый (вишно-красный). Для титрованія употребляютъ 10—20 капель обыкновеннаго раствора лакмуса. Титрованіе углекислыхъ солей въ присутствіи лакмуса, вслѣдствіе вліянія на него угольной кислоты, нужно производить въ кипящемъ растворѣ. Хотя лакмусъ пригоденъ почти для всѣхъ случаевъ алкалометрии и ацидиметрии, но, къ сожалѣнію, онъ не особенно чувствителенъ, т. е. переходъ цвѣтовъ становится яснымъ при сравнительно большомъ избыткѣ кислоты или щелочи. Въ этомъ отношеніи лакмусъ уступаетъ метилоранжу и фенолфталеину и примѣняется поэтому, по крайней мѣрѣ въ научныхъ лабораторіяхъ, въ настоящее время сравнительно рѣдко.

Метилоранжъ (диметиламиноазобензолсульфокислоты натріи) употребляется въ видѣ 0,1% воднаго раствора, прибавляемаго къ титруемой жидкости въ количествѣ одной только капли. Кислоты окрашиваютъ его въ красный цвѣтъ, щелочи въ желтый. Титрованіе слѣдуетъ заканчивать всегда прибавленіемъ кислоты къ щелочной жидкости¹⁾, пока свѣтложелтый оттѣнокъ перейдетъ въ розовый²⁾.

Чтобы точно установить моментъ перехода одного оттѣнка въ другой, поступаютъ слѣдующимъ образомъ: къ чистой водѣ прибавляютъ каплю метилоранжа и самое незначительное количество разбавленной кислоты, до появленія розовой окраски. Цвѣтъ приготовленнаго такимъ образомъ

1) Такъ какъ переходъ отъ желтаго къ розовому лучше замѣтнѣе, чѣмъ отъ розоваго къ желтому.

2) Предлагаемъ внимающемуся самому установить на опытѣ тотъ переходный оттѣнокъ цвѣта, который онъ наилучше замѣчаетъ какъ при титрованіи щелочью кислоты, такъ и при обратномъ титрованіи, и при слѣдующихъ опытахъ титровать всегда до этого оттѣнка.

раствора служить образцомъ для сравненія съ цвѣтомъ титруемой жидкости, и при всѣхъ титрованіяхъ съ тѣмъ же индикаторомъ слѣдуетъ доводить окраску титруемой жидкости до полнаго совпаденія ея съ оттѣнкомъ приготовленнаго по вышеуказанному образца.

Такъ какъ цвѣтной переходъ, обусловливаемый, по всей вѣроятности, накопленіемъ желтоокрашенныхъ іоновъ при диссоціаціи слабой сульфокислоты, красной въ недиссоциированномъ состояніи, зависитъ отъ концентрации раствора, то объемъ образца всегда долженъ быть приблизительно равенъ объему титруемой жидкости. Нагрѣваніе также влияетъ на оттѣнки метилоранжа, поэтому титрованія съ нимъ, слѣдуетъ вести при комнатной температурѣ.

Метилоранжъ особенно пригоденъ для титрованія сильныхъ кислотъ, а также сильныхъ и слабыхъ основаній, напр. амміака ¹⁾.

Фенолфталеинъ употребляется въ видѣ 1% алкогольнаго раствора, приливаемого къ титруемой жидкости въ количествѣ нѣсколькихъ капель. Щелочи сообщаютъ безцвѣтному раствору фенолфталеина интенсивно красный цвѣтъ, исчезающій при дѣйствіи даже такихъ слабыхъ кислотъ, какъ угольная и сѣродородная.

Фенолфталеинъ является прекраснымъ индикаторомъ при титрованіи почти всѣхъ кислотъ и сильныхъ основаній, но не амміака. Угольная кислота, вследствие ея сильнаго вліянія на этотъ индикаторъ, должна быть совершенно устранена, поэтому титрованіе съ фенолфталеиномъ слѣдуетъ производить въ нагрѣтомъ до кипѣнія растворѣ. Красное окрашиваніе слабо щелочнаго раствора, заключающаго фенолфталеинъ, исчезаетъ при прибавленіи очень большихъ количествъ щелочи и вновь появляется, если такой растворъ разбавить водой.

¹⁾ Для титрованія амміака пригодныхъ съ нимъ веществъ очень удобенъ въ качествѣ индикатора метилротъ, предложенный E. Rupp'омъ и R. Loose. Ber. d. d. Ch. G. 41, 3905, дающій въ щелочныхъ и кислыхъ растворахъ окраски подобныя тѣмъ, которыя даетъ метилъ-оранжъ, но отличающійся очень рѣзкимъ и легко замѣтнымъ переходомъ цвѣта.

Исходныя вещества для приготовления титровальных растворовъ. Въ ацидиметріи и алкалиметріи чаще другихъ примѣняются $n/_{10}$ -растворы кислотъ и оснований. Для приготовления перваго исходнаго нормальнаго раствора существуетъ много пріемовъ. Упомянемъ о нѣкоторыхъ изъ нихъ, чтобы дать представленіе о разнообразіи возможныхъ путей, ведущихъ къ этой цѣли.

Можно, напр., пропускать чистый сухой хлористоводородный газъ въ воду, вѣсъ которой извѣстенъ, и опредѣлить приращеніе ея вѣса, а слѣдовательно и титръ образовавшейся соляной кислоты; можно, далѣе, растворить въ водѣ отвѣшенное количество чистаго мѣднаго купорося и, удаливъ путемъ электролиза мѣдь, получить растворъ сѣрной кислоты опредѣленной концентраціи; можно также установить концентрацію соляной кислоты, опредѣливъ въ ней хлоръ (въ видѣ $AgCl$) вѣсовымъ путемъ, или же точно опредѣливъ ея плотность. Кроме того исходными веществами для установки титровъ могутъ быть: тщательно очищенная бура, щавелевая кислота, щавелево-кислый натрій, прокаленная сода. Последней пользовался еще Gay-Lussac; она является вполне подходящимъ веществомъ, и мы воспользуемся ею для приготовления $n/_{10}$ -раствора соляной кислоты.

При изученіи методовъ нейтрализаціи на ниже слѣдующихъ примѣрахъ пужно имѣть въ виду все, что было сказано здѣсь и въ общей части.

3. Приготовление чистаго углекислаго натрія, какъ исходнаго вещества для установки титровъ.

Углекислый натрій, предназначенный для вышеуказанной цѣли, долженъ растворяться въ водѣ безъ всякой мутн и не долженъ содержать хлористыхъ и сѣрнокислыхъ солей. Для очистки продажнаго продукта, обыкновенно не удовлетворяющаго этимъ условіямъ, его растворяютъ въ водѣ, осаждаютъ въ видѣ двууглекислой соли, которую затѣмъ обратно превращаютъ въ углекислую.

50 грам. истертой въ порошокъ, кристаллической, возможно болѣе чистой соды, дающей едва замѣтную реакцію на хлоръ, растворяють въ 50 куб. сант. теплой воды. Растворъ черезъ слоенный фильтръ фильтруютъ въ чистую колбу для отсасыванія, емкостью приблизительно въ 200 куб. сант. и закрываютъ ее каучуковой пробкой, черезъ которую пропущена до самаго дна колбы стеклянная трубка для пропуска газа. По этой трубкѣ пропускають изъ аппарата Кирр'а угольную кислоту, промывая ее предварительно слабымъ растворомъ соды.

Когда угольная кислота вытѣснитъ воздухъ изъ колбы, боковую трубку послѣдней закрываютъ кусочкомъ каучуковой трубки со вставленной въ нее стеклянной палочкой и охлаждаютъ колбу льдомъ, все время взбалтывая.

Когда, черезъ нѣсколько часовъ, газъ перестанетъ поглощаться и весь нейтральный карбонатъ перейдетъ въ кислотную соль, прерываютъ соединеніе съ аппаратомъ Кирр'а, открываютъ колбу и переносятъ образовавшуюся въ ней мелкокристаллическую массу на сѣтчатую фильтровальную пластинку, положенную въ воронку и покрытую фильтровальной бумагой¹⁾; воронка эта должна быть вставлена при помощи пробки въ колбу для отсасыванія. Когда жидкость стечетъ, многократно промываютъ осадокъ нѣсколькими куб. сант. ледяной воды, насыщенной угольной кислотой. Передъ каждымъ промываніемъ отсасываніе прекращаютъ и для возможно полнаго удаленія заключающейся между кристаллами жидкости сжимають ихъ пестикомъ. Послѣ нѣсколькихъ промываній небольшое количество кристалловъ растворяють въ разведенной азотной кислотѣ и пенятъ на присутствіе хлора азотнокислымъ серебромъ; въ случаѣ положительнаго результата очистку нужно повторить. Для этой цѣли полученный бикарбонатъ растворяють въ 50 куб. сант. кипящей воды (въ платиновой чашкѣ, такъ какъ горячій растворъ соды сильно дѣйствуетъ на стекло), при

¹⁾ Диаметръ фильтра долженъ быть на нѣсколько миллим. больше диаметра пластинки и кольцеобразный край фильтра долженъ плотно прилежать къ стѣнкамъ воронки.

чемъ онъ превращается въ нейтральный карбонатъ и изъ этого раствора вновь осаждаютъ бикарбонатъ. Чистымъ бикарбонатъ можно считать въ томъ случаѣ, если онъ съ азотнокислымъ серебромъ не даетъ никакой реакціи или едва уловимую опалесценцію.

Полученный такимъ образомъ чистый продуктъ нагреваютъ въ платиновомъ тиглѣ на водяной банѣ или въ паровомъ сушильномъ шкафу, отъ времени до времени помѣшывая. При этой операціи бикарбонатъ въ большей своей части превращается въ нейтральный карбонатъ. Его хранятъ въ хорошо закрывающейся емлѣ. Изъ этого вещества легко, посредствомъ сильнаго нагреванія, получить чистую безводную соду, которая и служитъ для установки титровъ.

4. Приготовленіе $\frac{1}{10}$ соляной кислоты.

Около 2 грам. очищенной вышеуказаннымъ способомъ соды нагреваютъ въ теченіе полчаса въ алюминіевой печи до $270-300^{\circ}$.

Еще горячій порошокъ, составъ котораго теперь строго отвѣчаетъ формулѣ Na_2CO_3 , пересыпаютъ при помощи маленькой воронки въ заранѣе взвѣшенную и нагрѣтую трубочку для взвѣшиванія съ притертой пробкой. Закрытую трубочку помѣщаютъ въ эксиккаторъ и оставляютъ на 1 часъ въ вѣсовой комнатѣ; затѣмъ пріоткрываютъ ее на мгновеніе и точно взвѣшиваютъ. Трубочку можно брать только сухими пальцами; у кого пальцы влажны, тому слѣдуетъ пользоваться пинцетомъ, на концы котораго надѣты тонкія каучуковыя трубочки. Пока трубочка охлаждается, готовятъ очищенную хромовой смѣсью и тщательно промытую водой измѣрительную колбу въ 250 куб. сант.; на нее помѣщаютъ сухую воронку и покрываютъ ее часовымъ стекломъ. Затѣмъ изъ взвѣшенной трубочки очень осторожно отсыплютъ отъ 1,25 до 1,40 грам. соды въ воронку, при чемъ трубочку открываютъ и закрываютъ, держа надъ воронкой, а приставшія къ краямъ трубочки частицы соды снимаютъ маленькой сухой кисточкой съ прочно держащи-

мися волосками. Количество отсыпаннаго вещества легко опредѣлить, такъ какъ общій вѣсъ извѣстенъ.

Для приготовления $\frac{1}{10}$ - Na_2CO_3 раствора необходимо 1,325 гр. соды. Трубочку ставятъ обратно въ эксиккаторъ и, взвѣсивъ вновь черезъ нѣсколько минутъ, по разности опредѣляютъ количество отсыпанной соды. Затѣмъ вещество осторожно смывается съ воронки чистой водой (нейтральность ея слѣдуетъ провѣрить метилоранжемъ) въ колбу; воронку споласкиваютъ шприцемъ и снимаютъ съ колбы, послѣ чего содержимое колбы хорошо перемѣшиваютъ взбалтываніемъ и, наконецъ, дополняютъ водой точно до мѣтки.

Полученный такимъ образомъ растворъ соды, который еще долженъ быть тщательно перемѣшивать взбалтываніемъ, не есть децинормальный, но такъ какъ титръ его извѣстенъ, то онъ можетъ быть примѣненъ для „установки“ соляной кислоты.

$\frac{1}{10}$ -соляная кислота должна заключать въ литрѣ 3,6468 гр. HCl . Сначала готовятъ 1200 куб. сант. раствора нѣсколько болѣе крѣпкаго; для этого разбавляютъ концентрированную кислоту водой до тѣхъ поръ, пока плотность ея при комнатной температурѣ (приблизительно 17°) не будетъ = 1,100, въ чемъ убѣждаются при помощи ареометра; затѣмъ отвѣшиваютъ на обыкновенныхъ вѣсахъ 22,8 грам. (= приблизительно 4,6 гр. HCl) такой кислоты (около 20%), вливаютъ ее въ тарированную съ точностью до 1 гр. есклянку съ притертой пробкой, емкостью въ 1,5 литра, и туда-же прибавляютъ столько воды, чтобы вѣсъ раствора сдѣлался равнымъ 1200 гр.

Въ литрѣ раствора такой кислоты, (которая должна быть тщательно смѣшана), заключается около 3,8 гр. HCl т. е. она нѣсколько крѣпче децинормальной. Точный титръ ея устанавливается при помощи титрованія приготовленнымъ раньше растворомъ соды. Для этой цѣли наполняютъ одну бюретку растворомъ соды, другую растворомъ только что приготовленной кислоты, выпускаютъ нѣкоторое количество жидкости изъ крана, чтобы изъ нижнихъ частей бюретки (кранъ, выводная трубка) былъ вытѣсненъ воздухъ и онъ наполнился растворомъ, и устанавливаютъ

менски обѣихъ бюретокъ на нуль. Затѣмъ въ эрленмейеровскую колбу іенскаго стекла емкостью около 200 куб. сант. отливаютъ 25 куб. сант. раствора соды, прибавляютъ каплю метилоранжа и, поставивъ стаканъ на какую нибудь бѣлую поверхность (листъ фильтровальной бумаги), приливаютъ изъ второй бюретки растворъ кислоты, непрерывно помѣшивая, до тѣхъ поръ, пока желтое окрашиваніе не перейдетъ въ розовое.

Чтобы точнѣе опредѣлить этотъ моментъ, слѣдуетъ поставить рядомъ съ титруемымъ растворомъ образецъ для сравненія цвѣтныхъ оттѣнковъ такого же приблизительно объема (около 50 куб. сант.) и въ такой же эрленмейеровской колбочкѣ. Объемъ кислоты, потребованной для нейтрализаціи соды, отсчитывается съ точностью до $\frac{1}{100}$ куб. сант.

Титрованіе повторяютъ еще не меньше двухъ разъ, при чемъ бюретки для каждаго титрованія слѣдуетъ наполнять вновь до нулевой точки. Изъ трехъ послѣдовательныхъ опредѣленій, которыя не должны отличаться другъ отъ друга больше, чѣмъ на $\frac{1}{20}$ куб. сант., берутъ среднее.

Чтобы окончательно убѣдиться, что моментъ нейтрализаціи наступилъ, всегда слѣдуетъ послѣ отчета объема кислоты прилить еще одну каплю къ оттитрованному уже раствору, при чемъ розовое окрашиваніе должно перейти въ ясно замѣтное красное.

Иногда можно случайно прилить слишкомъ много кислоты (перетитровать), въ такомъ случаѣ прибавляютъ еще 1 куб. сант. раствора соды и титруютъ вновь до появленія розоваго оттѣнка, а результаты титрованія перечисляютъ на 25 куб. сант. раствора соды.

На основаніи соображеній, приведенныхъ въ главѣ объ индикаторахъ, не рекомендуется заканчивать титрованіе прибавленіемъ раствора соды (обратное титрованіе).

Вычисленіе результатовъ титрованія уясняется на слѣдующемъ примѣрѣ: сначала опредѣляютъ коэффициентъ раствора соды. Положимъ, что для приготовленія 250 куб. сант. раствора было отвѣшено 1,3456 гр. углекислаго натрія, что на литръ составитъ $1,3456 \times 4 = 5,3824$; въ

литръ децинормальнаго раствора соды заключается $\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{20} =$

$$= 5,3000 \text{ гр. Na}_2\text{CO}_3, \text{ откуда коэффициентъ раствора} = \frac{5,3824}{5,3000} =$$

$= 1,0155$, т. е. 1000 куб. сант. нашего раствора заключаютъ столько же соды, сколько 1015,5 куб. сант. децинормальнаго.

Положимъ далѣе, что при трехъ титрованіяхъ на нейтрализацію 25 куб. сант. раствора соды пошло соляной кислоты въ первый разъ 24,97 куб. сант., во второй 24,94 и въ третій 24,95, что въ среднемъ составить 24,95 куб. сант. Взятое количество нашего раствора соды, т. е. 25 куб. сант. эквивалентно $25 \times 1,0155 = 25,39$ куб. сант. $\frac{1}{10}$ -раствора и для нейтрализаціи его потребовалось бы точно такое же количество куб. сант. $\frac{1}{10}$ -соляной кислоты, т. е. 25,39—нашего же раствора пошло 24,95. Отсюда получаемъ коэффициентъ нашей соляной кислоты $\frac{25,39}{24,95} = 1,0176$. Число это показыва-

етъ, что 1000 куб. сант. нашей соляной кислоты эквивалентны 1017,6 куб. сант. $\frac{1}{10}$ -нормальной и что каждое 1000 куб. сант. первой нужно разбавить водой до объема 1017,6 куб. сант., чтобы сдѣлать ее децинормальной.

Въ обыкновенныхъ измѣрительныхъ колбахъ въ 1 литръ такого разбавленія сдѣлать нельзя за отсутствіемъ мѣста, поэтому для этой цѣли пользуются т. назыв. колбами Wislicenus'a емкостью въ 1100 куб. сант. (см. рис. 22)¹⁾.

На шейкѣ этихъ колбъ сдѣланы двѣ мѣтки, одна 1000 и другая 1100 куб. сант. (последней мѣткой въ данномъ случаѣ не пользуются), сама же шейка между этими мѣтками расширена на подобіе пипетки.

1) Если колбы Wislicenus'a подъ руками гнѣтъ, то можно помочь дѣлу слѣдующимъ образомъ: наполняютъ растворомъ обыкновенную измѣрительную колбу въ 1 литръ до мѣтки, пипеткой отбираютъ изъ нея опредѣленный объемъ, напр. 50 куб. сант., а оставшіеся 950 куб. сант. разбавляютъ $\frac{17,6,950}{1000} = 16,7$ куб. сант. воды. Такой приемъ не исполнѣнъ точно, такъ какъ пипетка, калиброванная „для выливанія“, применяется „для наполненія“.

Такою колбу наполняютъ вышеуказаннымъ растворомъ соляной кислоты до мѣтки 1000 куб. сант. и изъ бюретки приливаютъ 17,6 куб. сант. воды. Взболтавъ основательно полученную смѣсь, ее переливаютъ въ склянку, снабженную притертой пробкой, и, протитровавъ растворомъ соды, убѣждаются, что ея титръ дѣйствительно совпадаетъ съ титромъ $\frac{n}{10}$ —соляной кислоты.

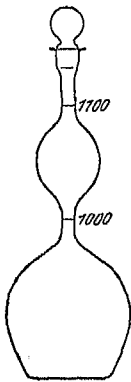


Рис. 22.
Измѣрительная колба Wislicenus'a

Напомнимъ еще разъ, что все эти операціи должны производиться при температурахъ близкихъ къ тѣмъ, при которыхъ производилось калибрование измѣрительныхъ сосудовъ (см. выше главу о калибровании измѣрительныхъ сосудовъ).

5. Титрование раствора ѣдкаго кали.

Нужно опредѣлить количество КОН, заключающагося въ данномъ растворѣ ѣдкой щелочи.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда для анализа дается растворъ, практикантъ долженъ являться къ ассистенту, взявъ съ собою бюретку съ стекляннымъ краномъ и вставленной въ нее воронкой и измѣрительную колбу емкостью въ 100 куб. сант. на случай, если ассистентъ пожелаетъ дать ему опредѣленный объемъ раствора.¹⁾ Полученное отъ ассистента количество раствора разбавляется водой до 100 куб. сант. и, если нѣтъ особыхъ указаній при данномъ опредѣленіи, для анализа берется 25 куб. сант. Полученный результатъ вычисляется на взятые 25 куб. сант.

Титрование дѣлается уже хорошо извѣстнымъ способомъ $\frac{n}{10}$ -соляной кислотой въ присутствіи метилоранжа. 1 куб. сант. $\frac{n}{10}$ -соляной кислоты отвѣчаетъ 5,6108 мкг. КОН.²⁾

Результатъ выразить: КОН въ 25 куб. сант.

¹⁾ Понятно, что эти указанія г. Stock'a могутъ быть измѣнены въ зависимости отъ обычая даннаго учебнаго заведенія.

Примѣчаніе переводчика.

²⁾ Такъ какъ метилоранжъ нечувствителенъ къ углекислотѣ и такъ какъ растворы ѣдкихъ щелочей, сохраняемые безъ особыхъ пре-

6. Определеіе щелочи въ кристаллической бурѣ.

Борная кислота не дѣйствуетъ на метилоранжъ, поэтому бораты (борнокислыя соли) можно титровать также, какъ и карбонаты.

Растворяютъ отвѣшенное количество данной буры въ водѣ, доводятъ растворъ до опредѣленнаго объема и титруютъ, какъ и раньше, 25 куб. сант. такого раствора $\frac{1}{10}$ -соляной кислотой.

Слѣдуетъ держаться правила: готовить растворы веществъ, предназначенныхъ для анализа такъ, чтобы они были приблизительно эквивалентны имѣющимся титровальнымъ растворамъ.

Твердыя вещества, составъ которыхъ приблизительно извѣстенъ, отвѣшиваются для этой цѣли въ нужномъ количествѣ, концентрацію же растворовъ неизвѣстнаго содержанія нужно сначала приблизительно опредѣлить, напр., измѣреніемъ ихъ плотности и сообразно съ этимъ разбавить.

Составъ отдѣльныхъ кристалловъ буры можетъ нѣсколько колебаться; чтобы получить среднюю величину, слѣдуетъ растворить для анализа болѣе или менѣе значительное количество (около 20 грам.) буры. Какой объемъ долженъ имѣть такой растворъ?

Отвѣтъ дать въ $\%$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

7. Приготовленіе $\frac{1}{10}$ раствора ѣдкаго натра.

Въ литрѣ $\frac{1}{10}$ -раствора ѣдкаго натра должно заключаться 4,0008 гр. NaOH . Какъ при установкѣ $\frac{1}{10}$ -соляной кислоты, такъ и въ данномъ случаѣ, готовятъ сначала 1200 куб. сант. нѣсколько болѣе крѣпкого раствора, опредѣляютъ въ немъ титрованіемъ содержаніе NaOH и затѣмъ разбавляютъ водой до децинормальнаго раствора.

достоверностей, всегда содержать углекислыя щелочи, то при указанномъ способѣ опредѣляютъ, строго говоря, не количество ѣдкаго ка л и, а общее количество гидрата окиси калия какъ свободнаго, такъ и связаннаго съ углекислотой. См. также стр. 61.

Примѣчаніе переводчика.

На обыкновенныхъ вѣсахъ отвѣшиваютъ 5,0 гр. самаго чистаго ѣдкаго натра (полученнаго изъ Na фабрики Kahlbaum'a) и растворяютъ въ тарированной склянкѣ съ притертой пробкой въ такомъ количествѣ воды, чтобы получилось около 1200 гр. раствора. Когда растворъ приметъ температуру комнаты, его титруютъ $\frac{1}{10}$ -соляной кислотой, въ присутствіи метилоранжа, беря для каждаго титрованія по 25 куб. сант. въ эрленмейеровскую колбочку іенскаго стекла.

Получивъ три достаточно сходящихся результата, вычисляютъ коэффициентъ приготовленнаго раствора ѣдкаго натра, а по коэффициенту опредѣляютъ то количество воды, которое нужно прибавить, чтобы сдѣлать растворъ децинормальнымъ. Положимъ, напр., что для нейтрализаціи 25 куб. сант. ѣдкаго натра идетъ 25,94 куб. сант. $\frac{1}{10}$ -соляной кислоты; въ такомъ случаѣ искомый коэффициентъ будетъ = $\frac{25,94}{25} = 1,0376$ и, слѣдовательно, для превращенія нашего раствора въ $\frac{1}{10}$, нужно на каждые 1000 куб. сант. прибавить 37,6 куб. сант. воды (въ колбѣ Wislicenus'a). Титръ приготовленнаго такимъ образомъ $\frac{1}{10}$ -ѣдкаго натра проверяется еще разъ $\frac{1}{10}$ -соляной кислотой. Оба раствора должны быть теперь точно установлены одинъ по отношенію къ другому, т. е. равные ихъ объемы должны взаимно нейтрализоваться.

Нужно имѣть въ виду, что приготовленная, какъ описано выше, $\frac{1}{10}$ -ѣдкая щелочь содержитъ угольную кислоту; количество ея, правда на столько не велико, что почти не отражается на цвѣтномъ переходѣ при титрованіи въ присутствіи метилоранжа; если же въ качествѣ индикатора приходится пользоваться фенолфталиномъ, то, для устраненія вліянія углекислоты, растворы надо подъ конецъ титровать кипящими (см. упражн. 9) или же брать для титрованія щелочь, не содержащую угольной кислоты. Удобнымъ въ этомъ отношеніи является растворъ гидрата окиси барія, такъ какъ, пока онъ остается прозрачнымъ, можно быть убѣжденнымъ въ отсутствіи углекислыхъ солей. Продажный кристаллическій $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворяютъ въ водѣ въ количествѣ приблизительно на 20% больше, чѣмъ нужно (вслѣдствіе зна-

чительнаго содержанія карбоната) и даютъ раствору отстояться въ теченіе нѣсколькихъ дней; когда углекислый барій оседетъ на дно, прозрачный растворъ переливаютъ при помощи сифона въ запасную склянку и закрываютъ ее каучуковой пробкой. Затѣмъ опредѣляютъ титръ этого раствора и его коэффициентъ.

Дѣлать растворъ точно децинормальнымъ не слѣдуетъ, такъ какъ во время установки титра онъ поглотитъ нѣкоторое количество угольной кислоты и титръ его измѣнится.

8. Титрованіе разбавленной сѣрной кислоты.

Выданное количество раствора сѣрной кислоты разбавляютъ водой до 100 куб. сант. и этимъ послѣднимъ наполняютъ бюретку. Для каждаго опредѣленія употребляютъ 20 куб. сант. $\frac{1}{10}$ -ѣдкаго натра и титруютъ его растворомъ кислоты въ присутствіи метилоранжа до появленія розоваго окрашиванія.

Отвѣтъ: H_2SO_4 въ 25 куб. сант.

9. Титрованіе разбавленной сѣрной кислоты въ присутствіи фенолфталеина.

Какъ и въ предыдущемъ случаѣ данное для изслѣдованія количество кислоты разбавляютъ водой до 100 куб. сант. и полученнымъ растворомъ наполняютъ бюретку.

Въ чашку берлинскаго фарфора емкостью до 200 куб. сант. отмѣриваютъ 20 куб. сант. $\frac{1}{10}$ -раствора ѣдкаго натра, прибавляютъ нѣсколько капель фенолфталеина и потомъ осторожно приливаютъ изъ бюретки сѣрную кислоту до момента исчезновенія краснаго окрашиванія. Послѣ этого чашку нагреваютъ на сѣткѣ до слабаго кипѣнія, при чемъ вновь появляется красное окрашиваніе, такъ какъ кипяченіемъ удаляется сильно дѣйствующая на фенолфталеинъ угольная кислота. Жидкость обезцвѣчиваютъ осторожнымъ прибавленіемъ кислоты, кипятятъ еще около минуты, и, если она опять покраснѣетъ, прибавляютъ еще кислоты; эту операцію повторяютъ до тѣхъ поръ, пока растворъ при кипѣніи будетъ оставаться безцвѣтнымъ. Методъ этотъ нѣсколько хлоп-

потливъ, но зато даетъ очень хорошіе результаты. Цвѣтной переходъ фенолфталеина значительно легче подмѣтить, особенно при слабомъ освѣщеніи, чѣмъ при титрованіи съ метилоранжемъ.

Отвѣтъ: H_2SO_4 въ 25 куб. сант.

10. Опредѣленіе амміака въ растворѣ хлористаго аммонія.

Методъ опредѣленія: Изъ раствора аммонійной соли избыткомъ ѣдкаго натра при кипяченіи вытѣсняютъ количественно амміакъ, поглощая его въ приемникъ $\frac{1}{10}$ соляной кислотой, взятой въ нѣсколько больше, чѣмъ нужно для поглощенія всего амміака, количествѣ.

Посредствомъ обратнаго титрованія несвязанной амміакомъ соляной кислоты опредѣляютъ количество поглощенного кислотой амміака.

Производство опредѣленія: выданное ассистентомъ количество раствора дополняютъ до 100 куб. сант. и отсюда для каждаго опредѣленія отмѣриваютъ пипеткой 25 куб. сант. въ круглодонную колбу іенскаго стекла емкостью въ 500 куб. сант.

Колба при посредствѣ пригнанной каучуковой пробки соединяется съ предохранительной дестилляціонной грушей, которая препятствуетъ увлекаемому паромъ капелькамъ щелочной жидкости попасть въ холодильникъ, а оттуда въ приемникъ (см. рис. 23).

Посредствомъ двухъ другихъ каучуковыхъ пробокъ соединяютъ трубку груши съ верхнимъ концомъ холодильника, нижній его конецъ съ приемникомъ, устроеннымъ такъ, чтобы жидкость изъ него не могла быть перетянута въ колбу. Въ приемникъ точно отмѣриваютъ 50 куб. сант. $\frac{1}{10}$ -соляной кислоты и столько воды, чтобы нижнее отверстие широкой трубки было закрыто. Когда аппаратъ совершенно готовъ, въ колбу съ растворомъ аммонійной соли вливаютъ 20 куб. сант. воды, для равномернаго кипѣнія вводятъ капиллярную трубочку, которую приготавливаютъ, расплавляя стеклянную трубку на паяльномъ рожкѣ и вытягивая ее въ капилляръ длиной въ 15—20 см. и діаметромъ около 2 мм. (этотъ капилляръ по серединѣ зажимаютъ); кромѣ того въ колбу помещаютъ

5 грам. чистаго ѣдкаго натра въ видѣ палочекъ¹⁾.

Послѣ прибавленія ѣдкаго натра колбу нужно сейчасъ-же соединить съ грушей, осторожно взболтать до растворе-

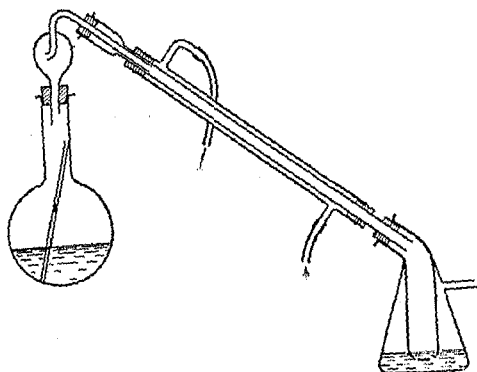


Рис. 23.

Приборъ для отгонки амміака.

нія щелочи и кипятить на сѣткѣ бунзеновской горѣлкой (конусъ!) до тѣхъ поръ, пока половина жидкости не будетъ перегнана изъ колбы въ пріемникъ.

Послѣ того какъ воздухъ будетъ вытѣсненъ изъ колбы, слѣдуетъ регулировать скорость перегонки такъ, чтобы во внутренней трубкѣ пріемника уровень кислоты стоялъ нѣсколько выше, чѣмъ во внешней; при соблюденіи этихъ условій потеря амміака не имѣетъ мѣста.

Когда перегонка закончится, колбу вмѣстѣ съ перегонной грушей отдѣляютъ отъ холодильника, спускаютъ послѣдній водой, переливаютъ содержимое пріемника въ іенскій стаканъ (500 куб. сант.) и титруютъ въ присутствіи метилоранжа. При титрованіи сперва прибавляютъ $\frac{1}{10}$ -ѣдкаго натра до явной желтой окраски, а затѣмъ избытокъ Na OH титруютъ нѣсколькими каплями $\frac{1}{10}$ -соляной кислоты до появленія розоваго оттѣнка. Объемъ потребованной на обратное титрованіе кислоты прибавляютъ къ ранъше взя-

¹⁾ Сильно кислые растворы предварительно нейтрализуютъ прокипяченнымъ натровымъ щелокомъ, прибавивъ къ нимъ каплю лакмусовой настойки.

тымъ 50 куб. сант. и изъ суммы вычитаютъ объемъ $\frac{1}{10}$ -ѣдкаго натра; разность представить число куб. сант. кислоты, нейтрализованной амміакомъ.

Каждый куб. сант. ея отвѣчаетъ $\frac{[\text{NH}_3]}{10}$ mgr. NH_3 и $\frac{[\text{NH}_4]}{10} = 1,804$ mgr. NH_4 . Опреѣленіе нужно сдѣлать по крайней мѣрѣ два раза.

Отвѣтъ: NH_4 въ 25 куб. сант.

11. Опреѣленіе углекислаго натрія въ присутствіи гидрата окиси натрія.

Методъ: Въ одной части раствора, содержащаго NaOH и Na_2CO_3 , определѣляютъ общее содержаніе щелочи титрованіемъ $\frac{1}{10}$ -соляной кислотой въ присутствіи метилоранжа, другая часть служить для титрованія свободной щелочи. Для этого къ ней прибавляютъ растворъ хлористаго барія, при чемъ весь находящійся въ растворѣ карбонатъ выпадаетъ по уравненію.



въ видѣ нерастворимаго углекислаго барія, количество же находящейся въ растворѣ ѣдкой щелочи не измѣнится, хотя теперь часть ея будетъ въ видѣ Ba(OH)_2 . Щелочной растворъ, не фильтруя, титруютъ при обыкновенной температурѣ $\frac{1}{10}$ -соляной кислотой въ присутствіи фенолфталеина.

Когда вся ѣдкая щелочь будетъ нейтрализована, растворъ обезцвѣтится. Соляную кислоту нужно приливать очень медленно (необходимое условіе для полученія хорошихъ результатовъ), а растворъ все время сильно помѣшивать или взбалтывать, въ противномъ случаѣ кислота можетъ растворить углекислый барій. Возможность титрованія при вышеуказанныхъ условіяхъ объясняется тѣмъ, что угольная кислота, которая можетъ выдѣлиться при дѣйствіи небольшого избытка соляной кислоты на углекислый барій, на холоду обезцвѣчиваетъ фенолфталеинъ.

Производство определѣнія: Каждое титрованіе дѣлается два раза съ 20 куб. сант. раствора, полученнаго разбавленіемъ выданнаго раствора до 100 куб. сант.

Общее содержаніе щелочи опредѣляется такъ же, какъ въ предыдущихъ анализахъ.

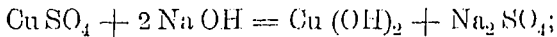
Титрованіе свободной щелочи нужно производить въ эрменмейеровской колбѣ іенскаго стекла. Къ 20 куб. сант. раствора прибавляютъ сначала нейтральный растворъ 0,5 гр. хлористаго барія въ 5 куб. сант. воды и нѣсколько капель раствора фенолфталеина; титруютъ при комнатной температурѣ, приливая $\frac{1}{10}$ -соляную кислоту очень медленно, подѣ конецъ по каплямъ, при непрерывномъ взбалтываніи содержимаго колбы. Исчезновеніе краснаго окрашиванія служитъ признакомъ конца титрованія.

По разности между общимъ содержаніемъ щелочи и количествомъ свободной щелочи вычисляютъ количество связаннаго съ угольной кислотой основанія, т. е. углекислаго натрія.

Отвѣтъ: Na_2CO_3 , NaOH въ 25 куб. сант.

Опредѣленіе мѣди въ нейтральномъ растворѣ мѣднаго купороса.

Методъ: Изъ раствора мѣднаго купороса щелочъ количественно осаждаетъ мѣдь въ видѣ гидрата окиси:



поэтому содержаніе мѣди въ растворѣ, не заключающемъ, конечно, свободной кислоты, можно опредѣлить прибавивъ къ данному раствору избытокъ титрованнаго раствора ѣдкаго натра и опредѣливъ затѣмъ свободную щелочъ обратнымъ титрованіемъ кислотой. Для послѣдняго опредѣленія пользуются aliquотной частью раствора, отфильтрованной предварительно отъ гидрата окиси мѣди.

Указанный приемъ применимъ для анализа всѣхъ нейтральныхъ солей, изъ растворовъ которыхъ ѣдкія щелочи осаждаютъ чистый гидратъ окиси (не основную соль).

Производство опредѣленія: Данное асептикомъ количество раствора мѣднаго купороса разбавляютъ водою до 100 куб. сант.; 25 куб. сант. этого разбавленнаго раствора отмѣриваютъ въ измѣрительную колбу въ 100 куб. сант. туда же прибавляютъ нѣсколько капель раствора фенол-

фталейна и определенное количество $\frac{1}{10}$ -йдкаго натра въ небольшомъ избыткѣ; добавляютъ воды до 100 куб. сант. и, хорошо взболтавъ, даютъ постоять нѣкоторое время, пока гидратъ окиси оседесть. Затѣмъ часть раствора отфильтровываютъ черезъ сухой фильтръ въ бюретку и титруютъ (согласно указаніямъ упражненія 9) 25 куб. сант. такого раствора въ фарфоровой чашкѣ (200 куб. сант.) $\frac{1}{10}$ -соляной кислотой.

Отвѣтъ: Си въ 25 куб. сант.

Методы окисленія и возстановленія.

Сущность этихъ методовъ объемнаго анализа заключается въ томъ, что подлежащее определенію вещество подвергается при помощи титровальнаго раствора такому окисленію или возстановленію, конецъ котораго легко можетъ быть установленъ. Какъ уже было выше указано, нормальными растворами въ данномъ случаѣ называются такіе, 1 литръ которыхъ можетъ выдѣлать или поглотить 8,000 гр. кислорода (эквивалентно 1,008 гр. водорода).

Наиболѣе важными изъ относящихся сюда методовъ являются манганометрія и іодометрія. Въ дальнѣйшемъ мы встрѣтимся съ подробнымъ описаніемъ каждаго изъ нихъ и практическимъ ихъ осуществленіемъ.

Перманганатные методы (манганометрія).

Титровальной жидкостью въ разсматриваемыхъ методахъ служитъ $\frac{1}{10}$ -растворъ перманганата калия (марганцовокалиевой соли). KMnO_4 въ кислотномъ растворѣ (мы будемъ примѣнять растворъ перманганата почти исключительно въ кислотномъ растворѣ) является сильнымъ окислительнымъ веществомъ, при чемъ самъ онъ возстановляется въ соль закиси марганца. Цвѣтъ послѣдней при достаточномъ разведеніи совершенно незамѣтенъ, поэтому при прибавленіи раствора перманганата къ раствору способнаго окисляться вещества интенсивная окраска перманганата исчезаетъ; когда же все вещество окислится, то уже первая из-

быточная капля $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ окрашивает весь растворъ въ ясно замѣтный розовый цвѣтъ ¹⁾. Индикаторъ поэтому не нуженъ.

Реакція протекаетъ согласно уравненію:

$2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}$
или въ болѣе простой формѣ



т. е. семивалентный атомъ марганца переходитъ въ двухвалентный, отдавая при этомъ 5 положительныхъ электрическихъ зарядовъ. Согласно химическому представленію объ электричествѣ одинъ положительный зарядъ эквивалентенъ одному водородному атому; это соображеніе приводитъ насъ къ раньше сдѣланному заключенію, что нормальный растворъ KMnO₄ долженъ заключать въ литрѣ

$\frac{1}{5}$ граммъ-атома марганца, т. е. $\frac{[\text{KMnO}_4]}{5} = 31,606$ гр. пер-

манганата, а $\frac{1}{10}$ -нормальный—3,1606 гр. KMnO₄.

Во всѣхъ случаяхъ титрованія съ KMnO₄ нужно обращать серьезное вниманіе на чистоту воды; дѣло въ томъ, что различныя вещества, напр., органическія (пыль и т. д.), амміакъ, сероводородъ, заключающіеся почти въ каждой водѣ, въ ничтожномъ, правда, количествѣ, окисляются перманганатомъ.

При приготовленіи $\frac{1}{10}$ KMnO₄ раствора слѣдуетъ, поэтому, соблюдать особыя предосторожности. (См. упражненіе 14).

Титрованіе съ перманганатомъ лучше всего дѣлать въ растворѣ, подкисленномъ серной кислотой; соляная кислота менѣе пригодна для этой цѣли, такъ какъ она отчасти окисляется перманганатомъ въ хлоръ и для того, чтобы избѣгнуть этого, нужно къ титруемому раствору прибавить большое количество соли закиси марганца.

Въ упражненіи 16 этотъ случай будетъ разсмотрѣнъ подробнѣе.

¹⁾ Даже при употребленіи $\frac{1}{20}$ -KMnO₄, какъ это имѣетъ мѣсто въ техникѣ.

Ниже приведенъ рядъ веществъ, которыя могутъ быть опредѣляемы при помощи перманганатнаго метода. Детали различныхъ приёмовъ, изъ которыхъ лишь нѣкоторые описаны въ этой книгѣ, можно найти въ болѣе подробныхъ учебникахъ. Нижеслѣдующій списокъ веществъ имѣеть цѣлью показать насколько разнообразны примѣненія манганометріи.

Посредствомъ этого метода можно опредѣлять: щавелевую, азотную, муравьиную, хлорноватую, сѣроводородную, хромовую, надугольную и надсѣрную кислоты, перекись водорода, желѣзо, желѣзистосинеродистый и желѣзосинеродистый калий, двувалентный марганецъ, кальцій, уранъ, церій, титанъ, перекись марганца, сурикъ, гидроксиламинъ, виноградный сахаръ и т. д.

Въ качествѣ исходныхъ веществъ для первоначальной установки титра $\frac{1}{10}$ - KMnO_4 раствора употребляютъ между прочимъ: щавелевую кислоту, щавелевокислый натрій, чистое металлическое желѣзо и сѣрнокислую соль закиси желѣза и аммонія (соль Mohr'a). Мы воспользуемся щавелевой кислотой; она примѣняется въ алкаиметріи и представляетъ такимъ образомъ переходный мостикъ между методами нейтрализаціи и перманганатными.

13. Приготовление исходнаго титровальнаго раствора

$\frac{1}{10}$ -щавелевой кислоты.

$\frac{1}{10}$ -растворъ щавелевой кислоты готовятъ изъ чистой кристаллической щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; кислота эта двуосновна, слѣдовательно въ литръ ея должно

включаться
$$\frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{20} = 6,3024 \text{ гр.}$$

Такой растворъ будетъ децинормальнымъ и въ томъ случаѣ, когда щавелевая кислота является восстановительнымъ веществомъ.

Для установки титра примѣняется самая чистая продажная щавелевая кислота, чистоту которой необходимо предварительно провѣрить; она обыкновенно заключаетъ щавелевокислыя соли щелочныхъ металловъ и щавелевокислый кальцій. Если при осторожномъ нагреваніи во взвѣшенномъ платиновомъ тиглѣ 2 гр. щавелевой кислоты она вся

безъ остатка улетучивается, то около 50 гр. такой кислоты перекристаллизовываютъ одинъ разъ изъ воды; въ противномъ случаѣ необходимо подвергнуть ее тщательной очисткѣ. Для этой цѣли 100 гр. щавелевой кислоты растворяютъ въ 125 гр. кипящей соляной кислоты ($D = 1,04$) въ іенской круглодонной колбѣ (300 куб. сант.).

Чтобы колба не лопнула, нагреваютъ сначала растворитель до кипѣнія (такъ поступаютъ во всѣхъ подобныхъ случаяхъ) и только тогдасыпаютъ въ колбу растертое въ мелкозернистый порошокъ вещество небольшими порціями; первую порцію вносятъ очень осторожно, такъ какъ часто при этомъ жидкость сильно вскипаетъ. Горячій растворъ фильтруютъ черезъ слоенный фильтръ, вставленный въ нагрѣтую воронку и собираютъ фильтратъ въ стаканъ іенскаго стекла (300 куб. сант.), затѣмъ стаканъ охлаждаютъ льдомъ и, быстро помѣшивая растворъ, вызываютъ образованіе возможно мелкихъ кристалловъ.

Когда кристаллы осядутъ на дно, ихъ переносятъ на фильтръ, отсасываютъ (см. упражненіе 3) и промываютъ сначала холодной соляной кислотой, а затѣмъ нѣсколько разъ небольшими количествами ледяной воды. Послѣ этого ихъ перекристаллизовываютъ изъ возможно меньшаго количества кипящей воды, переносятъ на фильтръ и вновь промываютъ ледяной водой до тѣхъ поръ, пока промывная вода, ($1/2$ гр.) послѣ подкисленія азотной кислотой перестанетъ мутиться отъ прибавленія азотнокислаго серебра. Чистоту промытой кислоты контролируютъ нагревающимъ въ платиновомъ тиглѣ, какъ указано выше.

Если этотъ контроль даетъ удовлетворительный результатъ, то все количество кислоты раскладываютъ тонкимъ слоемъ на стеклянной пластинкѣ, кристаллизаторѣ или на чемъ-нибудь подобномъ и оставляютъ стоять на воздухѣ въ теченіе 24 часовъ, защитивъ отъ пыли и извѣдка перемѣшивая. Около 7 граммовъ очищенной такимъ образомъ кислоты помѣщаютъ на точно взвѣшенное часовое стекло 6 сант. діаметромъ, взвѣшиваютъ вторично, вновь оставляютъ на воздухѣ на 24 часа и взвѣшиваютъ еще разъ.

Такое высушиваніе продолжается до тѣхъ поръ, пока

вѣсъ перестанетъ мѣняться (колебанія въ нѣсколько десятыхъ долей миллиграмма не принимаются во вниманіе).

Теперь составъ кристалловъ точно отвѣчаетъ формулѣ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Въ маленькомъ стаканчикѣ отвѣшиваютъ 6,3024 гр. этихъ кристалловъ, отсыпаютъ ихъ осторожно черезъ воронку въ измѣрительную колбу емкостью въ 1000 куб. сант. и споласкиваютъ какъ стаканчикъ, такъ и воронку водой (вода для этого должна быть обработана предварительно KMnO_4 и перегнана см. слѣдующее упражненіе); затѣмъ колбу наполняютъ водой точно до мѣтки. Остатокъ щавелевой кислоты высушивается вышеуказаннымъ способомъ на воздухѣ и хранится въ склянкѣ съ хорошо притертой пробкой.

Титръ $\frac{1}{10}$ -раствора щавелевой кислоты провѣряютъ $\frac{1}{10}$ -растворомъ ѣдкаго натра въ присутствіи фенолфталеина (см. упражненіе 9). Титръ раствора щавелевой кислоты со временемъ (нѣсколько мѣсяцевъ) немного уменьшается; онъ болѣе устойчивъ въ присутствіи сѣрной кислоты.

14. Приготовленіе $\frac{1}{10}$ раствора перманганатнаго калия.

Какъ и раньше готовятъ сначала нѣсколько болѣе крѣпкій растворъ, титруютъ его $\frac{1}{10}$ -щавелевой кислотой и разбавляютъ до децинормальнаго.

Воду для приготовленія этого раствора сначала нужно очистить, что дѣлается слѣдующимъ образомъ: въ трехлитровую круглодонную колбу Richards'a, горлышко которой имѣетъ видъ воронки (см. рис. 24), вливаютъ $2\frac{1}{2}$ литра дистиллированной воды, растворяютъ въ ней около 5 гр. KMnO_4 и 2 гр. ѣдкаго натра и затѣмъ нагреваютъ колбу до кипѣнія (капилляры для равномернаго кипѣнія!).

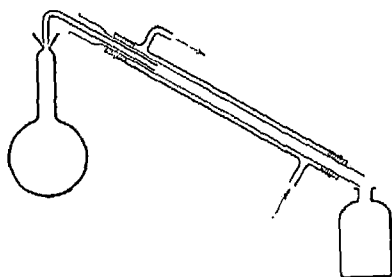


Рис. 24.

Приборъ для перегонки воды.

Воронку колбы соединяютъ съ наклонно поставлен-

нымъ холодильникомъ посредствомъ соответствующимъ образомъ согнутой стеклянной трубки, вставляющейся глубоко въ конденсаціонную трубку холодильника и хорошо приходящейся къ воронкѣ колбы. Въ воронкѣ конденсируется небольшое количество воды, которое достаточно хорошо закрываетъ колбу безъ пробки. Приемникомъ служитъ трехлитровая склянка, промытая предварительно хромовой смѣсью и дистиллированной водой. Первые 100 куб. сант. отгона расходуются на повторное споласкиваніе склянки.

Перегонку прекращаютъ, когда въ колбѣ останется 50—100 куб. сант. Перегнанную такимъ образомъ чистую¹⁾ воду закрываютъ хорошо пробкой и предохраняютъ отъ загрязненія органическими веществами. Для приготовленія $\frac{1}{10}$ -раствора павелевой кислоты (см. упражненіе 13) эту воду нужно перегнать еще разъ.

Около 7,2 продажнаго перманганата калия (въ большинствѣ случаевъ онъ очень чистъ) растворяютъ въ склянкѣ емкостью въ $2\frac{1}{2}$ литра, хорошо промытой хромовой смѣсью и дистиллированной водой, въ которую наливаютъ 2200 гр.²⁾ чистой воды (т. е. въ литрѣ около 3,3 гр.; для $\frac{1}{10}$ -раствора нужно 3,1606 гр.).

Растворъ фильтруютъ черезъ азбестъ, предварительно прокипяченный съ растворомъ перманганата, въ склянку такой же емкости и оставляютъ растворъ стоять въ теченіе 48 часовъ, чтобы вся пыль, которая могла находиться въ кристаллахъ перманганата, окислилась-бы. По истеченіи этого времени наполняютъ растворомъ бюретку.

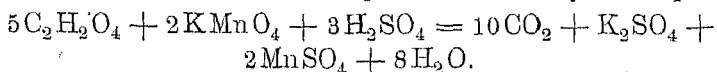
При работахъ съ перманганатомъ калия употребляются бюретки только съ стеклянными кранами, которые можно слегка смазать американскимъ вазелиномъ. После употребленія бюретки нужно сейчасъ же опорожнить и промыть соляной кислотой и водой.

Теперь можно приступить къ опредѣленію титра ра-

¹⁾ Словомъ „чистая“ мы будемъ обозначать въ этой главѣ воду, перегнанную въ присутствіи $KMnO_4$.

²⁾ Приготавливаютъ 2 литра $\frac{1}{10}$ -раствора, такъ какъ онъ впоследствии еще будетъ нуженъ. Его нужно хранить для вѣсового анализа.

створа KMnO_4 при помощи $\frac{1}{10}$ -раствора щавелевой кислоты. Между перманганатомъ калия и щавелевой кислотой въ присутствіи сѣрной кислоты протекаетъ слѣдующая реакція



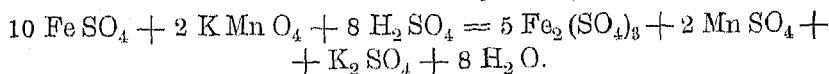
Такимъ образомъ растворъ $\frac{1}{10}$ - KMnO_4 окисляетъ равный объемъ $\frac{1}{10}$ -раствора щавелевой кислоты. Отмѣриваютъ 25 куб. сант. раствора щавелевой кислоты въ эрленмейеровскую колбу емкостью въ 300 куб. сант., прибавляютъ туда же 10 куб. сант. 20%-ной сѣрной кислоты и 75 куб. сант. чистой, нагрѣтой до кипѣнія воды и тотчасъ же, все время помѣшивая, приливаютъ медленно ¹⁾ растворъ перманганата до тѣхъ поръ, пока жидкость не окрасится въ слабо розовый цвѣтъ. Первые капли перманганата обезцвѣчиваются медленно, а затѣмъ реакція идетъ очень гладко.

Вычисленіе результатовъ анализа и приготовленіе $\frac{1}{10}$ -раствора KMnO_4 посредствомъ разбавленія въ колбѣ Wislisenus'a (1100 куб. сант.) производится такъ же, какъ и въ предыдущихъ упражненіяхъ.

$\frac{1}{10}$ -растворъ перманганата сохраняется много мѣсяцевъ безъ измѣненія, если его хорошо защитить отъ загрязненія.

15. Опредѣленіе желѣза въ фортепیانной проволоцѣ.

Методъ: Однимъ изъ наиболѣе важныхъ примѣненій перманганатнаго метода является опредѣленіе желѣза, предложенное Margueritte'омъ; оно заключается въ томъ, что соль закиси желѣза количественно окисляется перманганатомъ калия въ соль окиси по слѣдующему уравненію:



Для опредѣленія желѣза по этому методу, желѣзо растворяютъ въ сѣрной кислотѣ по возможности безъ доступа

¹⁾ При очень быстромъ приливаніи раствора хамелеона легко можетъ выпасть перекись марганца, съ которой нельзя постѣ справиться. Это слѣдуетъ имѣть въ виду при всѣхъ титрованіяхъ хамелеономъ.

воздуха, при чемъ образуется соль закиси желѣза. Если для анализа дана соль окиси, то ее нужно сначала перевести въ соль закиси, для чего растворъ соли окиси желѣза обрабатываютъ какимъ нибудь возстановителемъ, напр., сѣроводородомъ или металлическимъ цинкомъ.

Такъ наз. фортепiанная проволока представляетъ относительно чистый сортъ желѣза; она заключаетъ всего нѣсколько десятыхъ процента примѣсей (главнымъ образомъ углерода). Эти примѣси отчасти окисляются перманганатомъ, благодаря чему при объемномъ опредѣленiи находятъ желѣза нѣсколько больше, чѣмъ его есть въ дѣйствительности; поэтому было-бы правильнѣе назвать этотъ методъ: „опредѣленiемъ кажущагося содержанiя желѣза въ фортепiанной проволоки“.

Несмотря на это, методъ имѣетъ практическое значенiе, такъ какъ проволока, въ которой уже опредѣлено кажущееся содержанiе желѣза посредствомъ свѣжеприготовленного $\frac{1}{10}$ -раствора перманганата калия, можетъ затѣмъ служить для быстрой и удобной повѣрки титра перманганата, который съ теченiемъ времени нѣсколько мѣняется.

Такая анализированная проволока можетъ быть, конечно, примѣнена и для установки новаго $\frac{1}{10}$ -раствора перманганата.

Производство опредѣленiя: Проволоку сначала очищаютъ наждачной бумагой, затѣмъ вытираютъ фильтровальной бумагой, пока она перестанетъ оставлять на бумагѣ цвѣтныя полосы. Около 0,15 гр. такой проволоки отвѣшиваютъ на точныхъ вѣсахъ, помѣщаютъ въ круглодонную колбу iенскаго стекла емкостью въ 200 куб. сант. и приливаютъ туда же 50 куб. сант. 15—20%-ной сѣрной кислоты. Въ горлышко колбы посредствомъ тщательно пригнанной и хорошо промытой каучуковой пробки вставляютъ трубку съ однимъ—двумя шариками, снабженную бунзеновскимъ клапаномъ (см. рис. 25). Клапанъ этотъ представляетъ собой кусочекъ не очень тонкостѣнной каучуковой трубки длиной въ 3 сант., въ стѣнкѣ которой по длинѣ сдѣланы

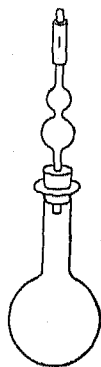


Рис. 25.
Колба съ бунзеновскимъ клапаномъ.

острымъ перочиннымъ ножомъ сквозной разрѣзъ¹⁾ въ 0,5 сант.; открытый конецъ клапана закрывается кусочкомъ стеклянной палочки. Такое приспособленіе дѣйствуетъ, какъ обратный клапанъ, т. е. газы изъ колбы черезъ вышеуказанный разрѣзъ могутъ свободно выйти, но воздухъ извнѣ войти въ колбу не можетъ.

Чтобы ускорить раствореніе желѣза, сопровождающееся выдѣленіемъ водорода, колбу слегка нагрѣваютъ. Когда все желѣзо растворится (обыкновенно остается немного хлопьевъ углерода), колбу укрѣпляютъ въ косомъ положеніи на штативѣ и слабо кипятятъ содержимое въ теченіе 5 минутъ, при чемъ улетучиваются образующіеся при раствореніи проволоки углеводороды. Затѣмъ колбу быстро охлаждаютъ подъ краномъ и титруютъ еще тепловатую жидкость растворомъ перманганата до неизмѣняющагося розоваго окрашиванія, все время осторожно взбалтывая колбу. Особенно ярко выступаетъ это окрашиваніе, если подъ колбу подложить листъ бѣлой бумаги.

Отвѣтъ: $\frac{0}{100}$ Fe въ проволокаѣ.

16. Опредѣленіе желѣза въ солянокисломъ растворѣ соли окиси желѣза.

Методъ: Соль окиси желѣза возстановляется цинкомъ въ кисломъ растворѣ безъ доступа воздуха въ соль закиси и можетъ быть протитрована перманганатомъ. Если не принять мѣръ предосторожности, то при этомъ окисляется часть соляной кислоты. Такъ какъ перманганатъ въ отсутствіи солей закиси желѣза не дѣйствуетъ на разведенную соляную кислоту, то нужно думать, что окисляетъ хлористый водородъ въ хлоръ образующаяся при реакціи въ качествѣ промежуточнаго продукта, легко разлагающаяся высшая окисная форма желѣза²⁾. Вредное вліяніе этой побочной реакціи

1) Для этого внутрь каучуковой трубки вводятъ кусочекъ стеклянной трубки или палочки.

2) Образование подобныхъ окисловъ въ качествѣ „первичныхъ продуктовъ реакціи“ во многихъ подобныхъ случаяхъ доказано или вѣроятно.

можно устранить, если къ титруемому раствору прибавить значительный избытокъ соли закиси марганца, лучше всего сѣрноокислаго марганца.

Соль закиси марганца, по всей вѣроятности, возстаивляетъ вышеупомянутую перекисную форму желѣза раньше, чѣмъ послѣдняя начнетъ окислять хлористый водородъ. Образующіяся согласно этому предположенію вышнія окисныя формы марганца, очевидно, сейчасъ-же переходятъ обратно въ форму закиси, отдавая свой кислородъ еще не окисленнымъ молекуламъ соли закиси желѣза. Эти подвижныя съ трудомъ поддающіяся наблюденію промежуточныя реакціи съ точностью не изучены.

Желтая окраска образующагося хлорнаго желѣза значительно затрудняетъ опредѣленіе конца титрованія.

Розовую окраску можно сдѣлать такой-же ясной, какъ и въ случаѣ растворовъ, не содержащихъ соляной кислоты, если къ титруемому раствору прибавить значительное количество фосфорной кислоты; въ этомъ случаѣ желтая краска исчезаетъ вслѣдствіе образованія безцвѣтныхъ комплексныхъ солей желѣза.

Производство опредѣленія: выданное количество соляноокислаго раствора окиси желѣза разбавляется водой до 100 куб. сант.; 25 куб. сант. этого раствора вливаютъ въ круглодонную колбу іенскаго стекла емкостью въ 200 куб. сант., разбавляютъ водой до 50 куб. сант. и всыпаютъ туда-же отъ 3 до 5 гр. чистаго несодержащаго желѣза зернистаго цинка¹⁾.

Если увѣренности въ чистотѣ цинка нѣтъ, то растворяютъ въ разведенной сѣрной кислотѣ безъ доступа воздуха около 3 гр. такого цинка и къ раствору прибавляютъ 1—2 капли $\frac{1}{10}$ -раствора перманганата, цвѣтъ котораго не долженъ исчезать. Затѣмъ колбу съ анализируемымъ растворомъ желѣза закрываютъ бунзеновскимъ клапаномъ, укрѣпляютъ косо на штативѣ и нагреваютъ до тѣхъ поръ,

¹⁾ Если въ растворѣ, какъ въ данномъ случаѣ, мало кислоты, то его подкисляютъ сѣрной кислотой.

пока исчезнет окраска окиснаго желѣза и весь цинкъ растворится. Растворъ кипятятъ послѣ этого нѣсколько минутъ, охлаждають, прибавляютъ по 10 куб. сант. 20⁰/₀ раствора сѣрниокислаго марганца, 33⁰/₀-ной фосфорной кислоты и 10⁰/₀-ной сѣрной и сейчасъ же титруютъ.

Соль окиси желѣза можно возстановить также сѣрководородомъ, нагревая при этомъ растворъ до кипѣнія, и удалить затѣмъ сѣрководородъ струей угольной кислоты.

Отвѣтъ: Fe въ 25 куб. сант.

17. Опредѣленіе двух—и трехвалентнаго желѣза въ магнитномъ желѣзнякѣ (Fe₃O₄).

Методъ: Въ растворѣ, заключающемъ соль закиси и окиси желѣза, количество первой опредѣляютъ непосредственно; затѣмъ новую порцію раствора возстановляютъ и опредѣляютъ въ ней общее содержаніе желѣза.

Разность обонхъ опредѣленій даетъ количество соли окисн. Этотъ пріемъ примѣняется въ данномъ случаѣ къ анализу растворимаго въ кислотахъ магнитнаго желѣзняка.

Производство опредѣленія. Руда разбивается (см. общую часть) въ ступкѣ Абиха, затѣмъ небольшими порціями растирается въ агатовой ступкѣ въ мелкозернистый порошокъ до тѣхъ поръ, пока нельзя уже замѣтить зеренъ съ металлическимъ блескомъ. Отъ степени измельченія минерала зависитъ полнота его растворенія въ кислотахъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и результатъ анализа. Порошокъ готовится въ количествѣ 1½—2 гр. и хранится хорошо закрытымъ въ эксиккаторѣ.

Около 0,3 гр. порошка отсыпаютъ изъ тонкостѣнной трубочки для взвѣшиванія въ круглодонную колбу іенскаго стекла емкостью въ 200 куб. сант. и приливаютъ приблизительно 50 куб. сант. 10⁰/₀-ной соляной кислоты.

Для вытѣсненія воздуха въ колбу бросаютъ нѣсколько кристалловъ соды; колбу закрываютъ бунзеновскимъ клапаномъ, укрѣпляютъ косо на штативѣ и кипятятъ до тѣхъ поръ, пока все растворится или пока останется лишь небольшое количество безцвѣтныхъ частицъ (гангартъ). Содержимое

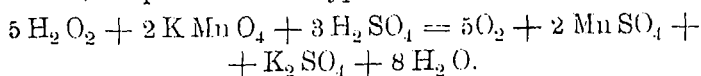
колбы охлаждають, прибавляют сѣрниокислаго марганца, фосфорной и сѣрной кислоты (сравни. № 16) и титруютъ.

Для опредѣленія общаго содержанія желѣза растворяють около 0,2 гр. порошка въ 50 куб. сант. 10⁰/₁₀-ной соляной кислоты и поступаютъ, какъ указано въ упражненіи 16.

Отвѣтъ: $\frac{0}{10}$ Fe^{II} и $\frac{0}{10}$ Fe^{III}.

18. Титрованіе раствора перекиси водорода.

Реакція протекаетъ по уравненію:



10 куб. сант. употребляемой въ качествѣ реактива перекиси водорода разбавляютъ водою до 100 куб. сант.; 10 куб. сант. этого раствора смѣшиваютъ въ эрменейеровской колбѣ (300 куб. сант.) съ 100 куб. сант. воды и 10 куб. сант. сѣрной кислоты (1:1) и титруютъ.

Отвѣтъ: $\frac{0}{10}$ содержаніе перекиси водорода въ данномъ растворѣ¹⁾.

19. Косвенное опредѣленіе винограднаго сахара манганометрическимъ путемъ.

Принципъ: Виноградный сахаръ возстановляетъ, какъ многіе сахаристыя и другія органическія вещества, такъ наз. жидкость Fehling'a, представляющую щелочной растворъ окиси мѣди въ присутствіи солей винной кислоты, при чемъ образуется красная закись мѣди. Количество ея при соблюденіи опредѣленныхъ условій концентраціи находится въ опредѣленномъ и точно установленномъ эмпирически отношеніи къ количеству находящагося въ растворѣ сахара, которое поэтому можно количественно опредѣлить, взвѣсивъ осажденную сахаромъ закись мѣди. Удобнѣе и быстрѣе опредѣляется количество закиси мѣди, а слѣдовательно и количество сахара, объемнымъ путемъ. Закись мѣди вступаетъ

1) Плотность раствора принимается равной плотности воды.

въ реакцію съ солями окиси желѣза по слѣдующему уравненію:



Образующаяся при этой реакціи соль закиси желѣза можетъ быть опредѣлена манганометрически. Какъ видно изъ уравненія, одинъ атомъ желѣза отвѣчаетъ одному атому мѣди.

Въ нижеслѣдующей табличкѣ, представляющей извлеченіе изъ большой таблицы Allihn'a, подѣ количествами закиси мѣди помѣщены соотвѣтствующія имъ количества винограднаго сахара. Эти данныя вѣрны и имѣютъ значеніе при условіи, что анализу былъ подвергнутъ приблизительно однопроцентный растворъ сахара.

Количества сахара, отвѣчающія долямъ сантиграмма закиси мѣди вычисляются посредствомъ интерполяціи.

мгр. Cu:	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230
мгр. винограднаго сахара.	71,3	76,5	81,7	86,9	92,1	97,3	102,6	107,9	113,2	118,5

Этотъ анализъ служитъ примѣромъ косвеннаго титрованія: посредствомъ титрованія опредѣляютъ количество закиси желѣза, по которому вычисляютъ количество закиси мѣди и затѣмъ уже сахара. При прямомъ титровальномъ методѣ реакція протекаетъ непосредственно между анализируемымъ веществомъ и титровальнымъ растворомъ.

Производство опредѣленія: Жидкость Fehling'a готовится слѣдующимъ образомъ: 50 гр. мѣднаго купороса ¹⁾ перекристаллизовываютъ одинъ разъ изъ воды, затѣмъ высушиваютъ на воздухѣ между листами фильтровальной бумаги. 17,3 гр. такой воздушносухой соли растворяютъ въ водѣ и разбавляютъ растворъ водой до 250 куб. сант. (Растворъ А); затѣмъ готовится растворъ 86,5 гр. серпиковой соли и 25 гр. чистаго ѣдкаго натра также въ объемѣ 250 куб. сант. (Растворъ В). Жидкость Fehling'a получается смѣшеніемъ одинаковыхъ объемовъ растворовъ А и В незадолго до опыта, такъ какъ она сравнительно быстро измѣняется.

¹⁾ Слѣдуетъ сначала справиться относительно растворимости этой соли (напр. въ Chemiker-Kalender).

70 куб. сант. фелинговой жидкости вливаютъ въ стаканъ іенскаго стекла (300 куб. сант.), закрываютъ его часовымъ стекломъ съ отверстіемъ, куда вставляется воронка и нагрѣваютъ до кипѣнія. Къ кипящему раствору прибавляютъ пипеткой 10 куб. сант. (изъ приготовленныхъ 100 куб. сант.) раствора сахара¹⁾ и тотчасъ же прерываютъ нагрѣваніе.

Образовавшейся закиси мѣди даютъ короткое время отстояться и декантируютъ находящуюся надъ ней жидкость черезъ количественный фильтръ 9 сант. въ діаметрѣ при помощи воронки съ удлиненной трубкой и съ зажимомъ.

Оставшуюся въ стаканѣ закись мѣди обливаютъ 50 куб. сант. воды, кипятятъ нѣсколько минутъ, переносятъ на фильтръ и промываютъ²⁾. Пока идетъ промываніе, готовятъ растворъ соли окиси желѣза, растворяя 10 гр. желѣзныхъ квасцовъ въ 100 куб. сант. 10⁰/₀-ной сѣрной кислоты. Чтобы быть увѣреннымъ, что растворъ не заключаетъ закисныхъ формъ, къ нему прибавляютъ по каплямъ ¹/₁₀-раствора перманганата, пока все не окрасится въ слабо-розовый цвѣтъ. 25 куб. сант. такого раствора нагрѣваютъ до 40—50° и обливаютъ имъ закись мѣди на фильтрѣ, смачивая все его части; закись мѣди при этомъ быстро переходитъ въ растворъ. Его собираютъ въ эрленмейеровскую колбу емкостью въ 200 куб. сант., промываютъ фильтръ горячей водой и тотчасъ-же титруютъ образовавшуюся въ растворѣ соль закиси желѣза, прибавивъ предварительно 10 куб. сант. 33⁰/₀ раствора фосфорной кислоты.

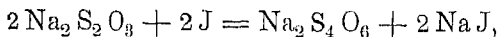
Отвѣтъ: Количество винограднаго сахара въ 25 куб. сант.

1) Растворъ приблизительно 1%. Если концентрація раствора сахара неизвестна, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ: титруютъ извѣстный растворъ, опредѣляютъ такимъ образомъ, конечно, приблизительно, содержаніе сахара и намѣняютъ концентрацію такъ, чтобы получился приблизительно 1% растворъ.

2) Если мелкозернистый осадокъ будетъ проходить черезъ фильтръ, то нужно фильтратъ профильтровать еще разъ черезъ тотъ же фильтръ; прежде чѣмъ пероливать фильтръ въ воронку, слѣдуетъ подъ нее поставить новый стаканъ, такъ какъ прохожденіе закиси мѣди черезъ фильтръ можетъ продолжаться.

Іодометрія.

Іодометрія основана на реакції между свободнымъ іодомъ и сѣрноватистонатріевою солюю, при чемъ, согласно уравненію,



образуются іодистый и тетратионовокислый натрій. Окраска разведеннаго раствора іода настолько слаба, что не позволяет опредѣлить конецъ реакції безъ помощи индикатора; таковымъ въ іодометрії является растворъ крахмала. Даже въ самыхъ разбавленныхъ растворахъ іода въ присутствіи солей іодистоводородной кислоты, крахмалъ даетъ настолько интенсивное голубое окрашивание, что его можно считать наиболѣе чувствительнымъ изъ всѣхъ примѣняющихся въ титровальномъ анализѣ индикаторовъ.

Въ іодометрії пользуются почти всегда $\frac{1}{10}$ -растворами. Децинормальный растворъ іода (растворъ іода въ растворѣ іодистаго калия) заключаетъ $\frac{[\text{I}]}{10} = 12,692$ гр. іода, а $\frac{1}{10}$ -растворъ сѣрноватистонатріевої соли $\frac{[\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + 5 \text{H}_2 \text{O}]}{10} = 24,822$ гр. $[\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + 5 \text{H}_2 \text{O}]$ въ одномъ литрѣ.

Іодометрія, какъ и манганометрія, находитъ примѣненіе въ самыхъ разнообразныхъ случаяхъ. Всѣ вещества, окисляющія іодистый водородъ въ іодъ или восстанавлиющія его до іодистаго водорода, можно анализировать при помощи іодометрії.

Чтобы дать представленіе объ области примѣненія іодометрическихъ методовъ ниже приводится цѣлый рядъ примѣровъ обоихъ вышеуказанныхъ случаевъ.

Іодометрически можно опредѣлять: свободные галоиды, соли бромистоводородной, іодистоводородной, хлорноватистой, хлорноватой, хромовой кислоты, перманганаты, перекиси и многіе другіе высшіе окислы, озонъ, соли окиси железа (методъ Mohr'a), соли окиси мѣди, сѣрководородъ, сѣрнистую кислоту, трехокись мышьяка, трехокись сурьмы, соли закиси олова, формальдегидъ и т. д.

Установка исходныхъ растворовъ можетъ быть.

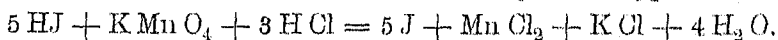
сдѣлана такимъ, напр., образомъ: титръ раствора іода можно опредѣлить при помощи чистой трехокси мышьяка, какъ исходнаго вещества для установки титра, или же приготовить сначала соотвѣтствующій растворъ сѣрноватистокислорога натрія.

Въ качествѣ исходныхъ веществъ для установки растворовъ нужно употреблять чистыя вещества, при помощи которыхъ можно получить растворъ іода опредѣленнаго содержания, обыкновенно путемъ окисленія части іодистаго водорода, взятаго въ избытокѣ. Для этой цѣли кромѣ очищеннаго возогнаннаго іода, пользуются еще іодноватокислымъ калиемъ, двухромовокислымъ калиемъ и марганцовокислымъ калиемъ.

Приготовленнымъ нами раньше $\frac{1}{10}$ -растворомъ $K Mn O_4$ можно воспользоваться въ данномъ случаѣ для установки $\frac{1}{10}$ -раствора $Na_2 S_2 O_3$. Реакція между перманганатомъ калия и сѣрноватистокислымъ натріемъ служитъ связующимъ звеномъ между манганометрическимъ и іодометрическимъ методами. Манганометрія въ свою очередь параллельно связана, какъ извѣстно, съ ацидиметріей и алкалиметріей. Такимъ образомъ углекислый натрій является исходнымъ веществомъ для всѣхъ до сихъ поръ изученныхъ методовъ объемнаго анализа.

20. Приготовление $\frac{1}{10}$ -раствора сѣрноватокислорога натрія.

Какъ и въ предыдущихъ случаяхъ готовится сначала нѣсколько болѣе концентрированный, чѣмъ $\frac{1}{10}$, растворъ сѣрноватистокислорога натрія; опредѣляется титръ послѣдняго и затѣмъ растворъ разбавляется до дециormalнаго. Титрованіе производится съ помощью раствора іода опредѣленнаго титра. Такой растворъ получается при дѣйствіи $\frac{1}{10}$ - $K Mn O_4$ на избытокъ іодистаго водорода по уравненію:



50 гр. сѣрноватистонатріевой соли перекристаллизовываютъ одинъ разъ изъ горячей воды, насыпаютъ тонкимъ слоемъ между листами фильтровальной бумаги и высушиваютъ на воздухѣ въ теченіе 24 часовъ. 31 гр. такой воздушной соли растворяютъ въ 1200 куб. сант. (на литръ,

такимъ образомъ, прійдется около 26 гр.; для $\frac{1}{10}$ -раствора нужно 24,822 гр.). Предъ употребленіемъ полученный растворъ оставляютъ стоять по меньшей мѣрѣ 48 часовъ.

Титръ раствора сѣрноватистонатріевой соли въ теченіе первыхъ дней нѣсколько мѣняется подъ влияніемъ заключающейся въ немъ угольной кислоты, дѣйствующей на тиосульфатъ, а затѣмъ онъ становится устойчивымъ.

Растворъ крахмала, употребляемый въ качествѣ индикатора, готовится раствореніемъ 1 гр. продажнаго „растворимаго крахмала“ въ 200 куб. сант. воды. Чтобы такой растворъ не бродилъ, его стерилизуютъ, прибавляя 0,1 гр. сулемы.

Если подъ руками нѣтъ растворимаго крахмала, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 3 гр. обыкновеннаго крахмала растираютъ по возможности тщательнѣе съ холодной водой въ однородную кашицу, выливаютъ ее въ $\frac{1}{2}$ литра кипящей воды, кипятятъ нѣсколько минутъ и давъ раствору охладиться, фильтруютъ черезъ слоенный фильтръ.

Полученный растворъ лучше сохраняется, если къ нему прибавить небольшое количество раствора хлористаго цинка.

Слѣды іода должны окрашивать его въ чисто голубой цвѣтъ.

Для каждаго титрованія обыкновенно употребляютъ около 1 куб. сант. такого раствора.

Для анализа выше приготовленнаго раствора сѣрноватистокислаго натрія растворяютъ около 2 гр. чистаго іодистаго калия въ 50 куб. сант. воды (эрленмейеровская колба въ 300 куб. сант.) и прибавляютъ къ нему 10 куб. сант. 10%-ной соляной кислоты. Если при этомъ выдѣляется іодъ (испытать небольшое количество растворомъ крахмала), то взятый іодистый калий не пригоденъ. Къ полученному раствору прибавляютъ затѣмъ 25 куб. сант. $\frac{1}{10}$ -раствора $KMnO_4$, при чемъ выдѣляется эквивалентное количество іода, и титруютъ буроокрашенную жидкость растворомъ сѣрноватистокислаго натрія до тѣхъ поръ, пока бурый цвѣтъ не перейдетъ въ свѣтложелтый; затѣмъ прибавляютъ растворъ крахмала и продолжаютъ титрованіе до исчезновенія голубого оттѣнка.

Изъ полученныхъ результатовъ вычисляютъ коэффициентъ раствора сѣрноватистокислаго натрія и сообразно съ нимъ прибавляютъ растворъ въ колбѣ Wislicenus'a до децинормальнаго.

21. Приготовление $\frac{1}{10}$ -раствора іода и раствора іодистаго калия.

Въ колбѣ Wislicenus'a емкостью въ 1100 куб. сант. растворяютъ 20 гр. чистаго іодистаго калия въ небольшомъ количествѣ воды и прибавляютъ туда 14,3 гр. (т. е. на литръ 13 гр. вмѣсто 12,692 гр., необходимыхъ для получения $\frac{1}{10}$ -раствора) продажнаго возогнаннаго іода (отвѣшивать на роговыхъ вѣсахъ). Когда іодъ растворится, колбу дополняютъ водой до мѣтки 1100 и титруютъ полученный растворъ $\frac{1}{10}$ -растворомъ сѣрноватистокислаго натрія. Крахмалъ и въ данномъ случаѣ прибавляется только послѣ того, какъ бурный цвѣтъ іода почти исчезнетъ.

На основаніи результатовъ титрованія опредѣляютъ количество воды, которое нужно прибавить, чтобы сдѣлать данный растворъ іода децинормальнымъ; затѣмъ съ помощью пипетки отбираютъ изъ колбы столько жидкости, чтобы оставшійся объемъ равнялся точно 1 литру и прибавляютъ вычисленное количество воды.

Этотъ приемъ, нѣсколько отличающійся отъ предыдущихъ, объясняетъ назначеніе на измѣрительной колбѣ Wislicenus'a мѣтки 1100 куб. сант.

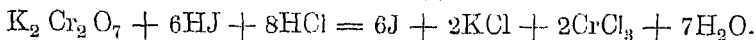
Этимъ способомъ можно пользоваться только въ томъ случаѣ, когда имѣющихся въ распоряженіи 100 куб. сант. достаточно для точнаго опредѣленія титра испытуемаго раствора, и поэтому для перваго ориентировочнаго титрованія берутъ только 15 куб. сант., при этомъ остается еще достаточно раствора для трехъ точныхъ титрованій, для которыхъ употребляютъ по 25 куб. сант.

Іодометрическое опредѣленіе веществъ обладающихъ окислительными свойствами производится слѣдующимъ образомъ: готовится приблизительно $\frac{1}{10}$ -нормальный растворъ іодистаго калия и къ избытку такого раствора прибавляется окисляющее вещество; выдѣляющійся при этомъ іодъ титруется растворомъ сѣрноватистокислаго натрія. Въ

послѣдующихъ упражненіяхъ подѣ словами „растворъ іодистаго калия“ имѣется въ виду именно этотъ приблизительно $\frac{1}{10}$ растворъ.

22. Титрованіе раствора двухромовокислаго калия.

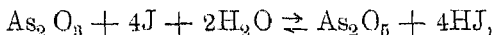
20 куб. сант. раствора двухромовокислаго калия смѣшиваютъ въ стеклянномъ стаканѣ (500 куб. сант.) приблизительно съ 50 куб. сант. раствора іодистаго калия, 50 куб. сант. разведенной соляной кислоты (ок. 10%), 200 куб. сант. воды, и выдѣляющійся по уравненію



іодъ титруютъ $\frac{1}{10}$ -растворомъ сѣрноватистокислаго натрия. Растворъ въ данномъ случаѣ разбавляется такъ сильно для того, чтобы легче замѣтить переходъ голубого оттѣнка въ свѣтлозеленый, — цвѣтъ растворовъ трехвалентнаго хрома. Отвѣтъ: $K_2Cr_2O_7$ въ 25 куб. сант.

23. Титрованіе раствора мышьяковистаго ангидрида.

Мышьяковистый ангидридъ окисляется іодомъ въ мышьяковую кислоту. Обратимая реакція, выражаемая схемой:



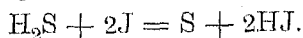
въ кислотѣ растворѣ не доходитъ до конца, если же образующуюся іодистоводородную кислоту вывести изъ сферы реакціи дѣйствіемъ щелочи, то реакція протекаетъ практически количественно слѣва направо. Для удаленія іодистоводородной кислоты нельзя примѣнять въ данномъ случаѣ гидраты окисей щелочныхъ металловъ или ихъ углекислыя соли, такъ какъ они сами вступаютъ въ реакцію съ іодомъ; поэтому при іодометрическомъ опредѣленіи мышьяковистой кислоты всегда примѣняютъ растворъ бикарбоната.

Къ 20 куб. сант. мышьяковаго раствора прибавляется одна капля фенолфталеина, затѣмъ ѣдкій натръ до слабо щелочной реакціи и послѣ этого соляная кислота до момента появленія кислой реакціи. Къ полученной кислой жидкости прибавляютъ 50 куб. сант. 5% раствора бикарбоната натрия, черезъ который предварительно пропущена угольная кислота и титруютъ $\frac{1}{10}$ -растворомъ іода въ присутствіи

крахмала до слабо-замѣтнаго голубого оттѣнка. Отвѣтъ: As_2O_3 въ 25 куб. сант.

24. Титрованіе сѣроводорода.

25 куб. сант. сѣроводородной воды смѣшиваютъ съ 25 куб. сант. раствора бикарбоната натрія и смѣсь разбавляютъ водой до 100 куб. сант. 20 куб. сант. такого раствора сильно разбавляютъ водой и титруютъ растворомъ іода; при этомъ протекаетъ слѣд. реакція:



Наполненіе пипетки сѣроводородной водой производится посредствомъ приспособленія, указаннаго на рис. 26; приборъ этотъ, какъ видно, устраняетъ необходимость всасывать; наоборотъ, нужно вдвухъ вдувать воздухъ въ боковую трубку.

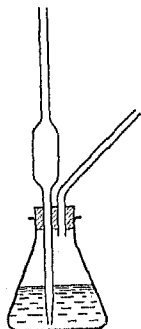


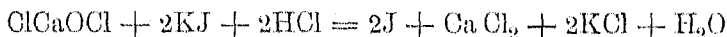
Рис. 26.

Приборъ для наполненія пипетки сѣроводородной водой.

Отвѣтъ: % H_2S (Плотность сѣроводородной воды принимается равной единицѣ).

25. Опредѣленіе активнаго хлора въ бѣлизной извести.

3,55 гр. бѣлизной извести быстро отвѣшиваютъ на роговыхъ вѣсахъ, растираютъ затѣмъ въ ступкѣ съ небольшимъ количествомъ воды въ однородную нѣжную кашицу и смываютъ въ измѣрительную колбу въ 250 куб. сант. Колба дополняется водой до мѣтки и содержимое ея тщательно взбалтывается. 25 куб. сант. этого мутнаго раствора вливаютъ затѣмъ въ 100 куб. сант. раствора іодистаго калия, подкисляютъ 10 куб. сант. крѣпкой соляной кислоты и титруютъ выдѣлнвшійся по уравненію



іодъ. Каждому атому іода отвѣчаетъ атомъ активнаго хлора.

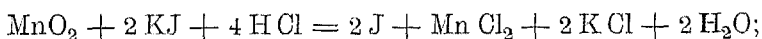
Результатъ выразить въ % активнаго хлора; онъ равенъ числу куб. сант. $\frac{1}{10}$ раствора сѣриоватистокислаго натрія, истраченному при титрованіи. Путемъ надлежащаго выбора навѣски вычисленіе многихъ объемныхъ опре-

дѣлений можетъ быть упрощено подобнымъ же образомъ, чѣмъ и пользуются часто при техническихъ анализахъ.

26. Анализъ перекиси марганца по Bunsen'у.

Методъ: многіе окислы высшихъ степеней окисленія, напр. перекись марганца, перекись свинца, сурикъ, хромовая, селеновая, теллуровая, молибденовая кислоты и др., выдѣляющія хлоръ изъ хлористаго водорода, можно анализировать при помощи іодометрическаго метода. Ихъ кипятятъ съ избыткомъ соляной кислоты и весь выдѣляющійся хлоръ пропускаютъ въ растворъ іодистаго калия и титруютъ вытѣсняемый при этомъ іодъ.

Перекись марганца, напр., разлагается по слѣдующему уравненію:



2 атома іода отвѣчаютъ такимъ образомъ одному атому „активнаго кислорода“.

Для практическаго осуществленія этого принципа Bunsen предложилъ чрезвычайно цѣлесообразный и простой приборъ (см. рис. 27; выдается ассистентомъ). Онъ состоитъ изъ колбочки емкостью въ 75 куб. сант., къ горлышку которой при помощи куска каучуковой трубки герметически присоединена стеклянная трубочка съ шарикомъ. По этой трубочкѣ проходитъ выдѣляющійся газъ. Приёмникомъ служитъ реторта съ шарикомъ на горлѣ, наполненная растворомъ іодистаго калия.

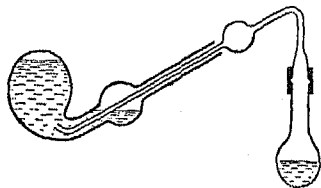


Рис. 27.
Приборъ Бунзена для анализа перекиси марганца.

Нагрѣваніе вещества съ соляной кислотой производится въ колбочкѣ.

Производство опредѣленія: изъ трубочки для взвѣшиванія отсыпаютъ въ сухую колбочку около 0,1 гр. мелкоизмельченной перекиси марганца и обливаютъ ее 25 куб. сант. 20% соляной кислоты.

Колбочка тотчасъ же соединяется каучуковой трубкой

съ газоотводной трубкой, а конецъ послѣдней вставляется въ опрокинутую (какъ показано на рисункѣ) реторту, широкая часть которой предварительно совершенно заполнена растворомъ іодистаго калия. Реторта укрѣпляется на штативѣ такимъ образомъ, чтобы ее можно было легко вращать. Затѣмъ содержимое колбы начинаютъ очень осторожно нагревать, при чемъ хлоръ перегоняется въ приемникъ. Вытѣсняемый хлоромъ изъ колбочки воздухъ отъ времени до времени удаляютъ изъ реторты, быстро ее поворачивая.

По мѣрѣ уменьшенія выдѣленія хлора нагреваніе усиливаютъ и къ концу начинаютъ содержимое колбочки медленно кипятить.

Когда весь воздухъ изъ колбочки и трубочки вытѣсненъ, конденсація паровъ воды въ приемникѣ сопровождается характернымъ трескомъ.

Какъ только жидкость изъ колбочки выпарится приблизительно до $\frac{1}{3}$, перегонку прекращаютъ, для чего сначала разобщаютъ колбочку и трубку, а затѣмъ удаляютъ горѣлку. Пламя горѣлки во все время перегонки нужно тщательно защищать отъ движеній воздуха, въ противномъ случаѣ содержимое приемника можетъ перейти въ колбочку.

Затѣмъ реторту охлаждаютъ, выливаютъ содержимое въ стаканъ (750 куб. сант.), прополаскиваютъ водой ее и трубку, по которой проходилъ хлоръ и выливаютъ воду въ тотъ же стаканъ.

Если на стѣнкахъ реторты осаждается іодъ, то вмѣсто воды, въ которой онъ трудно растворяется, для промыванія употребляютъ растворъ іодистаго калия. Полученную бурюю жидкость титруютъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли.

Отвѣтъ: $\frac{1}{10}$ Mn O₂ въ перекиси марганца.

Методы осажденія.

Подъ методами осажденія понимаютъ рядъ такихъ приемовъ объемнаго анализа, сходство которыхъ заключается лишь въ томъ, что реакція между анализируемымъ веществомъ и растворомъ опредѣленнаго титра сопровождается образованіемъ осадка.

Существеннаго отличія между разсматриваемыми методами и предыдущими нѣтъ. Такъ напр., приводимый ниже примѣръ анализа путемъ осажденія, а именно титрованіе мѣди, представляетъ въ то же время примѣръ іодометрическаго опредѣленія.

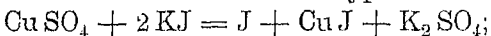
Конѣцъ нѣкоторыхъ титрованій, сопровождающихся образованіемъ осадковъ, какъ и въ предыдущихъ случаяхъ узнается по измѣненію окраски.

Въ другихъ случаяхъ признакомъ конца реакціи служитъ появленіе или прекращеніе образованія осадка.

Иногда, по тѣмъ или другимъ причинамъ, нельзя произвести пробы на присутствіе опредѣленнаго вещества во всей массѣ титруемой жидкости; тогда каплю жидкости переносятъ на часовое стекло, фильтровальную бумагу, фарфоровую пластинку и пробуютъ подходящимъ реактивомъ.

27. Іодометрическое опредѣленіе мѣди въ растворѣ мѣднаго купороса.

Нейтральный или слегка подкисленный сѣрной кислотой растворъ соли окиси мѣди реагируетъ съ избыткомъ раствора одистаго калия количественно по уравненію



при этомъ выпадаетъ бѣлый нерастворимый осадокъ іодистой мѣди.

25 куб. сант. раствора сѣрнокислой мѣди вливаютъ въ склянку съ притертой пробкой, заключающую 10 куб. сант. 10% раствора іодистаго калия. Склянку закрываютъ пробкой и нѣсколько минутъ сильно взбалтываютъ; титруютъ выдѣлвшийся іодъ въ томъ-же сосудѣ растворомъ сѣрноватистокислаго натрія.

Отвѣтъ: Cu въ 25 куб. сант.

Методъ опредѣленія серебра по Gay-Lussac'у.

При прибавленіи по каплямъ къ раствору азотнокислаго серебра соляной кислоты или раствора какой нибудь хлористой соли образуется осадокъ хлористаго серебра, который при взбалтываніи быстро собирается въ комки и осѣдаетъ. Если къ прозрачной, находящейся надъ осадкомъ,

жидкости прибавить еще растворъ хлорида, то она вновь мутится отъ образования хлористаго серебра. Реакція прекратится только тогда, когда все серебро будетъ находиться въ осадкѣ. Если точно замѣтитъ моментъ прекращения образования осадка и кромѣ того пользоваться растворомъ хлорида опредѣленнаго титра, то можно опредѣлить содержаніе серебра въ данномъ растворѣ и, конечно, наоборотъ, зная титръ раствора азотнокислаго серебра, точно опредѣлить количество хлорида.

Этотъ классическій методъ, предложенный Gay-Lussac'омъ, особенно употребителенъ въ лабораторіяхъ монетныхъ дворовъ и т. д. для испытанія серебряныхъ сплавовъ, гдѣ примѣняются преимущественно эмпирическіе растворы хлоридовъ такой концентраціи, чтобы литръ отвѣчалъ опредѣленному вѣсу серебра, напр., 5 или 0,5 гр.

Мы будемъ пользоваться $\frac{1}{10}$ растворами. Для титрованія готовятъ $\frac{1}{10}$ растворъ хлористаго натрія, для чего растворяютъ въ соответствующемъ количествѣ воды очищенную, какъ описано ниже, поваренную соль.

Титрованіе нейтральныхъ растворовъ серебра и галлоидовъ удобнѣе вести въ присутствіи раствора хромовокислаго калия, служащаго индикаторомъ (Методъ Mohr'a).

Незначительный избытокъ серебра легко замѣтитъ по образованію интенсивно краснаго хромовокислаго серебра.

28. Приготовленіе $\frac{1}{10}$ раствора хлористаго натрія.

Около 40 гр. чистаго хлористаго натрія растворяютъ въ возможно меньшемъ количествѣ воды, фильтруютъ растворъ въ стаканъ іенскаго стекла (300 куб. сант.) и, охлаждая его льдомъ¹⁾, пропускаютъ хлористый водородъ до насыщенія. Хлористый водородъ добываютъ въ склянкѣ для отсасыванія, прибавляя по каплямъ концентрированную серную кислоту къ дымящей соляной; образующіеся газъ про-

¹⁾ Къ мелко раздробленному льду или къ смѣси его съ солью, прибавляютъ такое количество воды, чтобы масса была подвижной, иначе вокругъ охлаждаемаго предмета по мѣрѣ таянія льда образуются пустоты, препятствующія хорошему охлажденію.

водится въ жидкость при помощи опрокинутой и опущенной широкимъ концомъ въ растворъ воронки.

Осаждающійся при этомъ хлористый натріи совершенно освобождается отъ главной своей примѣси, хлористаго магнія, осадокъ отсасывается на фильтровальной пластинкѣ и промывается сначала дымящей соляной кислотой ($D = 1,19$), а затѣмъ небольшимъ количествомъ воды.

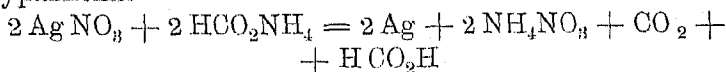
Промытую соль растворяютъ еще разъ въ небольшомъ количествѣ воды въ платиновой чашкѣ, выпариваютъ растворъ на водяной банѣ до $\frac{1}{3}$ и получаютъ, такимъ образомъ, кристаллы безъ включенной въ нихъ соляной кислоты; ихъ отсасываютъ вновь или отцентрифуговываютъ, если есть подъ руками центрофуга, промываютъ водой и затѣмъ прогрѣваютъ въ платиновой чашкѣ сначала на водяной банѣ, а потомъ на голомъ огнѣ, при этомъ чашку накрываютъ часовымъ стекломъ и нагреваютъ такъ, чтобы платина слегка накалилась, до тѣхъ поръ, пока прекратится потрескиваніе кристалловъ.

5,846 гр. ($= \frac{1}{10}$ мол.) такой соли отвѣшиваютъ точно въ стеклянномъ стаканчикѣ и, растворивъ это количество въ 1000 куб. сант., получаютъ $\frac{1}{10}$ растворъ NaCl.

29. Полученіе чистаго серебра и повѣрка $\frac{1}{10}$ раствора хлористаго натрія.

25 гр. самаго чистаго азотнокислаго серебра (растворяющагося въ водѣ безъ всякой мути) растворяютъ въ 200 куб. сант. воды въ стаканѣ іенскаго стекла (500 куб. сант.).

Жидкость нагреваютъ и обрабатываютъ растворомъ муравьинокислаго аммонія, полученнаго путемъ нейтрализаціи амміакомъ 12 гр. чистой 90% муравьиной кислоты ($D = 1,2$). Мелкозернистый бѣлый порошокъ осаждающагося по уравненію



серебра промывается сначала посредствомъ декаптанці горячей водой, а потомъ на фильтровальной пластинкѣ до полного исчезновенія реакціи на амміакъ (проба реактивомъ Nessler'a). Осадокъ высушивается затѣмъ въ водяной

сушилькѣ и подвергается слѣдующей операци: часть его всыпается въ углубленіе, сдѣланное въ пластинкѣ изъ самой чистой (полученной изъ мрамора) негашеной извести и прокаливается на паяльномъ пламени до сплавленія въ небольшія зерна (около $\frac{1}{2}$ гр.), которыя затѣмъ и охлаждаются въ слегка свѣтящемъ пламени паяльнаго рожка. Приставшую къ серебру окись кальція удаляютъ, обрабатывая его нѣсколько минутъ кипящей 2⁰/₀ азотной кислотой, затѣмъ споласкиваютъ горячей водой, переносятъ пинцетомъ въ тигелекъ и нагреваютъ короткое время въ алюминіевой печи до 300°.

Около 0,5 гр. полученнаго чистаго серебра¹⁾ точно отвѣшиваютъ и растворяютъ при нагреваніи на водяной банѣ (въ склянкѣ емкостью въ 200 куб. сант. съ притертой пробкой; въ склянку вставляется воронка) въ 10 куб. сант. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,2, не содержащей хлора. Когда все серебро перейдетъ въ растворъ, въ склянку вдвигаютъ воздухъ черезъ согнутую стеклянную трубку для удаленія образовавшихся при реакціи окисловъ азота, продолжаютъ вдвиганіе до тѣхъ поръ, пока прекратится образованіе этихъ газовъ, затѣмъ склянку охлаждають. Къ раствору прибавляютъ около 40 куб. сант. воды и такое количество $\frac{1}{10}$ раствора NaCl, чтобы оно было меньше необходимаго для полнаго осажденія серебра на 0,2 куб. сант. Послѣ этого склянку закрываютъ и сильно взбалтываютъ, пока осадокъ не соберется въ комки; пробку склянки пріоткрываютъ, смываютъ смачивающей ее растворъ въ склянку и къ просвѣтлѣвшей жидкости прибавляютъ каплю $\frac{1}{10}$ раствора NaCl. Если при этомъ образуется муть, то продолжаютъ прибавлять по каплямъ $\frac{1}{10}$ растворъ NaCl, пока муть ясно усиливается. Послѣ этого снова взбалтываютъ склянку, прибавляютъ еще каплю раствора NaCl, снова взбалтываютъ и повторяютъ это, пока капля раствора NaCl не будетъ давать никакой мути. Послѣдняя капля раствора при отчетѣ на бюреткѣ не принимается въ расчетъ. Такъ какъ хлористое серебро нѣсколько растворимо въ водѣ (около 2 млгр. въ литрѣ

¹⁾ Большую часть сохраняютъ для упражненія 31-го.

при 20°) и такъ какъ насыщенный растворъ AgCl даетъ муть съ растворомъ хлористаго металла,—сообразно требованіямъ закона дѣйствія массъ,— то израсходованное количество раствора поваренной соли будетъ нѣсколько больше, — на незначительную впрочемъ величину, — дѣйствительно необходимаго.

При повторномъ титрованіи сразу приливаютъ къ серебряному раствору близкій къ найденному, какъ выше описано, объемъ раствора поваренной соли.

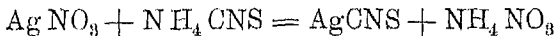
30. Титрованіе кислаго раствора азотносеребряной соли.

20 куб. сант. раствора титруются, какъ и въ предыдущемъ упражненіи, $\frac{1}{10}$ растворомъ NaCl.

Отвѣтъ: Ag въ 25 куб. сант.

Опредѣленіе серебра и галоидовъ по Volhard'y.

При методѣ Volhard'a въ качествѣ титровальныхъ жидкостей примѣняются $\frac{1}{10}$ растворы азотнокислаго серебра и роданистаго аммонія или калия, а индикаторомъ служитъ растворъ соли окиси желѣза. При смѣшеніи подкисленнаго азотной кислотой и заключающаго соль окиси желѣза раствора серебряной соли съ растворомъ солей роданистоводородной кислоты реакція протекаетъ сначала по уравненію



и сопровождается образованіемъ бѣлаго нерастворимаго осадка роданистаго серебра, но какъ только все серебро выдѣлилось, ничтожный избытокъ соли роданистоводородной кислоты вступаетъ въ реакцію съ солью окиси желѣза, при чемъ образуется роданистое желѣзо, незначительныя количества котораго окрашиваютъ безцвѣтный до тѣхъ поръ растворъ въ ясно замѣтный красный цвѣтъ.

Необходимый для этого метода $\frac{1}{10}$ растворъ азотнокислаго серебра готовится посредствомъ растворенія чистаго серебра въ азотной кислотѣ и по этому раствору устанавливается растворъ роданистаго аммонія. Титровать по способу Volhard'a удобнѣе въ фарфоровой чашкѣ, такъ какъ рѣзче замѣтешь цвѣтной переходъ.

Методъ Volhard'a служитъ для опредѣленія веществъ, образующихъ съ серебромъ въ растворѣ, подкисленномъ азотной кислотой, нерастворимые осадки, напр. галоидовъ и ціана.

Анализируемый растворъ смѣшивается съ избыткомъ $\frac{n}{10}$ раствора азотнокислаго серебра и неустойчившее въ реакцію серебро титруется $\frac{n}{10}$ роданистымъ аммоніемъ, а по разности опредѣляется количество галоида или ціана.

Методъ Volhard'a имѣетъ передъ методомъ Gay-Lussac'a преимущество быстроты, а возможность титровать въ кислыхъ растворахъ дѣлаетъ область его примѣненія болѣе широкой, чѣмъ метода Mohr'a.

31. Приготовление подкисленнаго азотной кислотой $\frac{n}{10}$ раствора азотнокислаго серебра.

Оставшееся отъ 29 упражненія серебро сплавляютъ на известковой пластинкѣ въ королекъ и очищаютъ отъ окиси кальція, какъ уже было описано.

Отвѣшиваютъ точно 10,788 гр. (т. е. $\frac{1}{10}$ мол.) сплавленнаго серебра, беря не сплавленное, но все же высушенное при 300° , только для послѣдняго уравненія вѣса.

Металлъ растворяютъ при нагрѣваніи въ измѣрительной (1000 куб. сант.) колбѣ въ возможно меньшемъ количествѣ азотной кислоты ($D = 1,2$), не содержащей хлора, совершенно вытѣсняютъ изъ колбы образовавшіеся окислы азота, взбалтывая жидкость и высасывая или продувая воздухъ (не въ жидкость!), и доливаютъ водой до 1000 куб. сант.

32. Приготовление $\frac{n}{10}$ раствора роданистаго аммонія.

9,0 гр. совершенно чистаго и сухого роданистаго аммонія растворяютъ въ измѣрительной колбѣ Wislicenus'a въ 1100 куб. сант. (такой растворъ въ литрѣ заключаетъ около 8,2 гр. $\frac{n}{10}$ — 7,611 гр.); 20 куб. сант. $\frac{n}{10}$ раствора $AgNO_3$ разбавляютъ въ фарфоровой чашкѣ (300 куб. сант.) приблизительно 100 куб. сант. воды, приливаютъ около 2 куб. сант. насыщеннаго на холоду раствора амміачныхъ желѣзныхъ квасцовъ и прокипяченной азотной кислоты до исчезновенія коричневой окраски квасцовъ и затѣмъ растворъ родани-

стаго аммонія до тѣхъ поръ, пока жидкость не приметъ красноватаго оттѣнка. При приливаніи роданистаго аммонія нужно непрерывно помѣшивать растворъ стеклянной палочкой.

На основаніи полученныхъ результатовъ вычисляютъ коэффициентъ раствора роданистаго аммонія и разбавляютъ его до децинормальнаго, отобравъ предварительно изъ колбы Wislicenus'a столько жидкости, чтобы осталось ровно 1000 куб. сант. Титръ полученнаго такимъ образомъ раствора провѣряется азотнокислымъ серебромъ.

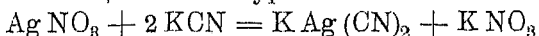
33. Титрованіе неизвѣстнаго раствора хлористаго натрія.

Къ 25 куб. сант. раствора прибавляютъ 40 куб. сант. $\frac{1}{10}$ азотнокислаго серебра и оттитровываютъ избытокъ его $\frac{1}{10}$ растворомъ роданистаго аммонія, при чемъ поступаютъ такъ-же, какъ въ предыдущемъ упражненіи.

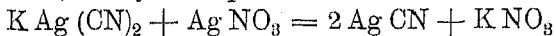
Отвѣтъ: Cl въ 25 куб. сант.

Опредѣленіе синильной кислоты въ ціанистомъ калиі по Liebig'y.

При прибавленіи раствора азотнокислаго серебра къ раствору ціанистаго калия сначала незамѣтно образованія осадка, такъ какъ, согласно уравненію



получается растворимая двойная соль серебра и калия, и только когда весь ціанистый калий войдетъ въ составъ комплексной соли, наступитъ реакція



и жидкость помутнѣетъ отъ образовавшагося ціанистаго серебра; такъ какъ моментъ образованія мути легко можетъ быть замѣченъ, то является возможность титровать вышеописаннымъ способомъ при помощи опредѣленнаго раствора азотнокислаго серебра растворимыя соли синильной кислоты.

Согласно первому уравненію одной молекулѣ азотнокислаго серебра отвѣчаютъ двѣ молекулы синильной кислоты или ціанистаго калия.

34. Анализъ ціанистаго калия.

Для этого опредѣленія готовится 500 куб. сант. нейтральнаго $\frac{1}{10}$ раствора азотнокислаго серебра посредст-

вомъ растворенія $\frac{16,989}{2} = 8,4945$ гр. въ 500 куб. сант., пере-

кристаллизованнаго изъ воды азотнокислаго серебра. Титръ полученнаго раствора ¹⁾ провѣряется по методу Volhard'a. Затѣмъ отвѣшиваютъ кусочекъ предназначеннаго для анализа цѣанистаго калия отъ 0,4 до 0,5 гр., растворяютъ его (прибавить немного жѣдкаго кали) въ 100 куб. сант. воды въ Эрленмейеровской колбѣ и титруютъ при непрерывномъ взбалтываніи $\frac{1}{10}$ растворомъ азотнокислаго серебра, пока въ жидкости не появится исчезающая муть. Этотъ моментъ легче опредѣлить, если помѣстить колбу на темную поверхность, напр., на черную блестящую бумагу. Чтобы получить результатъ, по возможности отвѣчающій среднему качеству цѣанистаго калия, слѣдуетъ анализъ сдѣлать много разъ съ различными пробами.

Отвѣтъ: $\%$ KCN въ цѣанистомъ калии. ²⁾

Опредѣленіе соли іодистоводородной кислоты въ присутствіи солей хлористоводородной или бромистоводородной кислоты по Thilo.

Если къ раствору, заключающему вышепоименованныя соли, прибавлять постепенно растворъ азотнокислаго серебра, то сначала выпадаетъ только іодистое серебро, и, когда весь іодъ вступитъ въ реакцію, начинается образованіе хлористаго или бромистаго серебра. Послѣднія два соединенія, съ другой стороны, при взаимодействіи съ растворомъ солей іодистоводородной кислоты переходятъ въ іодистое серебро; явленіе это объясняется меньшей растворимостью іодистаго серебра по сравненію съ другими галогидными соединеніями серебра.

Чувствительнымъ реактивомъ на присутствіе въ растворѣ соли іодистоводородной кислоты является растворъ хлористоводородной соли закиси палладія, которая даетъ съ нею черный осадокъ PdI₂; въ очень разведенныхъ растворахъ появляется коричневое окрашиваніе.

¹⁾ Растворъ будетъ еще нуженъ для уграженія 35.

²⁾ Полученный $\%$ можетъ оказаться больше 100, если цѣанистый калий загрязненъ цѣанистымъ натромъ.

Такимъ образомъ при помощи этого реактива можно точно опредѣлить моментъ, когда выдѣленіе іодистаго серебра закончилось и началось образованіе хлористаго или бромистаго, и, слѣдовательно, пользуясь опредѣленнымъ растворомъ азотнокислаго серебра, найти количество іодистоводородной соли. Если отдѣльнымъ титрованіемъ по методу Volhard'a или Mohr'a установить общее содержаніе галоидовъ, то является возможность простымъ вычитаніемъ найти количество второго галоида.

Растворъ палладія нельзя приливать прямо къ титруемой жидкости, такъ какъ образующійся іодистый палладій не исчезаетъ даже въ томъ случаѣ, когда весь іодъ выдѣлился изъ раствора въ видѣ іодистаго серебра.

Поэтому въ данномъ случаѣ прибѣгаютъ къ такъ называемому „методу полученія окрашеннаго пятна“ (Tüpfelprobe), заключающемуся въ томъ, что капли титруемой жидкости отъ времени до времени испытываются при титрованіи растворомъ хлористоводородной соли закиси палладія.

35. Титрованіе хлора и іода въ растворѣ хлористаго натрія и іодистаго калия.

Сумма галоидовъ опредѣляется по Volhard'у сначала въ 15 куб. сант., а затѣмъ въ 20 куб. сант. даннаго раствора, при чемъ для осажденія употребляется соответственно 30 и 40 куб. сант. $\frac{1}{10}$ раствора азотнокислаго серебра.

Опредѣленіе іода производится при помощи нейтральнаго $\frac{1}{10}$ раствора азотнокислаго серебра, приготовленнаго для упражненія 34, въ первый разъ въ 15 куб. сант., во второй въ 20 куб. сант. слѣдующимъ образомъ: указанное количество куб. сант. испытуемаго раствора вливаютъ въ банку съ притертой пробкой (100 куб. сант.); слабо подкисляютъ разведенной сѣрной кислотой, туда-же прибавляютъ ¹⁾ 10 куб. сант. насыщеннаго раствора хлористаго натрія, разбавляютъ водой до 50 куб. сант. и приливаютъ растворъ азотнокислаго серебра сначала небольшими количествами, а

¹⁾ Для того, чтобы іодистое серебро сбилось въ комки.

подъ конецъ по каплямъ. Слянку каждыи разъ закрываютъ и сильно взбалтываютъ.

Сначала выпадаетъ желтое іодистое серебро, черезъ нѣкоторое время начинаетъ выдѣляться бѣлый осадокъ, при взбалтываніи переходящій въ желтый. Отъ времени до времени при помощи узкой капиллярной трубочки берутъ изъ слянки каплю жидкости и переносятъ ее на чистую фильтровальную бумагу, обратная сторона которой ¹⁾ около этого мѣста смочена одной каплей хлористоводородной соли закиси палладія (1 : 100).

При этомъ граница соприкосновенія обонхъ растворовъ становится черной или слабо коричневой, пока въ растворѣ еще есть соль іодистоводородной кислоты. Когда прибавлено столько раствора серебра, что при испытаніи никакой окраски замѣтить нельзя, отфильтровываютъ около 1 куб. сант. жидкости черезъ очень маленькій фильтръ въ узкую пробирку и прибавляютъ каплю раствора палладія. Если жидкость при разматриваніи сверху вдоль пробирки окажется прозрачной (сравнивать съ растворомъ палладія той же концентраціи), то можно считать титрованіе законченнымъ; въ противномъ случаѣ титрованіе продолжаютъ и повторяютъ повѣрку вышеприведеннымъ способомъ.

Повторныя опредѣленія, когда количество нужнаго раствора серебра уже до нѣкоторой степени извѣстно, позволяютъ достигнуть большей точности.

Отвѣтъ: С и J въ 25 куб. сант.

¹⁾ Такимъ способомъ устраняется возможность ошибки, происходящей отъ того, что частички іодистаго серебра постепенно окрашиваются подъ вліяніемъ палладія. Пятна, образованныя каплей раствора на фильтровальной бумагѣ, содержатъ растворенное вещество только въ центрѣ, края же, вслѣдствіе абсорбирующихъ свойствъ бумаги, состоятъ почти исключительно изъ чистой воды, поэтому нужно располагать капли такъ, чтобы оба раствора дѣйствительно пришли въ соприкосновеніе.

III. Вѣсовой анализъ.

Общая часть.

Въ вѣсовомъ анализѣ опредѣляемое вещество взвѣшивается, какъ таковое, или переводится сначала въ удобное для взвѣшиванія соединеніе.

Нижеслѣдующіе примѣры даютъ представленіе о важнѣйшихъ, ведущихъ къ этой цѣли, методахъ, такъ напр.: для опредѣленія количества хлористаго натрія въ растворѣ чистой поваренной соли растворъ выпариваютъ и взвѣшиваютъ сухой остатокъ. Для опредѣленія содержащейся въ веществѣ воды его нагреваютъ при такой температурѣ, при которой вода улетучивается; количество воды опредѣляютъ или по потерѣ вещества въ вѣсѣ или собирая ее при помощи особыхъ поглотительныхъ приборовъ и взвѣшивая; золото осаждаютъ изъ раствора въ формѣ металла при помощи солей закиси желѣза, отфильтровываютъ и взвѣшиваютъ; мѣдь выдѣляютъ въ видѣ металлической мѣди на платиновомъ электродѣ изъ раствора электрическимъ токомъ; привѣсъ электрода даетъ ея количество.

Барій выдѣляется изъ раствора сѣрной кислотой въ формѣ сульфата и въ этомъ видѣ взвѣшивается.

Магній осаждается въ видѣ фосфорнокислой соли аммонія и магнія; осадокъ прокаливается, при чемъ онъ переходитъ въ пиррофосфорнокислый магній и взвѣшивается.

Осажденіе при посредствѣ реактивовъ (или электрическаго тока) является наиболѣе употребительнымъ средствомъ для количественнаго отдѣленія другъ отъ друга различныхъ веществъ. Часто для этой цѣли пользуются тѣми же реакціями, что и въ качественномъ анализѣ, но выбираютъ изъ нихъ не наиболѣе характерныя, а наиболѣе чувствительныя.

Чтобы осажденіе было по возможности полнымъ, оса-

ждающій реактивъ приливаютъ обыкновенно въ нѣкоторомъ избыткѣ или же вводятъ въ растворъ вещество, понижающее растворимость, напр., алкоголь.

Ошибки при анализѣ могутъ обуславливаться не только большей или меньшей растворимостью осаждаемаго вещества, но также посторонними примѣсями, часто увлекаемыми осадкомъ. Часто эти примѣси являются чисто механическими включеніями, вродѣ, напр., маточнаго раствора въ кристаллахъ; въ другихъ случаяхъ могутъ образоваться такъ наз. твердые растворы или наступить явленія адсорпціи, наконецъ, возможно образованіе химическихъ соединенийъ, какъ это имѣетъ мѣсто, напр., при осажденіи сѣрнокислаго барія въ присутствіи солей желѣза, при чемъ вмѣстѣ съ сѣрнокислымъ баріемъ выпадаютъ комплексы соединенія, содержащія желѣзо.

Въ силу сказаннаго пользоваться качественными реакціями для цѣлей количественнаго анализа можно только послѣ предварительнаго изученія источниковъ пріемовъ ихъ ошибокъ и выработки точныхъ способовъ ихъ устраненія.

Естественно, что при анализѣ необходимо неуклонно держаться выработанныхъ пріемовъ, въ противномъ случаѣ результаты будутъ плохими.

Общую часть слѣдуетъ прочесть нѣсколько разъ и предъ каждымъ анализомъ просматривать, чтобы не пропустить чего-либо, имѣющаго отношеніе къ предполагаемой работѣ.

Въ дальнѣйшемъ никакихъ общихъ указаній уже не будетъ.

За задачами, выдаваемыми обыкновенно въ видѣ раствора, нужно прійти къ ассистенту (если при описаніи анализа не сдѣлано особыхъ указаній) съ одной измѣрительной колбой въ 100 куб. сант. и двумя чистыми сухими бюретками съ воронками. Полученный растворъ разбавляется водой до 100 куб. сант.

Результаты обоихъ одновременно сдѣланныхъ анализовъ сообщаются ассистенту.

36. Опредѣленіе хлора и натрія въ нейтральномъ растворѣ хлористаго и сѣрноокислаго натрія.

Методъ: а) Cl опредѣляется въ видѣ AgCl послѣ осажденія азотнокислымъ серебромъ изъ слабо подкисленнаго азотной кислотой раствора и высушиванія при 130°.

б) Na—въ видѣ Na₂SO₄ послѣ выпариванія раствора съ H₂SO₄ и слабого прокаливанія.

Производство опредѣленія: а) Опредѣленіе хлора. 20 куб. сант. даннаго раствора разбавляются въ стаканѣ іенскаго стекла съ носикомъ (300 куб. сант.) приблизительно до 100 куб. сант.; къ раствору прибавляются 10 куб. сант. не содержащей хлора (провѣрить!) азотной кислоты; затѣмъ при непрерывномъ помѣшиваніи, избѣгая разбрызгиванія, медленно вдоль стеклянной палочки приливается 5⁰/₀-ый прозрачный растворъ азотнокислаго серебра до тѣхъ поръ, пока образующійся осадокъ перестанетъ увеличиваться. Слѣдуетъ избѣгать большого избытка азотнокислаго серебра, которое въ послѣдствіи трудно отмыть изъ сбившагося въ комья осадка хлористаго серебра.

Стаканъ съ осадкомъ хлористаго серебра обворачиваютъ въ нужныхъ случаяхъ бумагой для устраненія вреднаго дѣйствія очень яркаго дневнаго свѣта, нагрѣваютъ на водяной банѣ и отъ времени до времени помѣшиваютъ. Когда хлористое серебро осядетъ и жидкость сдѣлается прозрачной, прибавляютъ нѣсколько капель азотнокислаго серебра и, убѣдившись въ полномъ осажденіи, даютъ охладиться. Пока жидкость охлаждается, готовятъ тигель Goosch'a, высушиваютъ его при 130° и взвѣшиваютъ.

Затѣмъ, не трогая осадка, жидкость вдоль стеклянной палочки ¹⁾ декантируютъ въ тигель.

Для устраненія стеканія жидкости по внѣшней сторонѣ стакана носикъ его снаружи можно слегка покрыть жиромъ. Оставшееся въ стаканѣ хлористое серебро обливается 50 куб. сант. холодной воды, подкисленной нѣсколькими каплями

¹⁾ Стеклянную палочку можно прикрѣпить къ стакану резиновыми кольцами (см. рис. 7).

азотной кислоты, перемѣшивается, и, когда осадокъ вполне отстоится, жидкость декантируется вновь черезъ тигель Goosch'a. Эту послѣднюю операцію повторяютъ еще разъ, послѣ чего осадокъ переносятъ въ тигель слѣд. образомъ: его взбалтываютъ съ небольшимъ количествомъ слегка подкисленной азотной кислотой воды и сливаютъ вдоль палочки, которую держатъ теперь между среднимъ и указательнымъ пальцами лѣвой руки, тогда какъ остальные пальцы этой-же руки поддерживаютъ стаканъ; а при помощи шприца, находящагося въ правой рукѣ, смываютъ осадокъ въ тигель. Прилипшія къ стеклу частички хлористаго серебра снимаются каучуковой лопаточкой, предварительно прокипяченной въ ѣдкомъ натрѣ; при этомъ стаканъ нужно нѣсколько наклонить такъ, чтобы осадокъ приходилъ въ соприкосновеніе съ каучуковой лопаточкой подъ водой, иначе онъ прилипнетъ къ каучуку.

Хлористое серебро окончательно промываютъ въ тиглѣ, наполняя его каждый разъ на $\frac{1}{3}$ подкисленной водой; воду льютъ по стѣнкамъ тигля, и отсасываютъ настолько медленно, чтобы она стекала по каплямъ.

Промываніе ¹⁾ продолжается до тѣхъ поръ, пока 5 куб. сант. фильтрата при прибавленіи соляной кислоты будутъ оставаться совершенно прозрачными.

Послѣ этого осадокъ промываютъ одинъ разъ чистой водой, два раза нѣсколькими куб. сант. алкоголя и испаряющагося безъ остатка эфира и затѣмъ высушиваютъ въ алюминіевой печи при 130° до постояннаго вѣса, придерживаясь слѣдующаго способа: нагреваютъ тигель $\frac{1}{2}$ часа, ставятъ въ хлорокальціевый эксиккаторъ, переносятъ въ вѣсовую комнату, оставляютъ на одинъ часъ и взвѣшиваютъ; затѣмъ нагреваютъ еще разъ $\frac{1}{4}$ часа и черезъ часъ вновь взвѣшиваютъ; операцію эту повторяютъ до тѣхъ поръ, пока два послѣдовательныхъ вѣса будутъ отличаться не больше, чѣмъ на 0,2 мгл.

Хлористое серебро, полученное при параллельномъ

¹⁾ Къ концу промыванія фильтратъ можетъ слегка помутнѣть, благодаря тому, что нѣсколько растворимое въ чистой водѣ хлористое серебро начнетъ вновь выдѣляться.

предѣленіи, фильтруется послѣ окончанія перваго анализа черезъ тотъ же самый тигель (Gooch'a, при чемъ предыдущій осадокъ оставляется въ тиглѣ.

б) Опредѣленіе натрія.

25 куб. сант. раствора выпариваются на водяной банѣ ¹⁾ (фарфоровыя или-же обернутыя бумагой металлическія кольца!) до-суха въ прокаленномъ и взвѣшенномъ платиновомъ пальцевидномъ тиглѣ ²⁾.

Когда содержимое тигля совершенно высохнетъ, его снимаютъ съ водяной бани и взвѣшиваютъ по истеченіи 10 минутъ съ точностью до 1 сгр. для того, чтобы опредѣлить количество концентрированной сѣрной кислоты, необходимой для превращенія солей натрія въ сульфаты. Количество это вычисляется въ предположеніи, что весь взвѣшенный сухой остатокъ состоитъ изъ хлористаго натрія (почему?). Кислоту приливаютъ къ веществу по каплямъ изъ стеклянной трубки съ оттянутымъ концомъ; тигель при этомъ ставится почти горизонтально, чтобы устранить потерю вещества при выдѣленіи пузырьковъ хлористоводороднаго газа. Для того, чтобы точно отмѣрить нужное количество сѣрной кислоты, опредѣляютъ сначала вѣсъ двадцати ея капель, которыя вливаются при помощи той-же стеклянной трубочки въ тонкостѣнный стаканчикъ съ притертой пробкой, и по найденному вѣсу опредѣляютъ необходимое число капель.

При такомъ методѣ количество взятой сѣрной кислоты оказывается нѣсколько большимъ, чѣмъ нужно, такъ какъ содержимое тигля заключаетъ влагу, и такъ какъ оно частью уже состоитъ изъ сѣрнокислаго натрія.

Для удаленія избытка сѣрной кислоты пальцевидный тигель устанавливается почти въ горизонтальномъ положеніи на треугольничкѣ и нагревается малымъ, защищеннымъ отъ движенія воздуха при помощи конуса, пламенемъ бунзеновской горѣлки, которое направляется сперва на край

1) Если въ лабораторіи есть паровая баня, то ее слѣдуетъ предпочесть водяной.

2) Если нѣтъ пальцевиднаго тигля, можно воспользоваться обыкновеннымъ, но по возможности высокимъ.

тигля. Нагрѣваніе постепенно усиливается такимъ образомъ, чтобы сначала медленно выдѣлялся хлористый водородъ, затѣмъ спокойно выпаривалась сѣрная кислота и подъ конецъ, когда выдѣленіе сѣрной кислоты закончится, край тигля накалится. Продолжительность этой операціи — отъ одного до двухъ часовъ. Послѣ охлажденія въ тигель вносятъ одинъ кусочекъ величиной въ горошинку углекислаго аммонія, не дающаго остатка при нагрѣваніи, и вновь осторожно нагрѣваютъ; при этомъ образовавшійся раньше просѣрнокислый натрій переходитъ въ нейтральный сѣрнокислый и образуется летучій сѣрнокислый аммоніи. Тигель подъ конецъ нагрѣвается до темнокраснаго каленія, затѣмъ охлаждается, переносится въ эксккаторъ и по прошествіи полу-часа взвѣшивается.

Въ постоянствѣ вѣса убѣждаются послѣ вторичнаго прибавленія углекислаго аммонія и прокаливанія, какъ указано раньше.

Во всѣхъ количественныхъ вѣсовыхъ опредѣленіяхъ необходимо провѣрить постоянство вѣса, при-мѣняясь, конечно, къ условіямъ даннаго анализа. Въ даль-нѣйшемъ мы напоминать объ этомъ не будемъ.

Контроль: Послѣ взвѣшиванія сѣрнокислый натрій растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды; долженъ полу-читься прозрачный нейтральный растворъ, не дающій му-ти отъ прибавленія азотнокислаго серебра.

Отвѣтъ: Cl, Na въ 25 куб. сант.

37. Опредѣленіе мѣди и сѣрной кислоты въ растворѣ сѣрнокислой мѣди и сѣрнокислаго натрія.

Методъ: а) Cu въ видѣ Cu_2S ; въ слабо подкисленномъ соляной кислотой растворѣ осаждается сѣро-водородомъ CuS , которая затѣмъ въ токѣ водорода превращается при прокаливаніи въ Cu_2S .

б) SO_4 въ видѣ $BaSO_4$ послѣ осажденія хлори-стымъ баріемъ въ подкисленномъ соляной кис-лотой растворѣ и послѣ прокаливанія.

Производство опредѣленія: а) Опредѣленіе мѣди.

Къ 25 куб. сант. раствора въ стаканѣ іенскаго стекла (300 куб. сант.) прибавляется 10 куб. сант. соляной кислоты ($D = 1,12$) и около 150 куб. сант. воды.

Стаканъ покрывается часовымъ стекломъ, нагревается на водяной банѣ и въ горячую жидкость пропускается въ теченіе $\frac{1}{2}$ часа (нагреваніе на это время прекращаютъ) токъ сѣроводорода по два пузырька въ секунду. Токъ газа нужно установить раньше, чѣмъ сухая трубка погружена въ растворъ и прервать только послѣ того, какъ она будетъ вынута изъ него; этимъ устраняется возможность образованія осадка на внутренней сторонѣ трубки. Для промыванія при дальнѣйшей обработкѣ сѣрнистой мѣди употребляется горячая подкисленная одной каплей соляной кислоты, вода.

Образовавшійся съ внѣшней стороны трубки осадокъ счищаютъ въ стаканъ, даютъ осадку осѣсть и декантируютъ находящуюся надъ нимъ жидкость черезъ количественный фильтръ (9 сант. въ діам.), вставленный въ воронку съ загнутой въ петлю отводной трубкой. Осадокъ такимъ образомъ промывается три раза горячей подкисленной водой въ стаканѣ, а затѣмъ переносится на фильтръ и промывается чистой водой до исчезновенія реакціи на хлоръ ¹⁾.

Послѣ того, какъ жидкость совершенно стечетъ, влажный фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ переносятъ во взвѣшенный тигель Rose и высушиваютъ, при чемъ осторожно усиливаютъ пламя бунзеновской горѣлки, а затѣмъ фильтръ сжигаютъ.

Чтобы предупредить разбрасываніе осадка, края фильтра заворачиваютъ внутрь, и помѣщаютъ его въ тигель вершиной вверхъ. Когда весь уголь, образовавшійся изъ фильтра, совершенно сгоритъ, для чего приходится

¹⁾ Въ виду того, что влажная сѣрнистая мѣдь легко окисляется, слѣдуетъ промываніе вести непрерывно и держать фильтръ по возможности наполненнымъ жидкостью. Въмѣсто рекомендуемой авторами подкисленной воды лучше пользоваться сѣроводородной водой, подкисленной небольшимъ количествомъ уксусной кислоты.

иногда прибѣгнуть къ помощи паяльной горѣлки¹⁾, тигель охлаждають и всыпають въ него приблизительно столько измельченной въ тонкій порошокъ, кристаллической улетучивающейся безъ остатка (провѣрить!) сѣры, сколько вѣситъ сѣрнистая мѣдь.

Затѣмъ тигель закрывается крышкой съ отверстіемъ и при помощи фарфоровой трубки²⁾ пропускается довольно сильный токъ водорода, а тигель постепенно нагревается до темнокраснаго каленія.

Водородъ получаютъ изъ бомбы (если ея нѣтъ, то изъ аппарата Кирр'а), его промываютъ сѣрною кислотой и пропускаютъ черезъ стеклянную трубку длиной около 5 сант. и около 1 сант. въ діаметрѣ, наполненную сухой ватой, которая задерживаетъ увлекаемый токомъ газа частички кислоты. Когда выдѣляющееся по краямъ тигля голубое пламя горячей сѣры сдѣлается безцвѣтнымъ и перестанетъ пахнуть сѣрнистымъ газомъ, нагреваютъ еще немного, удаляютъ горѣлку и даютъ тиглю охладиться, не прерывая тока водорода. Пламя водорода задуваютъ, когда тигель достаточно охладится. Содержимое тигля должно состоять теперь изъ красивой темносиней кристаллической полусѣрнистой мѣди; если же замѣтны еще красныя пятна, то нужно опять прибавить сѣры и вновь прокалить. Тигель помѣщается въ эксиккаторъ и черезъ часъ взвѣшивается.

Повѣрка на постоянство вѣса производится послѣ повторнаго прибавленія сѣры и нагреванія въ струѣ водорода.

б) Опредѣленіе сѣрною кислоты.

20 куб. сант. раствора вливаютъ въ стаканъ іенскаго стекла (300 куб. сант.) и послѣ прибавленія $\frac{1}{2}$ куб. сант. концентрированной соляной кислоты разбавляютъ водой до

1) Для болѣе быстрого сгоранія угля полезно содержимое тигля осторожно встряхивать, чтобы облегчить доступъ кислорода къ частичкамъ угля, покрытымъ осадкомъ.

Примѣчаніе редакціи.

2) Убѣдиться въ отсутствіи гремучаго газа въ водородѣ (!) и зажечь его на концѣ фарфоровой трубки раньше, чѣмъ она будетъ введена въ тигель.

150 куб. сант. Стаканъ покрываютъ часовымъ стекломъ и нагреваютъ до начала кипѣнія, затѣмъ сдвигаютъ часовое стекло слегка въ сторону и по каплямъ помощью пипетки приливаютъ въ возможно меньшемъ избыткѣ 5% растворъ хлористаго барія, подкисленный нѣсколькими каплями разбавленной соляной кислоты.

Пипетку готовятъ изъ стеклянной трубки или пробирки, для чего конецъ ея оттягиваютъ въ такой тонкій капилляръ, чтобы капля слѣдовала за каплей съ промежуткомъ въ 3—4 секунды.

Предосторожность эта необходима, такъ какъ сѣрнокислый барій, образующійся при быстромъ прибавленіи хлористаго барія включаетъ въ свои кристаллы значительныя количества послѣдняго.

Осажденіе сѣрнокислаго барія, служащее также для опредѣленія барія, является однимъ изъ наиболѣе деликатныхъ гравиметрическихъ методовъ, такъ какъ точность его зависитъ отъ многихъ условій, напр., отъ присутствія нѣкоторыхъ веществъ¹⁾. Опредѣленіе сѣры встрѣчается въ практикѣ очень часто, поэтому всякому химику нужно составить себѣ точное представленіе объ источникахъ ошибокъ этого метода.

Давши осадку отстояться, убѣждаются въ полнотѣ осажденія, прибавляя одну каплю раствора хлористаго барія. Послѣ этого жидкость осторожно кипятятъ еще $\frac{1}{4}$ часа и оставляютъ на ночь; только при такихъ условіяхъ осажденіе сѣрнокислаго барія будетъ количественнымъ. Осадокъ фильтруется на другой день черезъ прокаленный до постояннаго вѣса тигель Goosch'a, промывается горячей водой и нагревается до начала краснаго каленія.

Прокаливать слѣдуетъ въ предохранительномъ тиглѣ для того, чтобы устранить возстановляющее дѣйствіе на сульфатъ газоваго пламени. Прокаленный сѣрнокислый барій долженъ быть совершенно бѣлымъ.

Отвѣтъ: Ca , SO_4 въ 25 куб. сант.

¹⁾ Ср. слѣдующее упражненіе 28.

38. Анализъ мѣднаго колчедана, Cu Fe S_2 .

(Опредѣлитель: [нерастворимый въ HNO_3 остаток] ¹⁾, мѣдь, желѣзо, сѣру).

Методъ: Минераль измельчается и растворяется въ концентрированной HNO_3 , нерастворившаяся часть (гангартъ) опредѣляется. Растворъ дѣлится на двѣ части. Въ одной осаждается Cu сѣрководородомъ въ видѣ CuS (възвѣшивается въ видѣ Cu_2S), въ фильтратѣ осаждается амміакомъ желѣзо въ видѣ Fe(OH)_3 и послѣ прокаливанія взвѣшивается въ видѣ Fe_2O_3 . Въ другой части раствора опредѣляется S съ соблюденіемъ уже извѣстныхъ предосторожностей въ видѣ BaSO_4 .

Производство опредѣленія: а) Раствореніе и опредѣленіе нерастворимаго въ HNO_3 остатка.

Мѣдный колчеданъ, какъ и всѣ трудно разлагаемые минералы, предъ анализомъ нужно измельчить самымъ тщательнымъ образомъ. Для этой цѣли 2 гр. по возможности чистаго минерала ²⁾ разбиваются на мелкіе куски въ чистой ступкѣ Абиха и затѣмъ растираются небольшими порціями въ агатовой ступкѣ, пока не получится однородная пыль, не заключающая металлически блестящихъ частицъ. Около 1 гр. такого порошка отвѣшиваютъ тотчасъ послѣ приготовленія (такъ какъ онъ можетъ окислиться или притянуть влагу) въ длинной закрывающейея каучуковой пробкой трубкѣ, предварительнo взвѣшенной. Трубка съ сухой эрленмейеровской колбой емкостью въ 300 куб. сант. передается ассистенту, ему сообщается также и найденный вѣсъ, и ассистентъ лично отвѣшиваетъ въ колбу часть поронка.

Эрленмейеровскую колбу съ мѣднымъ колчеданомъ охлаждають ледяной водою и при помощи воронки съ не

1) Во всѣхъ анализахъ минераловъ случайныя примѣси, которыя должны быть опредѣлены, поставлены въ прямая скобки.

2) Вообще при анализѣ минераловъ слѣдуетъ отбирать возможно однородные куски, отбрасывая основную породу, включения и другія примѣси. Для такого очищенія минераловъ существуютъ и спеціальныя приемы см. напр. „Химическую минералогію“ Р. Бруанса, переводъ Д. С. Вѣлянкина, СПБ. 1904, стр. 45—47.

очень узкой трубкой приливаютъ 20 куб. сант. красной дымящей азотной кислоты (убѣдиться въ отсутствіи сѣрной кислоты!) сначала по каплямъ, а затѣмъ нѣсколько большими количествами.

Реакція протекаетъ энергично съ выдѣленіемъ большого количества окисловъ азота, поэтому ее нужно вести подъ тягой и избѣгать нагрѣванія, при которомъ выпадающая сѣра сбивается въ слишкомъ большія комья и благодаря этому медленно окисляется.

Для окончательнаго окисленія сѣры въ сѣрную кислоту къ жидкости прибавляютъ нѣсколько куб. сант. брома (повѣрка на сѣрную кислоту!), и слабо нагрѣваютъ; для этого колбу ставятъ въ пустую нагрѣтую на водяной банѣ фарфоровую чашку (300 куб. сант.). Какъ только вся сѣра исчезнетъ, переводятъ въ растворъ выдѣлившееся сѣрнокислое желѣзо, прибавляя 50 куб. сант. воды, (осторожно, такъ какъ при этомъ выдѣляется окись азота) и кипятятъ жидкость нѣсколько минутъ. Споласкиваютъ воронку, затѣмъ снимаютъ ее, переносятъ количественно содержимое колбы въ вышеупомянутую фарфоровую чашку, колбу споласкиваютъ возможно меньшимъ количествомъ воды и выпариваютъ растворъ на водяной банѣ до суха.

Сухой остатокъ растворяютъ въ 10 куб. сант. концентрированной соляной кислоты и небольшомъ количествѣ воды; послѣ этого жидкость вновь выпариваютъ и повторяютъ эту операцію въ третій разъ, чтобы совершенно удалить азотную кислоту, препятствующую осажденію сѣрной кислоты въ видѣ сульфата барія. Остатокъ послѣ третьяго выпариванія обливаютъ двумя куб. сант. концентрированной соляной кислоты, прибавляютъ 100 куб. сант. воды, переливаютъ жидкость въ измѣрительную колбу емкостью въ 250 куб. сант. и дополняютъ до мѣтки водой.

Если послѣ окисленія сѣры и разбавленія водой остается бѣлый, хрустящій при потираниіи стеклянной палочкой, тяжелый осадокъ (въ большинствѣ случаевъ силикатъ, примѣшанный къ мѣдному колчедану), то количество этого „гангарта“ нужно опредѣлить, что дѣлается слѣдующимъ образомъ: содержимое фарфоровой чашки (въ данномъ слу-

чаѣ удобнѣе пользоваться чашкой съ темной глазурью внутри) фильтруется въ измѣрительную колбу черезъ фильтръ въ 7 сант. діаметромъ (для ускоренія можно взять воронку съ петлеобразной трубкой), осадокъ промывается на фильтрѣ горячей водой, затѣмъ высушивается въ платиновомъ тиглѣ, прокаливается и взвѣшивается.

Фильтратъ вмѣстѣ съ промывной водой разбавляется до 250 куб. сант.¹⁾

б) Опредѣленіе мѣди и желѣза.

Для опредѣленія мѣди берутъ 50 куб. сант. полученнаго раствора, разбавляютъ ихъ въ стаканѣ іенскаго стекла (300 куб. сант.) водой до 150 куб. сант., подкисляютъ соляной кислотой и поступаютъ дальше по указаніямъ упражненія 37.

Фильтратъ отъ сѣрнистой мѣди помѣщаютъ въ фарфоровую чашку (400 куб. сант.), накрываютъ часовымъ стекломъ и нагреваютъ на водяной банѣ, затѣмъ, снявъ стекло, продолжаютъ нагревать, пока въ чашкѣ останется около 100 куб. сант.; весь сѣководородъ при этомъ удаляется. Оставшійся растворъ переносятъ въ стаканъ іенскаго стекла (300 куб. сант.), нагреваютъ до кипѣнія и прибавляютъ нѣсколько капель концентрированной азотной кислоты для окисленія желѣза. Когда бурое окрашиваніе исчезнетъ, желѣзо осаждаютъ небольшимъ избыткомъ амміака.

Аморфный осадокъ гидрата окиси желѣза нужно промыть съ особой осторожностью и тщательностью (см. общую часть). Растворъ надъ осадкомъ заключаетъ много хлористаго аммонія, который долженъ быть тщательно удаленъ изъ осадка промываніемъ, чтобы избѣжать потери желѣза при послѣдующемъ прокаливаніи окиси желѣза.

¹⁾ Въ тѣхъ случаяхъ, когда для отдѣльныхъ опредѣленій приходится пользоваться частями полученнаго раствора, достигаются болѣе точные результаты, если растворъ собрать во взвѣшенную предварительно (достаточно до $\frac{1}{100}$ гр.) колбу съ пришлифованной пробкой, новымъ взвѣшиваніемъ опредѣлить вѣсъ раствора и, отливъ нужное для опредѣленія количество, установить его вѣсъ по потерѣ въ вѣсѣ колбы.

Гидратъ окиси промывается посредствомъ декантирования горячей водой до тѣхъ поръ, пока промывная вода съ подкисленнымъ растворомъ азотнокислаго серебра будетъ давать слабо замѣтную опалесценцію, затѣмъ осадокъ переносится на фильтръ (9 сант. діам.), вставленный въ паровую воронку, и здѣсь промывается окончательно, при чемъ новыя порціи воды слѣдуетъ приливать раньше, чѣмъ предыдущая совершенно стечетъ; этимъ устраняется вредное образованіе трещинъ въ желатинозной массѣ¹⁾. Влажный фильтръ высушивается въ платиновомъ тиглѣ надъ горѣлкой, сжигается, а затѣмъ сильно прокаливается 10 минутъ на бунзеновской горѣлкѣ и 5 минутъ на горѣлкѣ Tesli или Allihn'a. При этой операціи нужно имѣть въ виду сказанное въ общей части и помнить, при какихъ условіяхъ окись желѣза можетъ быть восстановлена газовымъ пламенемъ.

Контроль: Полученная окись желѣза послѣ продолжительной обработки концентрированной соляной кислотой на водяной банѣ должна безъ остатка растворяться въ водѣ, растворъ не долженъ давать реакціи на закись и на сѣрную кислоту.

е) Опредѣленіе сѣры.

Въ кислотъ растворѣ, заключающемъ желѣзо, нельзя непосредственно осаждать сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ, такъ какъ вмѣстѣ съ сѣрнокислымъ баріемъ выпадаютъ комплексныя соединенія, содержащія желѣзо. Поэтому нужно сперва удалить изъ раствора желѣзо амміакомъ, затѣмъ осадить въ амміачномъ растворѣ сѣрнокислый барій и только послѣ этого вновь подкислить его. Такимъ способомъ удается получить чистый осадокъ.

50 куб. сан. раствора разбавляютъ въ стаканѣ іенскаго стекла (300 куб. сант.) до 100 куб. сант., нагреваютъ до кипѣнія и осаждаютъ желѣзо небольшимъ избыткомъ крѣпкаго амміака. Необходимое для осажденія сѣрной кислоты количество сухого хлористаго барія $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворя-

¹⁾ Промыванію осадка очень облегчается, если предъ осажденіемъ къ жидкости прибавить разваренной въ кашлицу фильтровальной бумаги (ср. общ. часть).

ють въ водѣ, нагрѣваютъ до кипѣнія и приливаютъ къ кипящей амміачной жидкости. Нужно количество хлористаго барія вычисляется по формулѣ мѣднаго колчедана въ томъ предположеніи, что въ анализѣ вопсѣлъ весь первоначально находившійся въ вѣсовой трубчкѣ мѣдный колчеданъ, кромѣ того прибавляется еще 5%.

Къ амміачной жидкости, содержащей въ осадкѣ гидратъ окиси желѣза и сѣрнокислый барій, прибавляютъ соляной кислоты до полного растворенія гидрата окиси желѣза и, убѣдившись въ полнотѣ осажденія сѣрної кислоты, обрабатываютъ осадокъ на слѣдующій день, какъ указано въ анализѣ 37.

Контроль: прокаленный сѣрнокислый барій долженъ быть совершенно бѣлымъ и, кромѣ того, послѣ нагрѣванія съ нѣсколькими каплями крѣпкой соляной кислоты и дѣйствія раствора желтой соли не долженъ окрашиваться въ синій цвѣтъ.

Отвѣтъ: Найденное количество гангара, Cu, Fe и S. Когда ассистентъ сообщитъ навѣску — перечислить въ проценты.

39. Опредѣленіе марганца и хрома въ растворѣ двухромовокислаго калия и хлористаго марганца.

Методъ: Марганецъ изъ сѣрнокислаго раствора выделяется въ видѣ перекиси дѣйствіемъ пересульфата аммонія; при прокалываніи она переходитъ въ Mn_2O_4 и въ этомъ видѣ взвѣшивается. Остающійся въ растворѣ хромъ возстановляется въ соль окиси хрома; Cr осаждается азотисто-кислымъ аммоніемъ въ видѣ $Cr(OH)_3$ и послѣ прокалыванія взвѣшивается въ видѣ Cr_2O_3 .

Производство опредѣленія: а) Опредѣленіе марганца.

Оба находящіеся въ растворѣ металла переводятся сперва въ сульфаты. Къ 25 куб. сант. раствора въ фарфоровой чашкѣ (300 куб. сант.) прибавляютъ 15 куб. сант. воды, насыщенной сѣрнистымъ ангидридомъ и 3 куб. сант. разведенной сѣрной кислоты ($D = 1,14$); растворъ выпари-

вають насколько возможно на водяной банѣ, прикрывъ вначалѣ чашку часовымъ стекломъ. Дальнѣйшее нагрѣваніе производятъ на асбестовой пластинкѣ, постепенно все сильнѣе и сильнѣе, до начала выдѣленія паровъ сѣрной кислоты. Къ остатку послѣ охлажденія приливаютъ (осторожно!) немного воды, смываютъ растворъ въ стаканъ іенскаго стекла (500 куб. сант.), разбавляютъ водой до объема въ 200 куб. сант. и нагрѣваютъ до кипѣнія.

Къ кипящей жидкости прибавляютъ 50 куб. сант. 10% раствора надсѣрнокислаго аммонія¹⁾, кипятятъ 15 минутъ и тотчасъ-же фильтруютъ осадокъ водной перекиси марганца черезъ фильтръ (9 сант. діам.), вставленный въ воронку съ петлеобразной отводной трубкой.

Осадокъ на фильтрѣ промываютъ горячей водой. Прозрачный золотисто-желтый фильтратъ собираютъ въ стаканъ іенскаго стекла (500 куб. сант.) и выпариваютъ на водяной банѣ въ теченіе 2 часовъ до объема въ 250 куб. сант.

Если при этомъ, что бываетъ рѣдко, выдѣлится еще перекись марганца, то растворъ фильтруютъ вновь черезъ тотъ же фильтръ. Осадокъ марганца высушиваютъ на фильтрѣ въ воронкѣ при 100° и озолотятъ въ фарфоровомъ тиглѣ. Окончательно тигель прокалываютъ 10 минутъ на горѣлкѣ Teclu или Allihn'a такимъ образомъ, чтобы тигель со всѣхъ сторонъ былъ окруженъ окислительнымъ пламенемъ.

Полученная окись имѣетъ составъ Mn_3O_4 .

b) Опредѣленіе хрома.

Растворъ хромата возстановляется 15 куб. сант. раствора сѣрнистаго ангидрида и нѣсколькими куб. сант. соляной кислоты. Избытокъ сѣрнистаго ангидрида удаляется кипяченіемъ. Затѣмъ хромъ осаждаютъ въ видѣ гидрата окиси хрома, для чего

1) Чистоту надсѣрнокислаго аммонія можно предварительно проверить, для чего 1) прокалываютъ пробу въ платиновой чашкѣ и 2) кипятятъ 50 куб. сант. 10% его раствора съ амміакомъ. Обнаруженные примѣси (алюминій и т. д.) удаляются слѣдующимъ образомъ: 10 гр. надсѣрнокислаго аммонія растворяютъ въ теплой водѣ, растворъ слабо подщелачиваютъ амміакомъ и тотчасъ-же фильтруютъ. Прозрачный фильтратъ нейтрализуютъ сѣрной кислотой и полученный растворъ примѣняютъ для осажденія марганца.

къ кипящему раствору прибавляют сперва амміакъ до нейтральной реакціи и, растворивъ образовавшійся осадокъ въ капль соляной кислоты, медленно прибавляют 30 куб. сант. раствора азотистокислаго аммонія¹⁾. Химическій процессъ при этой реакціи заключается въ томъ, что гидrolитически расщепляющаяся соль окиси хрома дѣйствуетъ на азотистокислую соль, какъ свободная кислота, выдѣляя азотистую кислоту, которая сейчасъ-же разлагается, кислота-же, которая раньше была связана съ хромомъ, превращается въ аммоніевую соль, а хромъ осаждается въ видѣ гидрата окиси хрома. Этотъ методъ имѣетъ то преимущество предъ простымъ осажденіемъ посредствомъ амміака, что гидратъ окиси выдѣляется въ очень хорошо фильтрующей формѣ.

Послѣ этого жидкость кипятятъ до прекращенія выдѣленія окиси азота, обрабатываютъ по каплямъ амміакомъ такъ, чтобы она имъ слегка нахла²⁾, даютъ осадку осѣсть, отстаются, промываютъ возможно лучше въ стаканахъ посредствомъ деканталіи горячей водой, переносятъ на фильтръ (11 сант. въ діам.) и здѣсь уже окончательно промываютъ такимъ точно способомъ, какъ это дѣлалось при промываніи гидрата окиси желѣза (Упражненіе 38).

Влажный фильтръ сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ и сильно прокалываютъ въ теченіе 15 минутъ полученную окись хрома на напильномъ рожекѣ. Для повѣрки на постоянство вѣса нужно каждый разъ прокалывать по крайней мѣрѣ 10 минутъ.

Контроль: полученная окись хрома можетъ содержать

1) Продажный растворъ азотистокислаго аммонія содержитъ большей частью немного азотистокислаго барія; эту примѣсь удаляютъ, обрабатавъ азотистокислый аммоній растворомъ сѣрнокислаго аммонія. Жидкость оставляютъ стоять 12 часовъ и отфильтровываютъ сѣрнокислый барій. Отъ Kahlbaum'a можно получить, не требующіи отчетки („Baryt-freie“), растворъ азотистокислаго аммонія (около 6% NH_4NO_2).

2) Этимъ уничтожается слабокислая реакція, которую имѣетъ всякій растворъ, заключающій много солей аммонія, и осажденіе проходитъ количественно.

лишь слѣды солей хромовой кислоты, въ чемъ убѣждаются, извлекая ихъ горячей водой¹⁾

Отвѣтъ: Mn , Cr въ 25 куб. сант.

40. Опредѣленіе калия и натрія въ нейтральномъ растворѣ ихъ хлористыхъ солей.

Методъ: Опредѣляется съ одной стороны сумма вѣсовъ сѣрноокислыхъ солей обоихъ металловъ, съ другой — K въ видѣ $KClO_4$ (осажденіе $HClO_4$). Количество натрія опредѣляется по разности.

K и Na опредѣляются, кромѣ того, косвеннымъ путемъ, для чего нужно предъ превращеніемъ ихъ въ сульфаты опредѣлить сумму вѣсовъ ихъ хлористыхъ солей. По вѣсу хлоридовъ и сульфатовъ вычисляется содержаніе K и Na въ смѣси.

Производство опредѣленія: а) Непрямое опредѣленіе калия и натрія.

Къ 20 куб. сант. раствора прибавляютъ нѣсколько капель разведенной соляной кислоты и выпариваютъ до-суха въ платиновомъ пальцевидномъ тиглѣ на водяной банѣ; остатокъ нагреваютъ на бунзеновской горѣлкѣ. При этой операциі тигель ставится почти горизонтально и вслѣдствіе летучести хлористаго калия нагревается такъ, чтобы былъ слабо накаленъ только его край. Полученная смѣсь обоихъ хлоридовъ взвѣшивается.

Въ томъ-же тиглѣ хлориды переводятся въ сульфаты по правиламъ, изложеннымъ въ анализѣ 36 для опредѣленія натрія. Необходимое для этого превращенія количество сѣрной кислоты вычисляется въ томъ предположеніи, что содержимое тигля состоитъ изъ чистаго хлористаго натрія. Сѣрноокислыя соли менѣе летучи, чѣмъ хлористыя, поэтому ихъ прокалываніе не требуетъ указанныхъ выше предосторожностей.

Вычисленіе дѣлается по указаніямъ, изложеннымъ въ общей части при описаніи непрямого анализа.

¹⁾ Гидратъ окиси хрома содержитъ всегда нѣкоторое количество щелочи, вслѣдствіе чего при прокалываніи образуется немного хромата.

б) Опреѣленіе калия.

Вслѣдствіе указанныхъ раньше недостатковъ непрямого метода получаютъ болѣе точные результаты, если кромѣ суммы хлоридовъ (или сульфатовъ) будетъ определень непосредственно еще одинъ изъ металловъ. Выбираютъ для этого калий, такъ какъ определень натрія мѣшкотно и менѣе точно.

20 куб. сант. исходнаго раствора смѣшиваютъ въ фарфоровой чашкѣ (200 куб. сант.), внутри покрытой темной глазурью, съ такимъ количествомъ 10% хлорной кислоты¹⁾ (Kahlbaum D = 1,12), какое необходимо было-бы для образованія хлорнокислаго натрія, если бы все, при предыдущемъ определеньіи найденное количество хлоридовъ, состояло изъ одного хлористаго натрія; сверхъ этого прибавляютъ еще около 1 куб. сант.

Для удаленія хлористаго водорода растворъ нагреваютъ на водяной банѣ до появленія густыхъ бѣлыхъ паровъ хлорной кислоты. Къ охладившемуся остатку прибавляютъ 5 куб. сант. 97% алкоголя, въ которомъ хлорнокислый натрій растворяется легко, а хлорнокислый калий очень трудно.

Кристаллы хлорнокислаго калия раздавливаютъ стеклянной палочкой, фильтруютъ черезъ смоченный спиртомъ той-же концентраціи тигель Gooch'a, промываютъ, сперва декантацией, 97% алкоголемъ и высушиваютъ тигель при 130° въ алюминіевой печи.

Контроль: Полученный хлорнокислый калий долженъ окрашивать пламя бунзеновской горѣлки въ чистый цвѣтъ калия.

Отвѣтъ: К и Na въ 25 куб. сант. [а) косвеннымъ методомъ и б) прямымъ методомъ].

41. Опреѣленіе желѣза и алюминія въ растворѣ хлорнаго желѣза и натровыхъ квасцовъ.

Методъ: Опреѣляютъ сумму вѣсовъ окисей обоихъ металловъ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, для чего ихъ осаждаютъ въ видѣ гид-

¹⁾ Она не должна заключать калия. Остатокъ послѣ испаренія нѣсколькихъ куб. сант. на водяной банѣ долженъ совершенно раствориться въ 97% алкогольѣ.

товъ окисей и прокаливаниемъ превращаютъ въ окиси.

Желѣзо опредѣляютъ послѣ предварительнаго возста-новленія титрованіемъ $\frac{1}{10}$ растворомъ хамелеона. Количе-ство алюминія вычисляютъ по разности.

Производство опредѣленія: а) Опредѣленіе суммы $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

20 куб. сант. испытуемаго раствора разбавляютъ въ ста-канѣ іенскаго стекла (500 куб. сант.) водой до 250 куб. сант. Къ раствору на холоду прибавляютъ разбавленный амміакъ до появленія неисчезающей мути, которую вновь растворя-ютъ нѣсколькими каплями разбавленной соляной кислоты. Для совмѣстнаго осажденія гидратовъ окисей желѣза и алюминія пользуются, какъ и при опредѣленіи хрома въ упражненіи 39, растворомъ азотистокислаго аммонія (см. упражн. 39). Къ холодной жидкости прибавляютъ около 30 куб. сант. раствора вышеупомянутой соли аммонія¹⁾, кипя-тятъ (часовое стекло!) до полнаго выдѣленія окисловъ азота и слабо, какъ въ упражненіи 39, подщелачиваютъ амміакомъ.

Выдѣлившіеся гидраты окисей желѣза и алюминія фильтруютъ на паровой воронкѣ черезъ фильтръ въ 11 сант. діаметромъ. Предварительно осадокъ три раза промываютъ въ стаканѣ горячей водой, беря для каждаго промыванія 100 куб. сант. воды и нагрѣвая на водяной банѣ каждый разъ 5 минутъ; во время нагрѣванія осадокъ сильно пере-мѣшиваютъ и фильтруютъ, когда онъ отстоится; оконча-тельно его промываютъ на фильтрѣ.

Влажный фильтръ сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ и затѣмъ прокалываютъ остатокъ при возможно высокой температурѣ на паяльной горѣлкѣ въ теченіе 15 минутъ. Для повѣрки на постоянство вѣса осадокъ прокаливается каждый разъ 10 минутъ.

Контроль: Смѣсь окисей алюминія и желѣза не должна содержать веществъ, растворимыхъ въ горячей водѣ.

б) Опредѣленіе желѣза.

20 куб. сант. испытуемаго раствора вливаютъ въ кру-

¹⁾ Примѣсь закиснаго желѣза при этомъ окисляется.

лодонную колбу емкостью въ 200 куб. сант. и разбавляютъ водой до 50 куб. сант. Желѣзо возстанавливаютъ (см. упражненіе 16) цинкомъ и соляной кислотой въ соль закиси желѣза и титруютъ $\frac{1}{10}$ растворомъ хамелеона въ присутствіи сѣрной кислоты, сѣрнокислой закиси марганца и фосфорной кислоты.

Отвѣтъ: Al, Fe въ 25 куб. сант.

42. Анализъ доломита, CaCO_3 , MgCO_3 .

(Опредѣлить: [нерастворимый въ HCl остатокъ], желѣзо + алюминій, кальцій, магній, угольную кислоту).

Методъ: Часть минерала растворяютъ въ соляной кислотѣ и опредѣляютъ нерастворимый остатокъ (гангартъ). Желѣзо и алюминій выдѣляютъ изъ раствора въ видѣ гидратовъ оксидовъ и послѣ прокаливанія взвѣшиваютъ въ видѣ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Изъ фильтрата осаждаютъ щавелевокислымъ кальціемъ CaC_2O_4 , а въ фильтратѣ отъ этого послѣдняго магній въ видѣ MgNH_4PO_4 ; оба осадка прокаливаютъ и взвѣшиваютъ первый въ видѣ CaO, второй въ видѣ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Содержаніе угольной кислоты опредѣляютъ въ новой порціи минерала по уменьшенію вѣса при разложеніи минерала соляной кислотой въ аппаратѣ Bunsen'a.

Производство опредѣленія: а) Раствореніе, опредѣленіе гангарта и желѣза + алюминій. 4 гр. минерала, тщательно измельченнаго въ агатовой ступкѣ, высушиваютъ при 105° до постояннаго вѣса (нѣсколько $\frac{\text{мг}}{10}$) въ широкогорломъ тонкостѣнномъ флаконѣ съ притертой пробкой, которой закрываютъ (осторожно!) флаконъ во время взвѣшиванія. Сухое вещество при помощи воронки пересыпается въ тарированную длинную узкую трубочку для взвѣшиванія съ притертой пробкой; трубочку ставятъ въ эксиккаторъ и по мѣрѣ надобности отсыпаютъ изъ нея цужныя для отдѣльныхъ опредѣленій навѣски, о величинѣ которыхъ можно приблизительно судить по высотѣ слоя оставшагося въ трубкѣ порошка. Навѣску въ 0,7 до 0,8 гр. доломита обливаютъ въ эрленмейеровской колбѣ іенскаго стекла (300 куб. сант.) десятью куб. сант. воды и постепенно прибавляютъ 10 куб.

сант. концентрированной соляной кислоты (воронка съ широкой трубкой!). Полученный растворъ разбавляютъ водой до 100 куб. сант. и кипятятъ 5 минутъ.

Нерастворившійся остатокъ (гангартъ) отфильтровываютъ, прокаливаютъ въ платиновомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ, а фильтратъ разбавляютъ водой до объема въ 250 куб. сант. 100 куб. сант. этого раствора вливаютъ въ помѣстительную платиновую чашку¹⁾ (по меньшей мѣрѣ 200 куб. сант.), прикрываютъ ее часовымъ стекломъ и медленно кипятятъ 15 минутъ (для чего?); послѣ чего къ горячему еще раствору прибавляютъ по каплямъ для окисленія желѣза концентрированную азотную кислоту, а затѣмъ разбавленнаго амміака, чтобы жидкость имѣ ясно пахла.

Амміакъ предварительно нужно перегнать надъ известью для удаленія углекислыхъ соединеній. Желѣзо и алюминій, встрѣчающіеся въ каждомъ доломитѣ,²⁾ осаждаются при этомъ въ видѣ $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Жидкость кипятятъ еще нѣсколько минутъ, отфильтровываютъ осадокъ черезъ фильтръ въ 7 сант. въ діам., озолютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ смѣсь окисей (см. опредѣленіе желѣза въ мѣдномъ колчеданѣ). Такъ какъ количество желѣза и алюминія въ доломитѣ не велико, то осадокъ не декантируютъ, а для фильтрованія употребляютъ не паровую воронку, а обыкновенную съ петлеобразной трубкой.

b) Опредѣленіе кальція.

Фильтратъ отъ гидратовъ окисей Fe и Al собираютъ въ стаканъ іенскаго стекла (500 куб. сант.), разбавляютъ до 200 куб. сант. и осаждаютъ щавелевокислый кальцій, вмѣстѣ съ которымъ можетъ выпасть значительное количество щавелевокислаго магнія, а потому необходимо соблюдать слѣдующія условія: жидкость нагреваютъ до кипѣнія, подкрасиваютъ слегка метилоранжемъ и подкисляютъ едва замѣт-

1) Если нѣтъ чашки, можно воспользоваться іенскимъ стаканомъ емкостью въ 300 куб. сант.

2) Если ихъ не нужно опредѣлять, то растворъ послѣ опредѣленія гангарта собирается въ стаканъ іенскаго стекла емкостью въ 500 куб. сант.

нымъ избыткомъ соляной кислоты, затѣмъ прибавляютъ горячій растворъ $\frac{1}{2}$ гр. щавелевой кислоты въ 10 куб. сант. 10⁰/₀ соляной кислоты и нейтрализуютъ ее, не прерывая кипяченія, 1⁰/₀ амміакомъ, прибавляя его постепенно съ большими паузами¹⁾ до появленія желтаго окрашиванія; послѣ чего вливаютъ 50 куб. сант. горячаго раствора щавелевокислаго аммонія (1 : 20), удаляютъ горѣлку и черезъ 4 часа отфильтровываютъ щавелевокислый кальцій черезъ фильтръ въ 9 сант. діам. Осадокъ промываютъ сперва три раза декантированіемъ, затѣмъ на фильтрѣ горячимъ 1⁰/₀ растворомъ щавелевокислаго аммонія до исчезновенія реакціи на хлоръ. Влажный фильтръ сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ, соблюдая большую осторожность при нагрѣваніи, въ противномъ случаѣ обильно выдѣляющіеся газы могутъ увлечь съ собою часть вещества. Полученную окись кальція прокалываютъ на паяльной горѣлкѣ по возможности сильнѣе и взвѣшиваютъ въ покрытомъ тиглѣ, такъ какъ она быстро притягиваетъ изъ воздуха влагу и угольную кислоту.

Взвѣшиваніе при повѣркѣ на постоянство вѣса (послѣ новаго прокалыванія) можно ускорить, если на чашку вѣсовъ сначала положить уже найденный вѣсъ, а затѣмъ тигель съ окисью кальція.

Контроль: полученная окись кальція должна растворяться въ соляной кислотѣ безъ остатка.

с) Опредѣленіе магнія.

Фильтратъ послѣ отдѣленія щавелевокислаго кальція подкисляютъ соляной кислотой, выпариваютъ на водяной банѣ въ большой (300 куб. сант.) платиновой чашкѣ²⁾ до объема приблизительно въ 100 куб. сант. и прибавляютъ къ нему около 20 куб. сант. горячаго 25⁰/₀ раствора фосфорнокислаго натрія, затѣмъ чашку покрываютъ часовымъ стекломъ, нагрѣваютъ до кипѣнія и вливаютъ треть по объему 10⁰/₀ амміака. Образовавшійся осадокъ фосфорнокислой аммонійномагніевой соли оставляютъ на нѣсколько часовъ

¹⁾ Нейтрализація должна продолжаться около $\frac{1}{2}$ часа.

²⁾ Если такой чашки нѣтъ, можно воспользоваться фарфоровой (300 куб. сант.), покрытой внутри темной глазурью.

въ покоѣ, потомъ фильтруютъ черезъ фильтръ въ 9 сант. діам., промываютъ 2% аммиакомъ, пропитываютъ концентрированнымъ растворомъ азотнокислаго аммонія, переносятъ въ платиновый тигель¹⁾ и осторожно нагреваютъ на бунзеновской горѣлкѣ, пока почти весь фильтръ не обуглится.

Содержимое тигля смачиваютъ послѣ этого концентрированной азотной кислотой, осторожно выпариваютъ и прокалываютъ тигель сильнѣе, а подъ конецъ въ теченіе 5 минутъ на наальной горѣлкѣ, пока образовавшійся пирофосфорнокислый магній не сдѣлается совершенно бѣлымъ. При этомъ опредѣленіи особенно важно не нагревать тигель возстановительнымъ пламенемъ, такъ какъ результаты анализа благодаря возстановленію фосфата будутъ значительно ниже дѣйствительныхъ и платиновый тигель будетъ испорченъ. Примѣненіе окисляющихъ веществъ при сожженіи фильтра имѣетъ также цѣлью предохранить отъ возстановленія. Всѣ эти неудобства устраняются, если фосфорнокислую аммоній-помагніеву соль фильтровать черезъ Goosch-Neubauer'овскій тигель (см. общую часть) и для превращенія ея въ пирофосфатъ прокалывать въ электрической печи.

Контроль: Пирофосфорнокислый магній долженъ растворяться въ соляной кислотѣ безъ остатка.

д) Опредѣленіе угольной кислоты.

Принципъ этого опредѣленія заключается въ слѣдующемъ: въ спеціальній, предложенный Vinsen'омъ приборъ вносятъ доломитъ и соляную кислоту въ нѣсколько большемъ, чѣмъ нужно для разложенія количества (кислота и доломитъ находятся сначала въ разныхъ частяхъ прибора и не могутъ реагировать другъ на друга); приборъ взвѣшиваютъ и затѣмъ приводятъ въ соприкосновеніе кислоту и карбонатъ; вслѣдствіе выдѣленія угольной кислоты приборъ становится легче.

Потеря въ вѣсѣ равна количеству выдѣлившейся угольной кислоты.

¹⁾ Въмѣсто платиноваго тигля для прокалыванія этого осадка можно пользоваться фарфоровымъ; при этомъ однако прокалываніе требуетъ больше времени и иногда повторной обработки азотной кислотой.

Приборъ Bunsen'a для опредѣленія угольной кислоты (рис. 28) состоитъ изъ трехъ, притѣленныхъ другъ къ другу или соединенныхъ небольшими каучуковыми трубками, частей: колбочки А (въ которой происходитъ реакція), шарика В (гдѣ находится кислота) и хлоркальціевой трубки С. Вспомогательными частями являются два запора D' D'', изъ каучуковой трубки и стеклянной палочки и двѣ хлоркальціевыя трубки E' и E'', соединяемыя сухими каучуковыми трубками (длинной въ 25 сант.) съ В и С. Посредствомъ прикрѣпленной къ верхнему концу А проволоки аппаратъ можно подвѣсить на вѣсахъ. Въ шарикѣ хлоркальціевой трубки вставляется немного чистой ваты, а часть шариковъ и самыя трубки заполняются пористымъ, просѣяннымъ хлористымъ кальціемъ такъ, чтобы онъ не доходилъ до конца трубки на 3

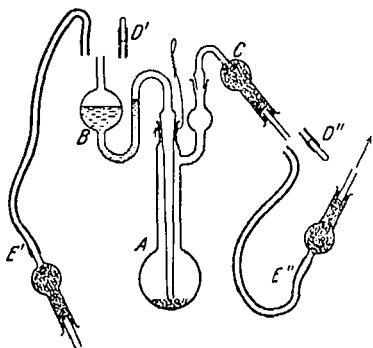


Рис. 28.

Приборъ Bunsen'a для опредѣленія угольной кислоты.

сант.; отверстие закрывается ватой, а затѣмъ пробкой съ вставленной въ нее стеклянной трубкой длиной въ 4 сант.; пробку вдавливаютъ въ трубку на 2 мм. глубже ея края.

Образовавшееся кольцообразное пространство заполняется толченымъ сургучемъ, который сверху оплачивается осторожными кратковременными прикосновениями пламенемъ бунзеновской горѣлки.

Чтобы устранить помѣшеніе угольной кислоты известью, всегда заключающейся въ хлористомъ кальціи, черезъ готовыя трубки передъ опытомъ пропускается въ теченіе 10 минутъ угольная кислота, которая затѣмъ вытѣсняется воздухомъ.

Предъ анализомъ отдѣльныя части бунзеновскаго аппарата внутри и снаружи тщательно промываются и высушиваются.

Ткань, употребляемая для вытиранія, не должна оставаться на стѣнкахъ прибора волоконъ. Хлоркальціевую трубку

С съ запоромъ D соединяють съ А и изъ вѣсовой трубочки отсыпають въ шарикъ А около 1 гр. доломита, наблюдая, чтобы ни одна крупинка вещества не прилипла къ шейкѣ сосуда А. Затѣмъ въ шарикъ В вливають при помощи маленькой воронки, сдѣланной изъ пробирки, 20 куб. сант. 5⁰/₁₀ соляной кислоты, соединяють В съ А и закрываютъ конецъ В запоромъ D. Аппаратъ ставятъ въ пустой стаканъ, оставляють на часъ около вѣсовъ и взвѣшиваютъ (непосредственно предъ взвѣшиваніемъ запоры D' и D'' снимаются).

Отверстія В и С соединяются затѣмъ съ хлоркальціевыми трубками E' и E'' и осторожнымъ вытягиваніемъ воздуха черезъ отверстие □ E'' кислота переливается изъ В по тонкой трубкѣ въ А къ доломиту (конецъ этой трубки долженъ быть покрытъ кислотой). Освобождающаяся угольная кислота выдѣляется черезъ хлоркальціевую трубку С, въ которой остаются увлекаемые пары воды. Для удаленія растворившейся въ соляной кислотѣ и заполняющей части прибора угольной кислоты, жидкость въ А нагревають до самаго слабого кипѣнія запаснымъ пламенемъ бунзеновской горѣлки и, удаливъ горѣлку, медленню просасываютъ черезъ аппаратъ при помощи трубки E'' воздухъ. Нагрѣваніе и просасываніе повторяють еще два раза; послѣ чего снимають трубки E' и E'', надѣвають запоры D' и D'', оставляють приборъ на часъ въ вѣсовой комнатѣ и взвѣшиваютъ. Новое нагрѣваніе и просасываніе воздуха не должно сопровождаться существеннымъ измѣненіемъ вѣса.

Результатъ выразить въ % СаО, MgO, CO₂, Al₂O₃ + + Fe₂O₃ (и гашарта).

43. Опредѣленіе фосфорной кислоты въ слабо подкисленномъ азотной кислотой растворѣ фосфорно-кислаго кальція.

Методъ: Фосфорная кислота осаждается изъ азотно-кислаго раствора молибденовокислымъ аммоніемъ; осадокъ фосфорномолибденовокислаго аммонія растворяется въ аммиакѣ, выдѣляется вповь азотной кислотой и прокаливается, при чемъ при красномъ каленіи получается вещество со-

става— P_2O_5 . $24MoO_3$ ¹⁾. Для отдѣльныхъ опредѣленій берутъ столько раствора, чтобы въ немъ заключалось около 0,1 гр. P_2O_5 . Составъ комплексной фосфорномолибденовой соли нѣсколько колеблется въ зависимости отъ концентрации реагирующихъ растворовъ, чѣмъ и объясняется поставленное выше условіе.

Производство опредѣленія:

40 куб. сант. раствора (они заключаютъ около 0,1 гр. P_2O_5) разбавляютъ въ стаканѣ іенскаго стекла (500 куб. сант.) до 50 куб. сант., прибавляютъ 30 куб. сант. раствора азотнокислого аммонія (70 гр. азотнокислого аммонія растворить въ 200 куб. сант. воды и профильтровать) и нагреваютъ до кипѣнія.

Одновременно нагреваютъ 200 куб. сант. раствора молибденовокислого аммонія въ другомъ стаканѣ (300 гр. продажной соли въ литрѣ, профильтровать) также до кипѣнія и тонкой струей приливаютъ къ раствору фосфорной кислоты. Для удобства первый стаканъ покрываютъ часовымъ стекломъ съ отверстіемъ, въ которое вставляютъ воронку съ оттянутымъ концомъ шириной въ $\frac{1}{2}$ мм., сдѣланную изъ пробирки, и приливаютъ молибденовый растворъ при непрерывномъ взбалтываніи жидкости. Когда черезъ полъ часа желтый осадокъ хорошо отстоится, находящуюся надъ нимъ жидкость фильтруютъ черезъ фильтръ въ 7 сант. диаметр., затѣмъ декантируютъ осадокъ съ 50 куб. сант. горячаго раствора, приготовленнаго изъ 100 куб. сант. вышеупомянутаго раствора азотнокислого аммонія, 100 куб. сант. 25% азотной кислоты и 150 куб. сант. воды.

Убѣдившись въ полнотѣ осажденія прибавленіемъ къ фильтрату молибденоваго раствора, осадокъ растворяютъ,

1) Въместо этого приема можно послѣ растворенія осадка въ аммиакѣ осадить фосфорную кислоту магниезальной смѣсью (растворъ $MgCl_2 + NH_4Cl$) и взвесить $Mg_2P_2O_7$, какъ указано въ предыдущемъ упражненіи. Кроме того нужно сказать, что для полноты осажденія фосфорной кислоты молибденовой жидкостью необходимо опредѣленный избытокъ. См. напр. курсъ аналитической химіи Treadwell'a, переводъ А. С. Комаровскаго 1906 г. Т. II стр. 286—287.

приливая черезъ тотъ-же фильтръ 10 куб. сант. 8% амміака къ главной массѣ осадка, находящейся въ стаканѣ, и промываютъ фильтръ 30 куб. сант. воды.

Къ полученному раствору прибавляютъ 20 куб. сант. раньше приготовленнаго раствора азотнокислаго аммонія и 1 куб. сант. молибденовокислаго аммонія, нагреваютъ щелочную жидкость до кипѣнія и осаждаютъ фосфорномолибденовокислый аммоній вторично при помощи 20 куб. сант. горячей 25% азотной кислоты, которую приливаютъ изъ вышеуказанной маленькой воронки. На другой день осадокъ фильтруютъ черезъ тигель Gooch'a и промываютъ указанной выше горячей промывной жидкостью до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не перестанетъ давать съ желтой солью бураго окрашиванія.

Затѣмъ осадокъ слабо прокалываютъ на тройной горѣлкѣ, пока онъ весь не сдѣлается темносинимъ. Полученное такимъ образомъ вещество заключаетъ 3,945% P_2O_5 . Этимъ эмпирическимъ коэффициентомъ пользуются для вычисленія количества P_2O_5 въ 25 куб. сант. даннаго раствора.

44. Анализъ ортоклаза $KAlSi_3O_8$.

(Опредѣлить: кремневую кислоту, алюминій, калий [кальцій, магніій]).

Методъ: Минераль разлагаютъ при помощи сплавленія съ углекислымъ натріемъ. Сплавъ обрабатываютъ соляной кислотой, отдѣляютъ кремневую кислоту, прокалываютъ ее и взвѣшиваютъ въ видѣ SiO_2 . Въ фильтратѣ осаждаютъ Al (и незначительныя количества желѣза) при помощи раствора NH_4NO_3 въ видѣ гидрата окиси (взвѣшивается Al_2O_3 [$+ Fe_2O_3$]) и въ отфильтрованной жидкости опредѣляютъ Ca и Mg, если они присутствуютъ, какъ при анализѣ доломита.

Для опредѣленія калия новую навѣску силиката нагреваютъ съ сухимъ $NH_4Cl + CaCO_3$; щелочные металлы переходятъ при этомъ въ соли хлористоводородной кислоты, остальные даютъ окиси, а кремневая кислота переходитъ въ силикатъ кальція.

Продуктъ прокалыванія обрабатываютъ водой, при чемъ растворяются хлористыя соли щелочныхъ металловъ и $CaCl_2$.

Кальцій осаждаютъ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, отфильтровываютъ, фильтратъ выпариваютъ и взвѣшиваютъ К въ видѣ КСl.

Производство опредѣленія: а) Опредѣленіе кремневой кислоты.

Анализируемое вещество отвѣшивается ассистентомъ, для чего ему вручается взвѣшенный пустымъ тонкостѣнный флаконъ съ притертой пробкой съ 1 приблизительно граммомъ тщательно измельченнаго минерала (результатъ взвѣшивания), большой платиновый тигель для разложенія (емкостью приблизительно въ 90 куб. сант.) и стаканчикъ, содержащій около 6 гр. чистой прокаленной тонкоизмельченной соды.

Къ отвѣшенному въ тигль силикату¹⁾, присыпается большая часть углекислаго натрія, если это не сдѣлано уже ассистентомъ, оба вещества тщательно перемѣшиваются заплавленной стеклянной палочкой, которая затѣмъ споласкивается небольшимъ количествомъ карбоната.

Тигель закрываютъ крышкой и нагреваютъ сначала очень малымъ пламенемъ бунзеновской горѣлки, затѣмъ полнымъ, а подъ конецъ на паяльной горѣлкѣ или горѣлкѣ Tesla, до тѣхъ поръ, пока масса расплавится, сдѣлается прозрачной и совершенно прекратится выдѣленіе угольной кислоты; послѣ этого крышку снимаютъ, берутъ тигель щипцами и, не встряхивая, погружаютъ его на половину въ маленькую фарфоровую чашечку съ дистиллированной водой. Когда расплавленная масса по краямъ начнетъ затвердѣвать, тигель вынимаютъ изъ воды, даютъ совершенно остыть, опрокидываютъ надъ стаканомъ іенскаго стекла (300 куб. сант.) и при помощи легкаго постукиванія по его стѣнкамъ переносятъ затвердѣвшій сплавъ въ стаканъ, куда затѣмъ прибавляютъ 50 куб. сант. воды и постепенно 50 куб. сант. концентрированной соляной кислоты. Если сплавъ трудно удалить изъ тигля, что бываетъ рѣдко, то тигель вместе со сплавомъ обрабатываютъ въ стаканѣ кислотой и вынимаютъ его по окончаніи реакціи.

1) Если минералъ отвѣшивается студентомъ, то слѣдуетъ опредѣлить незначительную влажность воздушносухого вещества, для чего тигель взвѣшивается, а затѣмъ сушится до постоянного вѣса при 120°.

Если масса вынулась из тигля, то приготовленной для растворения жидкостью смываютъ въ стаканъ частицы вещества, оставшіяся въ тигль и на его крышкѣ. Понятно, что во время дѣйствія кислоты стаканъ долженъ быть прикрытъ часовымъ стекломъ.

Для того, чтобы ускорить раствореніе, жидкость помѣшиваютъ, нагреваютъ и послѣ прекращенія выдѣленія угольной кислоты осторожно кипятятъ въ теченіе 5 минутъ и смываютъ въ возможно большую платиновую чашку ¹⁾.

Теперь необходимо отдѣлить всю кремневую кислоту, но такъ, чтобы гидратъ окиси алюминія не перешелъ въ трудно растворимое состояніе; для этого жидкость выпариваютъ на водяной банѣ до-суха, смачиваютъ остатокъ концентрированной соляной кислотой и даютъ постоять 15 минутъ при обыкновенной температурѣ, затѣмъ разбавляютъ 75-ю куб. сант. воды, нагреваютъ до кипѣнія, трижды деkantируютъ черезъ фильтръ вт. 9 сант. діаметромъ, послѣ чего переносятъ кремневую кислоту на фильтръ и промываютъ горячей водой до исчезновенія реакціи на хлоръ. Фильтръ на время оставляютъ въ сторону, пока не будетъ выдѣлена оставшаяся въ фильтратѣ кремневая кислота.

Фильтратъ въ той же чашкѣ вновь выпариваютъ до-суха, оставляютъ послѣ этого еще на три часа на водяной банѣ, затѣмъ смачиваютъ тремя куб. сант. концентрированной соляной кислоты, оставляютъ на 10 минутъ при обыкновенной температурѣ, прибавляютъ 75 куб. сант. горячей воды, отфильтровываютъ перешедшую въ нерастворимое состояніе кремневую кислоту черезъ фильтръ въ 7 сант. діаметромъ и промываютъ ее горячей водой до исчезновенія реакціи на хлоръ. Фильтратъ собираютъ въ измѣрительную колбу (500 куб. сант.) и дополняютъ водой до мѣтки. Оба фильтра съ кремневой кислотой сжигаются влажнымъ въ платиновомъ тигль, остатокъ прокаливается $\frac{1}{2}$ часа на горѣлкѣ Tesli или Allin'a и 10 минутъ на паяльной горѣлкѣ.

¹⁾ Если таковой нѣтъ, можно взять фарфоровую чашку емкостью въ 400 куб. сант. съ темной глазурью внутри.

Контроль: Полученную кремневую кислоту обливают двумя куб. сант. воды, прибавляют одну каплю концентрированной серной кислоты и 5 куб. сант. улетучивающейся без остатка (проверить!) водной плавиковой кислоты, выпаривают жидкость сперва на водяной бане, а затем осторожно на голомъ пламени и, наконец, прокаливают на горелкѣ Teslu. Остатокъ, состоящій изъ $Al_2O_3 (+ Fe_2O_3)$, служитъ признакомъ того, что кремневая кислота не вполне чиста.

При послѣдующемъ опредѣленіи этихъ окисей этотъ остатокъ нужно принять во вниманіе и вычестъ, конечно, изъ общаго вѣса кремневой кислоты.

b) Опредѣленіе алюминія (+ желѣзо, кальцій и магній).

150 куб. сант. отфильтрованного отъ кремневой кислоты раствора, содержащаго часто небольшія количества платины, что не вліяетъ на дальнѣйшій ходъ анализа, разбавляютъ водою до 300 куб. сант. въ стаканѣ іенскаго стекла (500 куб. сант.) и осаждаютъ гидратъ окиси алюминія (и желѣза), при помощи азотнокислаго аммонія, согласно правиламъ, изложеннымъ въ упражненіи 41. Если прокаленная окись окажется не вполне бѣлою, т. е. она заключаетъ желѣза больше, чѣмъ слѣды, то желѣзо опредѣляютъ путемъ титрованія $1/10$ -растворомъ хамелеона, для чего берутъ 75 куб. сант. вышеупомянутаго раствора (см. также упражненіе 41). При вычисленіи слѣдуетъ принять во вниманіе количества могущихъ заключаться въ кремневой кислотѣ окисей алюминія (и желѣза).

Если въ анализируемомъ ортоклазѣ кальціи и магній заключаются въ количествахъ, которыми нельзя пренебречь, то ихъ опредѣляютъ въ фильтратѣ отъ гидрата окиси алюминія, для чего его подкисляютъ соляной кислотой, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ до-суха, остатокъ обрабатываютъ 100 куб. сант. 2 $^{0}/_{10}$ соляной кислоты, фильтруютъ и осаждаютъ въ фильтратѣ кальціи и магній, какъ при анализѣ доломита (упражненіе 42).

c) Опредѣленіе калия.

Для разложенія минерала примѣняется самый чистый

возогнанный хлористый аммоній и такого-же качества углекислый кальцій ¹⁾).

Около 0,5 гр. тонко измельченнаго полевого шпата, который и въ данномъ случаѣ отвѣшивается ассистентомъ, смѣшиваютъ въ агатовой ступкѣ, поставленной на черную глянецовитую бумагу, съ такимъ-же приблизительно количествомъ хлористаго аммонія и тремя (приблизительно) граммами углекислаго кальція; смѣсь тщательно растираютъ и при помощи сухой кисточки съ прочно держалцимися волосками количественно переносятъ въ пальцевидный тигель ²⁾).

Чтобы не потерять вещества, тигель ставятъ на квадратный (25 сант. сторона квадрата) листъ черной глянецовитой бумаги, который нужно вырѣзать такъ, чтобы края его были гладкими безъ ворсинокъ и не были загнуты въ сторону блестящей поверхности; ступку, пестикъ и кисточку ополаскиваютъ приблизительно 1 гр. углекислаго кальція. Затѣмъ тигель закрываютъ крышкой, устанавливаютъ въ наклонномъ положеніи на треугольникъ и нагреваютъ очень малымъ пламенемъ; тотчасъ-же начинается обильное выдѣленіе амміака. Когда этотъ процессъ минутъ черезъ 15 прекратится, тигель нагреваютъ бунзеновской горѣлкой и наконецъ $\frac{3}{4}$ часа на горѣлкѣ Tesclu или Allihn'a, постоянно повышая температуру.

Верхнюю часть тигля и крышку, во избѣжаніе улетучиванія хлористаго калия, не слѣдуетъ нагревать до краснаго каленія. После охладженія спекшуюся массу, обыкновенно легко отстающую при слабомъ постукиваніи отъ стѣнокъ тигля (въ противномъ случаѣ ее смачиваютъ небольшимъ количествомъ воды) переносятъ въ платиновую чашку, прибавляютъ 100 куб. сант. горячей воды и твердые кусочки раздавливаютъ агатовымъ пестикомъ въ порошокъ; осадокъ

1) Оба вещества требуемаго достоинства можно достать у Kahlbaum'a или Merck'a. Незначительными количествами щелочи, заключающейся въ углекисломъ кальціи можно пренебречь, лучше впрочемъ ихъ опредѣлить разъ навсегда и принять въ расчетъ; можно также продолжительнымъ промываніемъ удалить изъ углекислаго кальція большую часть щелочи.

2) Или же въ обыкновенный большой платиновый тигель.

трижды декантируютъ, перемѣшивая его каждый разъ въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ съ 50 куб. сант. кипящей воды, затѣмъ отфильтровываютъ нерастворившуюся часть и промываютъ. Полученный осадокъ при обработкѣ теплой соляной кислотой не долженъ оставлять крупинокъ неразложившагося минерала, въ противномъ случаѣ разложеніе было неполнымъ.

Для отдѣленія перешедшаго въ растворъ кальція фильтратъ смѣшиваютъ въ фарфоровой чашкѣ (500 куб. сант.) съ 10 куб. сант. 10% амміака и растворомъ 0,5 гр. углекислаго аммонія въ нѣсколькихъ куб. сант. воды, нагреваютъ, отфильтровываютъ осадокъ углекислаго кальція и тщательно его промываютъ. Фильтратъ въ той-же платиновой чашкѣ выпариваютъ до-суха на водяной банѣ, удаляютъ аммонійныя соли на печи Finkener'a, осторожно повышая температуру, растворяютъ остатокъ въ 5 куб. сант. воды, растворъ обрабатываютъ нѣсколькими каплями амміака и щавелевокислаго аммонія (удаленіе слѣдовъ кальція) и на другой день отфильтровываютъ отъ щавелевокислаго кальція (фильтръ 5 сант. діаметр.) во взвѣшенный тигель; фильтратъ выпариваютъ, удаляютъ аммонійныя соли, смачиваютъ остатокъ разведенной соляной кислотой, высушиваютъ вновь, прокалываютъ полученный хлористый калий, постепенно повышая температуру до темнокраснаго каленія, и взвѣшиваютъ.

Отвѣтъ: SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 (+ Fe_2O_3), (CaO , MgO) въ отвѣшенномъ ассистентомъ количествѣ минерала, а затѣмъ вычислить его процентный составъ.

45. Опредѣленіе мышьяка и сурьмы въ соляно-кисломъ растворѣ мышьяковокислаго калия и пятихлористой сурьмы.

Методъ: изъ раствора, заключающаго пятизначные мышьякъ и сурьму, As, предварительно возстановленный солями закиси желѣза, выдѣляется въ струѣ хлористаго водорода въ формѣ летучаго AsCl_3 ; въ дистиллатѣ осаждается сѣроводородомъ As_2S_3 и въ этой формѣ высушивается при 105° и взвѣшивается.

Sb осаждается сѣроводородомъ въ остаткѣ послѣ отго-

на AsCl_3 , въ видѣ Sb_2S_3 , нагревается въ атмосферѣ угольной кислоты до 260° и взвѣшивается.

Производство анализа: а) Определѣніе мышьяка.

Устройство прибора, употребляемаго для дестилляціи мышьяка видно на рис. 29.

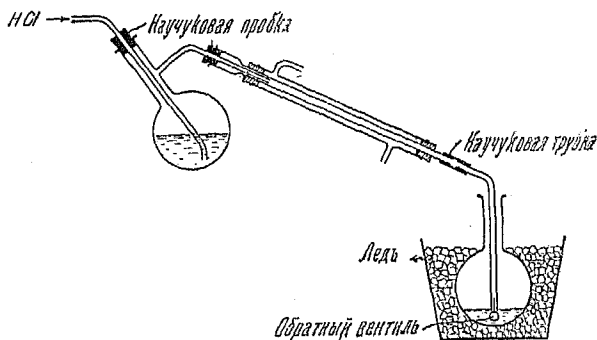


Рис. 29.

Приборъ для перегонки мышьяка.

Такъ назыв. обратный вентиль (см. рис.) представляет собой поплавокъ, состоящій изъ узкой запаивной трубки съ выдутымъ на концѣ шарикомъ въ 1 сант. приблизительно діаметромъ.

Въ дестилляціонную колбу іенскаго стекла (500 куб. сант.) помещаютъ 25 куб. сант. испытуемаго раствора, 5 гр. самой чистой соли Mohr'a или 3 гр. хлористаго желѣза (FeCl_2) и 200 куб. сант. соляной кислоты, имѣющей максимальную точку кипѣнія. Затѣмъ аппаратъ соединяютъ и пропускаютъ сухой хлористоводородный газъ со скоростью 2-хъ приблизительно пузырьковъ въ секунду. Хлористоводородный газъ получаютъ въ колбѣ для отсасыванія (750 куб. сант.), пуская по каплямъ крѣпкую сѣрную кислоту въ концентрированную соляную. Приѣмникомъ служитъ охлаждаемая льдомъ круглодонная колба емкостью въ 500 куб. сант., въ которую вливаютъ 100 куб. сант. воды; трубка, идущая отъ холодильника и снабженная обратнымъ вентилемъ, опускается въ воду.

Содержимое дестилляціонной колбы нагревается пол-

нымъ пламенемъ бунзеновскоі горѣлки до кипѣнія и быстро выпаривается до заранѣе отмѣченнаго на колбѣ объема въ 30 куб. сант.

Прежде чѣмъ прекратить перегонку, разрѣзаютъ ножницами, во избѣжаніе перетягиванія жидкости, каучуковую трубку на концѣ холодильника. Весь мышьякъ находится теперь въ приемникѣ; его переливаютъ въ эрленмейеровскую колбу (500 куб. сант.), разбавляютъ водою и въ теченіе часа пропускаютъ сѣководородъ, покрывая колбу для защиты отъ воздуха часовымъ стекломъ.

Осадокъ трехсѣрнистаго мышьяка тотчасъ-же промывается посредствомъ декантациі три раза водою, фильтруется черезъ тигель Goosch'a, промывается алкогolemъ и чистымъ эфиромъ и сушится въ теченіе 20 минутъ при $t = 105^\circ$.

б) Опредѣленіе сурьмы. Къ оставшемуся въ дестилляціонной колбѣ раствору сурьмы прибавляютъ 5 гр. уксуснокислаго натрія, смываютъ¹⁾ все въ эрленмейеровскую колбу (500 куб. сант.), разбавляютъ двумя стами куб. сант. воды, нагреваютъ до кипѣнія и во время охлажденія $\frac{1}{2}$ часа пропускаютъ сѣководородъ.

Осадокъ сѣрнистой сурьмы декантируютъ, фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a, промываютъ 1% растворомъ уксусной кислоты и подъ конецъ, чтобы ускорить выеушчиваніе—алкогolemъ и эфиромъ, послѣ чего тигель помѣщаютъ въ алюминіевую печь и нагреваютъ въ теченіе одного часа при температурѣ въ 260° , пропуская черезъ печь медленный токъ сухой угольной кислоты. Полученный осадокъ представляетъ собой чистую трехсѣрнистую сурьму: сѣра улетучилась, а пятисѣрнистая сурьма распалась на трехсѣрнистую и сѣру.

Отвѣтъ: As и Sb въ 25 куб. сант.

46. Анализъ бурнонита²⁾ (сѣрнистые сурьма и свинецъ).

(Опредѣлнть [гапгартъ], свинецъ, сурьму и сѣру).

Методъ: Минераль нагреваютъ въ струѣ хлора и образующіея возгонъ поглощаютъ соляной кислотой съ

1) Если образуется осадокъ хлорокиси сурьмы, то въ заключеніе колбу промываютъ небольшимъ количествомъ соляной кислоты.

2) Или смѣси сурьяннаго и свинцоваго блеска.

примѣсью винной кислоты, возгонъ состоитъ изъ хлористыхъ сурьмы и сѣры, остатокъ—изъ хлористаго свинца. Послѣ окончанія разложенія хлоромъ сѣра находится въ приемникѣ въ видѣ сѣрной кислоты.

Нелетучій остатокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ (нерастворившаяся часть представляетъ гангартъ, его прокаливаютъ и взвѣшиваютъ) и выпариваютъ съ избыткомъ сѣрной кислоты; образовавшійся при этомъ сѣрнокислый свинецъ отфильтровываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

Изъ кислаго раствора возгона, заключающаго хлористую сурьму и сѣрную кислоту, первую осаждаютъ сѣрводородомъ (взвѣшиваютъ въ видѣ Sb_2S_3), а вторую въ другой порціи раствора опредѣляютъ въ видѣ $BaSO_4$.

Производство анализа: а) Разложеніе минерала.

Разложеніе бурнонита хлоромъ дѣлается въ приборѣ, изображенномъ на рис. 30. Трубка для разложенія А, въ

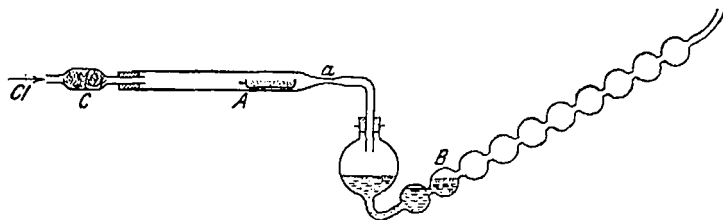


Рис. 30.

Приборъ для разложенія хлоромъ.

которой вещество обрабатывается хлоромъ, изготовляется изъ стеклянной трубки длинной въ 30 сант. и діаметромъ около 15 мм.; одинъ конецъ ея вытягивается на паяльной горѣлкѣ на протяженіи 10 сант. въ трубочку діаметромъ приблизительно въ 8 мм.; у а, т. е. въ мѣстѣ перехода толстой трубки въ тонкую дѣлается суженіе въ 2 мм., а тонкая трубка посрединѣ загибается подъ прямымъ угломъ. Къ трубкѣ А съ одной стороны присоединяется приемникъ, такъ наз. шариковая трубка, которая позволитъ очень хорошо промыть проходящій черезъ нее газъ. Въ приемникѣ наливается жидкость въ такомъ количествѣ, чтобы она за-

полнила 5-6 шариковъ, въ чемъ можно убѣдиться, если находящуюся въ томъ положеніи, какъ изображено на рисункѣ, жидкость перемѣститъ вдуваніемъ изъ большого шарика въ малые. Преимущества такого пріемника заключаются въ томъ, что газъ, проходящій попеременно изъ узкаго пространства въ широкое, входитъ въ тѣсное соприкосновение съ абсорбирующимъ веществомъ; кромѣ того исключается возможность перетягиванія жидкости, помѣщающейся въ большомъ шарикѣ, коль скоро давленіе въ немъ понизится. Съ другой стороны трубки А пропускаютъ хлоръ, получаемый или изъ бомбы или же приготовляемый по извѣстнымъ методамъ¹⁾. Хлоръ предварительно пропускаютъ черезъ промывалку съ водой (при пользованіи хлоромъ изъ бомбы этого можно не дѣлать) и затѣмъ черезъ двѣ промывалки съ концентрированной сѣрной кислотой; къ послѣдней присоединяютъ трубку, плотно заполненную сухой стеклянной ватой (С на рис. 30), задерживающей увлекаемые токомъ газа частички сѣрной кислоты. С съ А и А съ В, во избѣжаніе утечки газа, соединяютъ хорошими, правильно пробурованными деревянными пробками или лучше каучуковыми; послѣднія нужно предварительно долго кипятить въ натровой щелочи, чтобы удалить съ поверхности ихъ сѣру.

Тщательно измельченный минераль отвѣшивается ассистентомъ въ количествѣ отъ 0,8 до 1 гр. въ фарфоровой лодочкѣ, для чего ему нужно вручить сухую лодочку и приблизительно 1 гр. минерала во взвѣшенной трубчкѣ. Аппаратъ для разложенія хлоромъ долженъ быть уже наготовѣ такъ, чтобы можно было ввести лодочку въ трубку А и тотчасъ-же начать пропускать хлоръ. Пріемникъ наполняется 10% соляной кислотой съ примѣсью 3,5% винной кислоты.

Лодочка съ веществомъ вдвигается въ трубку А почти до перехвата а. Убѣдившись въ томъ, что приборъ держитъ,

¹⁾ Наиболе удобно получать хлоръ въ аппаратѣ Киппа изъ кубиковъ хлорной извести и 25% соляной кислоты, также изъ перекиси марганца и соляной кислоты или какавая красную соляную кислоту на сухой перманганатъ калия.

пропускают хлоръ приблизительно по 3 пузырька въ секунду¹⁾). При соприкосновеніи хлора съ минераломъ тотчасъ-же начинается реакція, сопровождающаяся нагрѣваніемъ. Когда будетъ замѣчено охлажденіе, то осторожно подогрѣваютъ бунзеновской горѣлкой до 300° (т. е. значительно ниже температуры краснаго каленія) то мѣсто трубки А, гдѣ помещается лодочка. Нагрѣваніе нужно регулировать такъ, чтобы возгонъ не собирался въ широкихъ частяхъ трубки А, а конденсировался позади перехвата а. Какъ только содержимое лодочки перестанетъ улетучиваться, аппаратъ охлаждають, прерываютъ токъ хлора и отдѣляютъ узкую и широкую части трубки А, для чего проплавливаютъ малымъ острымъ пламенемъ (ручной мѣхъ) перехватъ а и оттягиваютъ обѣ трубки одну отъ другой. Меньшую изъ нихъ оставляютъ въ соединеніи съ приемникомъ на ночь, чтобы возгонъ поглотилъ воду.

Лодочку вынимаютъ изъ трубки А при помощи загнутой крючкомъ стеклянной палочки и нагрѣваютъ на водяной банѣ въ стаканѣ іенскаго стекла емкостью въ 300 куб. сант. съ 50 куб. сант. 5% соляной кислоты. Какъ только вещество перейдетъ въ растворъ, лодочку вынимаютъ изъ стакана, ополаскиваютъ водой и разбавляютъ растворъ 50 куб. сант. воды. Если при этомъ получается осадокъ (гангартъ) его отфильтровываютъ, промываютъ и, прокаливъ въ платиновомъ тиглѣ, взвѣшиваютъ. Растворъ или, въ послѣднемъ случаѣ, фильтратъ разбавляютъ въ измѣрительной колбѣ водой до объема въ 250 куб. сант.

б) Опредѣленіе свинца.

50 куб. сант. вышеупомянутаго раствора смѣшиваютъ въ фарфоровой чашкѣ, покрытой внутри темной глазурью, емкостью въ 200 куб. сант. съ 1 куб. сант. 50% сѣрной кислоты, выпариваютъ насколько возможно на водяной банѣ и подъ конецъ на печи Финкенера до появленія густыхъ бѣлыхъ паровъ сѣрной кислоты. Послѣ охлажденія содер-

¹⁾ При отсутствіи нужнаго избытка хлора неокисленная сѣра улетучивается и собирается въ видѣ желтыхъ хлопьевъ въ приемникѣ; въ такомъ случаѣ токъ хлора нужно тотчасъ же усилить.

жимое чашки разбавляютъ 5 куб. сант. воды, чашку прикрываютъ и оставляютъ на ночь.

Выдѣлившійся сѣрнистый свинецъ фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a, промываютъ сначала 2⁰/₀ сѣрной кислотой, а затѣмъ спиртомъ и эфиромъ и нагреваютъ до начала краснаго каленія, при чемъ тигель Goosch'a долженъ находиться въ предохранительномъ тиглѣ.

с) Опредѣленіе сѣры.

На другой день обламываютъ заплавленный конецъ трубки а и въ теченіе получаса пропускаютъ черезъ трубку съ 10 шариками медленный токъ угольной кислоты, чтобы удалить большую часть растворившагося въ жидкости хлора. Затѣмъ вынимаютъ согнутый подъ прямымъ угломъ кусокъ трубки А изъ В, и растворяютъ находящійся въ немъ возгонъ въ соляной кислотѣ, содержащей винную кислоту (см. выше). Растворъ сливаютъ черезъ воронку въ измѣрительную полулитровую колбу, туда-же смываютъ содержимое приемника ¹⁾ и дополняютъ колбу до 500 куб. сант.

Въ 100 куб. сант. этого раствора опредѣляютъ сѣрную кислоту по методу, описанному въ упражненіи 37.

д) Опредѣленіе сурьмы и желѣза.

100 куб. сант. того же раствора служатъ для опредѣленія сурьмы и желѣза. Сурьму осаждаютъ сѣроводородомъ въ стаканѣ емкостью въ 300 куб. сант. изъ нагрѣтаго на водяной банѣ раствора, при чемъ пропускаютъ сѣроводородъ до охлажденія.

Съ осадкомъ сѣрнистой сурьмы поступаютъ дальше согласно упражненію 45, желѣзо опредѣляютъ въ фильтратѣ отъ сурьмы.

Отъѣтъ: (гангартъ), Sb, Pb, S въ разложенной части минерала; по вѣсу этихъ количествъ нужно вычислить процентный составъ.

Замѣчаніе: Разложеніе при помощи хлора примѣняется часто съ успѣхомъ для раздѣленія элементовъ, хло-

¹⁾ Незначительныя количества свободной молочной сѣры (см. выше) можно теперь окислить нѣсколькими каплями брома при нагреваніи.

риды которыхъ обладаютъ различной летучестью. Слѣдуетъ указать на то, что при анализѣ по этому методу веществъ, содержащихъ желѣзо, хлористое желѣзо находится обыкновенно какъ въ возгонѣ, такъ и въ остаткѣ.

47. Колориметрическое опредѣленіе свинца въ очень разведенномъ нейтральномъ растворѣ азотнокислаго свинца.

Общія замѣчанія относительно колориметріи. При колориметрическомъ анализѣ количество вещества опредѣляется путемъ сравненія интенсивности окраски его раствора съ интенсивностью окраски растворовъ того же вещества опредѣленной концентраціи.

Ярко окрашенные растворимыя соединенія (напр. перманганаты) изслѣдуются непосредственно, другія же приходится перевести въ окрашенные путемъ соотвѣтственно подобранныхъ реактивовъ (напр. амміакъ при помощи реактива Несслера). Помимо истинныхъ растворовъ колориметрически часто анализируютъ окрашенные жидкости, получаемыя изъ очень разведенныхъ растворовъ при помощи такихъ реактивовъ, которые при бѣльшихъ концентраціяхъ осаждаютъ растворенное вещество.

Подобные растворы нужно изслѣдовать обыкновенно сейчасъ же послѣ ихъ приготовленія, въ противномъ случаѣ при продолжительномъ стояніи наступаетъ выдѣленіе вещества въ видѣ хлопьевъ. Примѣромъ является нижеприводимое колориметрическое опредѣленіе свинца, изслѣдуемаго въ видѣ сѣрнистаго его соединенія.

Колориметрія съ особымъ успѣхомъ примѣняется при опредѣленіи очень малыхъ, другимъ путемъ трудно опредѣлимыхъ, количествъ.

Колориметрическое опредѣленіе можно сдѣлать по двумъ методамъ. Первый изъ нихъ заключается въ томъ, что отыскивается такой растворъ извѣстной концентраціи, который при равной толщинѣ слоя имѣетъ ту же окраску, что и изслѣдуемый, а слѣдовательно и ту же концентрацію. Дѣлается это очень просто (см. ниже): изъ окрашенныхъ, неизмѣняющихся при храненіи жидкостей можно приготовить постоянную скалу образцовыхъ растворовъ различныхъ

концентрацій для сравненія. Второй методъ основанъ на томъ фактѣ, что два раствора одного и того же вещества являются одинаково окрашенными въ слояхъ различной толщины въ томъ случаѣ, если концентрации ихъ обратно пропорціональны толщинѣ ихъ слоевъ.

Въ особыхъ аппаратахъ (колориметрахъ) мѣняютъ высоту слоя одного изъ сравниваемыхъ растворовъ, пока оба не сдѣлаются одинаково окрашенными, и вычисляютъ исконую концентрацію изъ отношеній высотъ слоевъ.

Методъ: данное количество раствора свинца смѣшивается съ избыткомъ сульфида и въ ряду такимъ же способомъ приготовленныхъ изъ чистаго азотнокислаго свинца сравнительныхъ растворовъ различной, но извѣстной концентрации, отыскивается тотъ, который является одинаково окрашеннымъ въ слой той же толщины. Его концентрація есть концентрація изслѣдуемаго раствора.

Производство опредѣленія¹⁾: Около 1 гр. самага чистаго продажнаго азотнокислаго свинца высушивается при 120°, отсюда отвѣшиваютъ 0,0160 гр. и растворяютъ въ измѣрительной литровой колбѣ. Этимъ растворомъ (А), заключающимъ въ 1 куб. сант. 0,01 млг. свинца, наполняютъ бюретку, изъ которой отливаютъ въ измѣрительные цилиндры 40, 30, 20 и 10 куб. сант. жидкости и разбавляютъ каждую порцію до объема въ 50 куб. сант.; такимъ образомъ получаютъ четыре новыхъ раствора (В, С, D, E), въ 1 куб. сант. которыхъ соотвѣтственно заключается 0,008, 0,006, 0,004 и 0,002 млг. свинца.

На одной изъ 10 пробирокъ одинаковаго діаметра и высоты дѣлается мѣтка на разстояніи 3 сант. отъ края; на той-же высотѣ, считая отъ основанія, и тѣмъ-же способомъ наносятся мѣтки на 9 остальныхъ пробиркахъ. № 1 наполняютъ до мѣтки испытуемымъ растворомъ свинца, № 2 до № 6 образцовыми растворами А, В, С, D, E, № 7 чистой водой; затѣмъ въ каждую изъ нихъ прибавляютъ 3—4 капли безцвѣтнаго приблизительно 10% раствора сѣрнистаго ам-

¹⁾ Если есть въ распоряженіи колориметръ, то при анализѣ пользуются таковымъ.

монія или натрія, тщательно взбалтываютъ и сравниваютъ ихъ окраски.

Оба раствора, образцовый и анализируемый, ставятъ рядомъ и разсматриваютъ одновременно сверху, положивъ подъ пробирки равномѣрно освѣщенную разсѣяннымъ свѣтомъ поверхность (напримѣръ, листъ бумаги или что-нибудь подобное). Безъ труда удается установить, между какими концентраціями образцовой шкалы лежитъ концентрація испытуемого раствора. Послѣ этого готовятъ три новыхъ образцовыхъ раствора промежуточныхъ концентрацій такъ, чтобы содержаніе свинца въ 1 куб. сант. постепенно повышалось отъ одного къ другому на 0,0005 мг.; этими растворами наполняютъ пробирки № 8, 9 и 10 и вновь сравниваютъ ихъ съ испытуемымъ.

Положимъ окраска анализируемого раствора лежитъ между окрасками С и D (0,006 и 0,004 мг.); въ такомъ случаѣ концентраціи трехъ новыхъ растворовъ будутъ 0,0055, 0,0050, 0,0045 мг. въ 1 куб. сант., т. е. для полученія ихъ нужно 27,5, 25 и 22,5 куб. сант. раствора А разбавить до 50 куб. сант.

Анализъ долженъ быть повторенъ до полученія постоянныхъ результатовъ. Такимъ путемъ можно опредѣлить концентрацію анализируемого раствора свинца съ точностью до 0,0005 мг. Рв въ 1 куб. сант.

Если количество свинца въ испытуемомъ растворѣ больше 0,01 мг. въ 1 куб. сант., то потемнѣніе, обусловливаемое растворомъ сѣрнистаго металла, слишкомъ сильно; жидкость въ такомъ случаѣ нужно соответственнымъ образомъ разбавить.

Результатъ выразить: число мг. Рв въ 25 куб. сант.

IV. Электроанализъ.

Общія свѣдѣнія.

Водные растворы многихъ веществъ¹⁾ являются, какъ извѣстно, проводниками электрическаго тока, и именно про-

¹⁾ Въ обычныхъ электроаналитическихъ работахъ примѣняются только водные растворы.

водниками второго класса, т. е. прохожденіе электричества черезъ такіе растворы связано съ извѣстными химическими реакціями. Согласно теоріи электролитической диссоціаціи въ растворахъ такихъ веществъ, называемыхъ электролитами, кромѣ недиссоціированныхъ молекулъ находятся еще „іоны“, образующіеся вслѣдствіе соединенія положительныхъ и отрицательныхъ электрическихъ зарядовъ (электроновъ) съ атомами или атомными группами и отличающіеся отъ обыкновенной, электрически нейтральной формы химическихъ веществъ только своимъ $+$ или $-$ зарядомъ.

Если подвергнуть растворъ электролита дѣйствию соотвѣтственно подобранныхъ электрическихъ силъ, для чего въ жидкость опускаются проводники первого класса, такъ назыв. электроды, соединенные съ полюсами источника тока, то іоны, до этого момента равномерно распредѣленные въ растворѣ, начинаютъ перемѣщаться. Подъ вліяніемъ электрическаго заряда электродовъ отрицательно заряженные іоны, такъ назыв. „аніоны“, переносятся на электродъ, связанный съ положительнымъ полюсомъ источника тока, т. е. на „анодъ“, и положительно заряженные іоны, такъ назыв. „катіоны“ на отрицательный—„катодъ“.

На электродахъ противоположно заряженные іоны теряютъ свой зарядъ, переходятъ въ электрически нейтральное состояніе и пріобрѣтаютъ обычные свойства химической матеріи, которая во многихъ случаяхъ, выдѣляясь на электродахъ, не подвергается дальнѣйшимъ измѣненіямъ, напр., металлы въ видѣ твердаго налета, газы въ видѣ пузырьковъ; въ другихъ случаяхъ наступаетъ реакція съ растворителемъ электролита, такъ напр., при электролизѣ хлористаго натрія на катодѣ образуется не свободный натрій, а гидратъ его окиси, при чемъ выдѣляется водородъ.

Преимущественно случаями первого рода пользуются для количественныхъ опредѣленій, вторые же встрѣчаются рѣдко; къ нимъ можно отнести, напр., электролитическое опредѣленіе щелочей и щелочныхъ земель, основанное на титрованіи образовавшагося электролитически основанія.

Вообще же электрическій токъ служитъ для осажденія опредѣляемаго вещества, которое затѣмъ взвѣшивается.

Такимъ образомъ большинство электроаналитическихъ методовъ нужно отнести къ гравиметрѣн. Важнѣйшими изъ нихъ являются методы опредѣленія металловъ, которые за немногими исключеніями осаждають на катодѣ. Исключеніями являются металлы, которые вслѣдствіе „аноднаго окисленія“ могутъ быть переведены въ нерастворимыя устойчивыя на воздухѣ, а слѣдовательно могущія найти примѣненіе при анализѣ окиси. Въ то время, какъ на катодѣ идутъ процессы возстановленія, на анодѣ, гдѣ выдѣляется обыкновенно кислородъ, происходитъ окисленіе. Такъ напр., свинецъ и марганецъ могутъ быть количественно осажжены на анодѣ въ видѣ перекисей.

Въ послѣднее время въ отдѣльныхъ случаяхъ съ успѣхомъ опредѣляютъ электролитически истинные аніоны, напр., кислоты. Для этой цѣли пользуются металлическимъ анодомъ, который съ соответствующимъ аніономъ даетъ нерастворимую соль: іонъ хлора, напр., можно перевести въ хлористое серебро. Практическаго значенія однако эти методы пока не имѣють, электролитическое-же осажденіе металловъ благодаря удобному и быстрому выполненію приобретаетъ все возрастающее значеніе, какъ въ технику, такъ и въ науку.

Напряженіе, сила тока и сопротивленіе находятся въ тѣсной зависимости, опредѣляемой закономъ Ома:

$$\text{Сила тока} = \frac{\text{напряженіе}}{\text{сопротивленіе}} \text{ или } A = \frac{V}{\Omega}.$$

Гдѣ A — сила тока въ амперахъ, V — напряженіе въ вольтахъ и Ω — сопротивленіе въ омахъ.

Не входя въ подробное разсмотрѣніе этого закона, изучаемаго въ элементарной физикѣ, укажемъ на нѣкоторые важныя для электроанализа пункты.

Вліяніе напряженія. Всѣ электролиты обладаютъ особой имъ присущей величиной потенциала разложенія. Чтобы іонъ выдѣлился изъ раствора на электродѣ, необходима характерная для каждаго рода іоновъ разность потенциаловъ между растворомъ и электродомъ. Разность эта, носящая названіе „потенциала выдѣленія“ (*Abscheidungs-spannung*) въ извѣстныхъ предѣлахъ зависитъ отъ концентраціи находящихся въ растворѣ іоновъ; о величинѣ этой разности даетъ представленіе нижеслѣ-

дующая табличка, содержащая потенциалы выдѣленія для нормальной концентрации іоновъ нѣкоторыхъ металловъ; потенциалъ выдѣленія водорода произвольно принять равнымъ нулю:

Mg	Al	Mn	Zn	Cd	Fe	N
+ 1,48	+ 1,28	+ 1,07	+ 0,77	+ 0,42	+ 0,34	+ 0,23
	Pb	Cu	Hg	Ag		
	+ 0,15	— 0,33	— 0,75	— 0,77 V.		

Уменьшеніе концентрации іоновъ въ 10 разъ повышаетъ потенциалъ разложенія на $\frac{0,06}{n}$ V (n = валентности іона); отсюда видно, что величина этого потенциала можетъ быть значительно измѣнена въ зависимости отъ очень большихъ измѣненій концентрации.

Необходимая для электролитическаго разложенія какаго-либо соединения электровозбудительная сила равна суммѣ потенциаловъ выдѣленія аніона и катиона. Разность потенциаловъ обоихъ электродовъ, а слѣдовательно и напряженіе источника тока, должна быть больше этой суммы, — при болѣе низкомъ напряженіи электролитическое разложеніе не происходитъ.

Какъ было упомянуто, потенциалы разложенія различныхъ іоновъ не одинаковы; это обстоятельство даетъ возможность раздѣлить два металла, находящіеся совмѣстно въ растворѣ, посредствомъ такого подбора разности потенциаловъ на электродахъ („напряженіе на зажимахъ“), чтобы она была достаточна для выдѣленія одного изъ металловъ и была-бы меньше потенциала разложенія другой соли. Когда одинъ изъ металловъ выдѣленъ, можно, повышая напряженіе, осадить и второй.

Впрочемъ непосредственно раздѣлить металлы такимъ образомъ не всегда удается, вслѣдствіе слишкомъ малой разности значеній потенциаловъ разложенія обоихъ металловъ; въ такихъ случаяхъ часто съ успѣхомъ прибѣгаютъ къ помощи нѣкоторыхъ веществъ (наиболѣе употребителенъ KCN), образующихъ при прибавленіи къ электролизируемой жидкости комплексные іоны съ однимъ или обоими металлическими іонами. Образованіе комплексныхъ формъ пони-

жаетъ обыкновенно концентрацію іоновъ въ чрезвычайно сильной степени, слѣдствіемъ чего является измѣненіе потенциаловъ разложенія раздѣляемыхъ металловъ, дающее возможность отдѣлить ихъ электролитически другъ отъ друга.

Принимая во вниманіе потенциалъ разложенія, нужно вычисленіе силы тока при электролизахъ производить не по обычной формулѣ Ома, а по слѣдующей

Сила тока = $\frac{\text{напряжение на электродахъ минусъ потенциалъ разложенія}}{\text{сопротивленіе}}$

Итакъ, согласно вышесказанному, измѣненіе напряженія имѣетъ для электроанализа очень большое значеніе. Обыкновенно ограничиваются измѣненіемъ разности потенциаловъ между обоими электродами при помощи включеннаго параллельно электролиту вольтметра. При раздѣленіи металловъ, потенциалы разложенія которыхъ близки, нужно регулировать „катодный потенциалъ“, т. е. разность потенциаловъ между катодомъ и электролизируемымъ растворомъ; для этого нужны болѣе сложные приспособленія (см. литературу).

Сила тока. Согласно закону Фарадея, количество вещества, осаждающагося при электролизѣ на электродахъ, пропорціонально силѣ тока: чѣмъ послѣдняя больше, тѣмъ быстрѣе протекаетъ электроанализъ.

Въ уменьшеніи сопротивленія электролита прибавленіемъ кислоты и т. д. мы имѣемъ средство увеличить силу тока, не измѣняя напряженія на зажимахъ; но увеличеніе это имѣетъ границы, потому что при прохожденіи слишкомъ большихъ количествъ электричества черезъ электроды, т. е. при слишкомъ большой плотности тока въ области, окружающей электродъ, наступаетъ уменьшеніе количества іоновъ, не успѣвающихъ прійти путемъ диффузіи и конвекціи на мѣсто выдѣлившихся, вслѣдствіе чего возникаютъ побочныя реакціи на электродахъ при участіи растворителя, выражающіяся въ томъ, напр., что на катодѣ выдѣляется водородъ, а на анодѣ кислородъ.

Эти послѣднія явленія должны быть по возможности устранены: водородъ, напр., превращаетъ отлагающійся металлическій слой въ губчатую, хрупкую массу совершенно

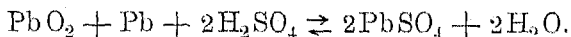
непригодную для количественнаго опредѣленія. Во избѣжаніе подобныхъ нежелательныхъ явленій въ каждомъ электроанализѣ указана необходимая плотность тока, т. е. отношеніе между силой тока и поверхностью электродовъ подъ названіемъ „нормальной плотности тока“ т. е. $\approx N. D._{100}$ на 1 кв. дцм. ≈ 100 кв. сант. поверхности электродовъ.

Если напр., при какомъ-либо электролизѣ указано „ $N. D._{100} = 1 \text{ A}$ “, а поверхность взятаго катода¹⁾ опредѣлена въ 25 кв. сант., то сила тока должна равняться 0,25 А.

Сила тока отсчитывается по амперметру, включенному послѣдовательно сосуду, въ которомъ происходитъ электролизъ.

Сопротивленіе. Было уже указано, что силу тока можно регулировать, измѣняя составъ электролита, т. е. мѣняя внутреннее сопротивленіе. Включая внѣшнее сопротивленіе между источникомъ тока и электролитическимъ сосудомъ, можно понизить напряженіе на электродахъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ уменьшить и силу тока. Для этой цѣли употребляютъ такъ назыв. регулируемое сопротивленіе (Regulierwiderstand), которое позволяетъ путемъ перемѣщенія контакта по проволоцѣ, измѣнять сопротивленіе послѣдней. Каждый такой приборъ снабженъ указаніемъ его сопротивленія въ омахъ, а также максимальной силы тока въ амперахъ, при которой имъ можно пользоваться.

Источники тока. Наиболее удобнымъ въ данномъ случаѣ источникомъ тока является свинцовый аккумуляторъ. Уравненіе реакціи, дающей токъ, слѣдующее:



При зарядкѣ аккумулятора съ помощью подходящаго первичнаго источника тока (городская станція и т. д.) про-

¹⁾ Поверхность часто употребляемыхъ цилиндрическихъ проволочныхъ катодовъ вычисляется по формулѣ $S = 2d\pi n \cdot l \cdot b$, гдѣ S обозначаетъ поверхность, d — діаметръ проволоки, n — число ячеекъ въ 1 кв. сант., l — окружность цилиндра и b — его высоту. При употребленіи свѣтки съ очень маленькими ячейками можно считать ее за сплошную пластинку съ тѣми же внѣшними размѣрами.

цессъ протекаетъ справа налѣво, при разрядѣ — въ обратномъ направленіи.

Въ заряженномъ аккумуляторѣ находящіеся другъ противъ друга перекись свинца (+) и металлическій свинецъ (—) погружены въ разведенный растворъ сѣрной кислоты. Электровозбудительная сила аккумулятора вскорѣ послѣ зарядки падаетъ до 2-хъ вольтъ и сохраняетъ эту величину въ теченіе большей части разряда. Какъ только электровозбудительная сила аккумулятора, измѣряемая предъ каждымъ употребленіемъ упадетъ до 1,90 V¹⁾, его нужно зарядить вновь. Последовательнымъ соединеніемъ нѣсколькихъ аккумуляторовъ получаютъ источникъ тока болѣе высокаго, чѣмъ 2 V, напряженія.

Электроды. Въ количественномъ электроанализѣ пользуются почти исключительно платиновыми электродами и тѣмъ изъ нихъ, на которыхъ будетъ происходить осажденіе, придаютъ по возможности большую поверхность, чтобы имѣть возможность примѣнить токъ большой силы (см. ниже).

Если для осажденія употребляютъ платиновую чашку (въ нѣкоторыхъ случаяхъ цѣлесообразнѣе съ матовой поверхностью), въ которую непосредственно вливается пред-

назначенный для электроанализа растворъ, то вторымъ электродомъ обыкновенно берутъ меньшій продырявленный платиновый кружокъ, укрѣпленный на толстой проволоцѣ изъ сплава платины съ придіемъ (см. рис. 31 I). Если электролизъ ведется въ стеклянномъ стаканѣ, то въ качествѣ электрода для осажденія употребляютъ тонкую платиновую сѣтку, согнутую въ видѣ цилиндра, об-

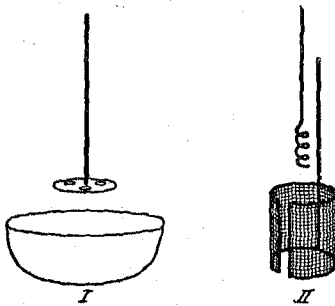


Рис. 31.

Платиновые электроды.

тянутую по краямъ болѣе толстой проволокой и снабженную проволокой для укрѣпленія на штативѣ, вторымъ электро-

¹⁾ Болѣе точное представленіе о степени разряда даетъ намѣреніе плотности кислоты.

домъ служить толстая платиновая проволока, завитая на концѣ въ спираль.

Сосудъ для электролиза и электроды укрѣпляются на спеціальному штативѣ, латуныя подвижныя части котораго снабжены зажимами для соединенія съ источникомъ тока, а стержень во избѣжаніе короткаго замыканія сдѣланъ изъ стекла.

Платиновая чашка устанавливается на металлическомъ кольцѣ¹⁾, связанномъ съ источникомъ тока, а электроды зажимаются въ особыхъ держалкахъ. Сосуды во время электролиза должны быть покрыты соответственнымъ образомъ продырявленными часовыми стеклами.

Приспособленіе для вращенія электрода будетъ описано въ упражненіи 50.

Упомянемъ еще, что нѣкоторые металлы, которые не удается получить электролитически въ формѣ удобной для взвѣшиванія, можно осадить на такъ наз. ртутномъ катодѣ (см. упражненіе 51).

Выборъ электролита. Для электролитическаго опредѣленія металловъ примѣняются преимущественно растворы сѣрнокислыхъ и азотнокислыхъ солей (почему не хлористыхъ?). Какъ было сказано выше, для повышенія проводимости къ электролиту прибавляютъ иногда небольшія количества минеральныхъ кислотъ, а также часто, съ цѣлью вызвать образованіе комплексныхъ формъ, (каковы металламиаки, комплексныя ціанистыя соли, щавелевокислыя и т. д.) — растворы соответствующихъ реактивовъ. Прибавленіе кислотъ къ растворамъ даетъ возможность раздѣлить металлы, стоящіе въ электрохимическомъ ряду (Spannungsreihe) по разнымъ сторонамъ отъ водорода; только одинъ металлъ, болѣе благородный, чѣмъ водородъ, можетъ быть выдѣленъ²⁾ въ присутствіи кислотъ (ср. раздѣленіе Cu и Ni, анализъ 49).

¹⁾ Кольцо можетъ быть снабжено тремя платиновыми штифтами для болѣе надежнаго контакта.

²⁾ Нѣкоторое значеніе имѣетъ здѣсь явленіе такъ называемаго перенапряженія.

Ускоренный электролизъ. Въ холодномъ неподвижномъ растворѣ электролизъ часто продолжается много часовъ; чтобы ускорить процессъ, растворъ можно нагрѣть, что увеличиваетъ прежде всего проводимость, затѣмъ уменьшаетъ внутреннее треніе, а слѣдовательно увеличиваетъ обуславливаемую этимъ послѣднимъ величину конвекціи и диффузіи.

Несравненно болѣе дѣйствительное ускореніе достигается при энергичномъ помѣшиваніи электролита (ускоренный электролизъ): сила тока въ этомъ случаѣ, благодаря тому, что электроды приходятъ въ соприкосновеніе съ новыми частями раствора, можетъ быть повышена во много разъ.

Обыкновенно при ускоренномъ электролизѣ быстро вращаютъ при помощи небольшого мотора не тотъ электродъ, на которомъ происходитъ осажденіе, а другой, играющій одновременно роль мѣшалки.

48. Электролитическое опредѣленіе мѣди въ нейтральномъ растворѣ мѣднаго купроса.

Методъ: Металлическая мѣдь осаждается изъ слабо подкисленного сѣрной кислотой раствора на сѣтчатомъ катодѣ при помощи тока въ 2 V (аккумуляторъ) и взвѣшивается.

Производство опредѣленія: необходимы слѣдующіе приборы: 1 сѣтчатый катодъ по Винклеру 10 сант. въ окружности и 5 сант. высоты, 1 спиральный электродъ, 1 аккумуляторъ, 1 вольтметръ (0—5 V), 1 штативъ со стекляннымъ стержнемъ и всѣми принадлежностями, 1 разрѣзанное пополамъ часовое стекло съ двумя отверстиями.

Катодъ промываютъ горячей азотной кислотой, водой и, наконецъ, чистымъ алкоголемъ, сушатъ четверть часа при 100°, помѣщаютъ на 1/2 часа въ экзикаторъ и взвѣшиваютъ. Въ то же время устанавливаютъ части прибора, какъ схематически указано на рис. 32.

Концы изолированной мѣдной проволоки, служащей для соединенія, очищаютъ отъ изолирующаго слоя и тщательно обкабливаютъ ножомъ или напильникомъ, также тщательно

очищаютъ всё зажимы и контакты. Катодъ долженъ почти касаться дна стакана іенскаго стекла емкостью въ 200 куб. сант., который ставятъ на сѣтку, анодная же спираль должна точно совпадать съ осью катоднаго цилиндра. Стаканъ покрываютъ разрѣзаннымъ пополамъ часовымъ стекломъ съ двумя отверстіями; Токъ пока не замыкаютъ (проверить напряженіе аккумулятора!).

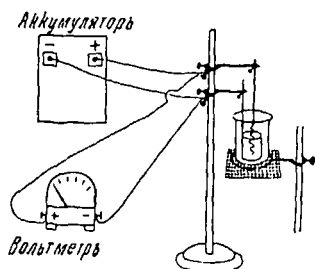


Рис. 32.

Приборъ для электролиза.

25 куб. сант. раствора сѣрно-кислой мѣди вносятъ съ помощью пипетки въ стаканъ, смѣшиваютъ съ 1 куб. сант. концентрированной сѣрной кислоты и разбавляютъ водой приблизительно до объема въ 100 куб. сант., чтобы катодъ былъ покрытъ совершенно; затѣмъ подогреваютъ стаканъ такъ назыв. микрогорѣлкой до 80—90°, слѣдя за тѣмъ, чтобы растворъ не кипѣлъ, и замыкаютъ токъ; тотчасъ же начинается отложеніе металлической мѣди на катодѣ. Черезъ 50—60 минутъ растворъ обыкновенно обезцвѣчивается; при помощи капиллярной трубки каплю его переносятъ на часовое стекло (подложить бѣлую бумагу!) и пробуютъ на присутствіе мѣди желѣзистоосениродистымъ калиемъ. Когда въ растворѣ мѣди такимъ образомъ не обнаруживается, снимаютъ часовое стекло, быстро поднимаютъ штативъ съ электродами и погружаютъ ихъ осторожно, не прерывая тока, въ наполненный на $\frac{2}{3}$ горячей водой стаканъ іенскаго стекла емкостью въ 200 куб. сант. Черезъ 10 минутъ размыкаютъ токъ, промываютъ покрытый слосмъ мѣди катодъ алкоголемъ, высушиваютъ и взвѣшиваютъ, какъ раньше. Растворъ еще разъ испытываютъ желѣзистоосениродистымъ калиемъ.

Повторное опредѣленіе дѣлаютъ съ тѣмъ же осадкомъ. Результатъ: Cu въ 25 куб. сант.

49. Электролитическое опредѣленіе мѣди и никкеля въ нейтральномъ растворѣ ихъ сѣрнокислыхъ солей.

Методъ: Сперва осаждаютъ изъ подкисленнаго сѣрной кислотой раствора мѣдь, а затѣмъ никкель, прибавивъ предварительно къ раствору углекислаго аммонія до щелочной реакціи.

Производство опредѣленія: Кромѣ приборовъ, указанныхъ въ упражненіи 48 нужны еще слѣдующіе: 1 амперметръ 0—1 А), 1 регулирующееся сопротивление (5Ω , 2 А¹) и второй аккумуляторъ.

25 куб. сант. раствора вливаютъ въ стаканъ іенскаго стекла емкостью въ 20 куб. сант., подкисляютъ однимъ куб. сант. сѣрной кислоты и разбавляютъ такимъ количествомъ воды, чтобы доходящій почти до дна сѣтчатый катодъ былъ покрытъ растворомъ. Осажденіе и взвѣшивание мѣди дѣлается такъ, какъ въ предыдущемъ упражненіи, съ той разницей, что покрытый слоемъ мѣди электродъ ополаскивается водой, которую затѣмъ прибавляютъ къ раствору никкеля.

При опредѣленіи никкеля распредѣленіе частей прибора нѣсколько иное, а именно: послѣдовательно первому включаютъ второй аккумуляторъ, а въ цѣпь между аккумуляторомъ и электродомъ включаютъ регулирующееся сопротивление и амперметръ.

Къ раствору никкеля, осторожно приподнявъ часовое стекло, прибавляютъ около 10 гр. твердаго углекислаго аммонія и медленно нагреваютъ, что сопровождается выдѣленіемъ угольной кислоты и амміака; затѣмъ въ растворъ опускаютъ катодъ, съ поверхности котораго предварительно удалена азотной кислотой мѣдь, и замыкаютъ токъ. Электролизъ ведется при 50—60°, а сопротивление регулируется такъ, чтобы $N.D._{100} =$ приблизительно 1,3 А (Напряжение между электродами достигаетъ 3—4 V). Небольшія количества окиси никкеля, выдѣляющіяся иногда на анодѣ, легко исче-

1) Само собой понятно, что въ данномъ случаѣ можно пользоваться всякимъ сопротивленіемъ.

заютъ, если прервать токъ на короткое время. Черезъ $1\frac{1}{2}$ —2 часа осажденіе никкеля обыкновенно заканчивается.

Каплю раствора испытываютъ растворомъ тиоуглекислаго калия, и если получается слабое розовое окрашивание, осажденіе считаютъ законченнымъ; покрытый блестящимъ, похожимъ на платину, слоемъ никкеля катодъ промываютъ такъ же, какъ въ предыдущемъ случаѣ и взвѣшиваютъ.

Отвѣтъ: Cu и Ni въ 25 куб. сант.

50. Быстрое опредѣленіе свинца въ нейтральномъ растворѣ азотнокислой его соли.

Методъ: Свинецъ осаждаютъ на анодѣ въ видѣ PbO_2 изъ сильно подкисленнаго азотной кислотой раствора. Чтобы ускорить осажденіе, второй электродъ, въ данномъ случаѣ катодъ ¹⁾, приводятъ во вращательное движеніе.

Производство опредѣленія: Необходимы слѣдующіе приборы: малый электромоторъ приблизительно въ $\frac{1}{100}$ PS съ регуляторомъ скорости вращенія, 1 держалка для мѣшалки съ зажимомъ съ приспособленіемъ для прочнаго укрѣпленія мѣшалки, и съ тройнымъ шкивомъ, 1 электролитическій штативъ съ принадлежностями (1 кольцо съ 3 платиновыми штпфтами ²⁾, 1 матовая платиновая чашка емкостью приблизительно въ 200 куб. сант., 1 электродъ въ видѣ кружка съ осью изъ придиистой платины въ 2 мм., 3—4 аккумулятора, 1 регулируемое сопротивление, 3 Ω , 10 A), 1 вольтметръ (0—10 V), 1 амперметръ (0—10 A), 1 разрывное пополамъ и продырявленное часовое стекло.

Перекись свинца осаждается въ матовой (классеновской) платиновой чашкѣ, служащей анодомъ; ее промываютъ азотной кислотой и водой, высушиваютъ при 200° въ сушильномъ шкафу и взвѣшиваютъ. Общее расположеніе всѣхъ

1) Въ большинствѣ ускоренныхъ электролитическихъ опредѣленій металловъ вращается анодъ.

2) Всѣ перечисленныя части собраны въ штативѣ для ускореннаго электроанализа, предложенномъ А. Финнеромъ (изготавлиется фирмой бр. Гааске, Aachen, и стоитъ около 150 марокъ).

приспособленій изображено на рис. 33. Передача движенія оси мотора, къ которой прикрѣпляется катодъ, производится посредствомъ шнура и регулируется такъ, чтобы катодъ, вращаясь въ водѣ, дѣлалъ около 500 оборотовъ въ минуту.

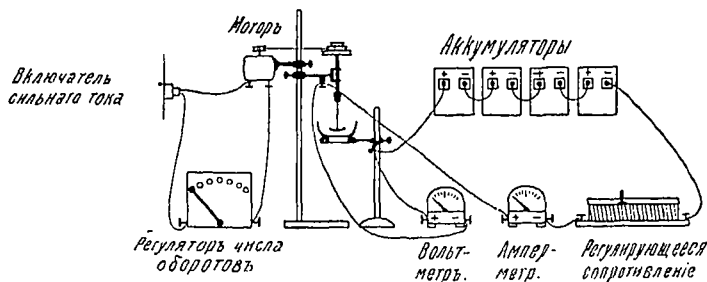


Рис. 33.

Приборъ для ускореннаго электролиза.

Соединивъ моторъ съ сопротивленіемъ, играющимъ роль регулятора числа оборотовъ мотора¹⁾, и съ источникомъ сильного тока, приводятъ въ движеніе электроды и тщательно центрируютъ его въ мѣстѣ прикрѣпленія къ держалкѣ посредствомъ винтового зажима, на который, для предохраненія отъ дѣйствія паровъ кислоты, слѣдуетъ надѣть каучуковый чехоль (можно сдѣлать изъ каучуковаго пальца).

Кольцо, на которомъ помѣщается платиновая чашка, прикрѣпляется къ отдѣльному питателю со стекляннымъ стержнемъ, такъ какъ первый, благодаря вращенію мотора, колеблется. Вращающійся электродъ погружаютъ въ чашку приблизительно на половину ея глубины.

Окончивъ всё приготовленія, вливаютъ въ чашку 25 куб. сант. раствора свинца, прибавляютъ 15 куб. сант. концентрированной азотной кислоты и столько воды, чтобы жидкость, послѣ погруженія въ нее катода, не доходила приблизительно на 2 сант. до краевъ чашки.

Чашку покрываютъ разрываннымъ пополамъ часовымъ стекломъ съ отверстіемъ, нагрѣваютъ почти до кипѣнія,

1) При приведеніи мотора въ движеніе силу тока нужно увеличивать постепенно.

приводятъ въ движеніе катодъ, включаютъ электролизирующій токъ (аккумуляторы) и удаляютъ горѣлку.

Токъ регулируютъ такъ, чтобы сила его достигала 5 А; напряженіе на зажимахъ будетъ отъ 3 до 4 V. Черезъ 10 минутъ размыкаютъ на нѣсколько секундъ токъ, чтобы ускорить раствореніе выдѣлившаго на катодѣ металлическаго свинца, то же повторяютъ въ концѣ анализа. Черезъ 30 минутъ испытываютъ растворъ сѣрнистымъ аммоніемъ на свинецъ, и въ случаѣ отрицательнаго результата размыкаютъ оба тока, осторожно промываютъ чашку горячей водою, высушиваютъ въ теченіе одного часа при 200° и взвѣшиваютъ.

Вѣсъ полученной такимъ образомъ перекиси свинца умножаютъ на эмпирическій коэффициентъ 0,8643¹⁾ и получаютъ количество металлическаго свинца.

Слой перекиси удаляется изъ чашки съ помощью разбавленной азотной кислоты и азотистокислаго натрія (тяга!).

Отвѣтъ: Pb въ 25 куб. сант.

Примѣчаніе: такимъ же способомъ опредѣляютъ Mn въ видѣ MnO₂. Если чашку сдѣлать катодомъ, то съ помощью вышеописаннаго аппарата можно въ короткое время сдѣлать электроанализъ почти всѣхъ тяжелыхъ металловъ.

51. Ускоренное электролитическое опредѣленіе ртути въ подкисленномъ слабой азотной кислотой растворѣ азотнокислой закиси ртути при помощи ртутнаго катода.

Методъ: ртуть, играющая роль катода, вливается въ особый сосудъ, въ дно котораго вилавлено нѣсколько платиновыхъ проволокъ, приводящихъ токъ; сосудъ со ртутью предъ анализомъ взвѣшивается.

При электролизѣ (вращающій анодъ) слабо подкисленнаго азотной кислотой раствора азотнокислой соли закиси ртути выдѣляется на катодѣ металлическая ртуть, благодаря чему количество ея въ сосудѣ возрастаетъ; ртуть промываютъ, высушиваютъ и вмѣстѣ съ сосудомъ взвѣшиваютъ. Привѣсъ дастъ количество электролитически образовавшейся ртути.

Производство опредѣленія: Необходимые приборы:

1) Вмѣсто теоретическаго 0,8652; перекись свинца удерживаетъ небольшое количество воды.

3 аккумулятора, регулирующееся сопротивление, приспособление для вращения анода, амперметр, вольтметр такой же, какъ въ упражненіи 50, колбочка іенскаго стекла емкостью въ 75 куб. сант. съ тремя платиновыми проволоками длиною въ 7 мм. и толщиною отъ 0,5 до 0,6 мм., вплавленными въ края вогнутого внутрь дна (см. рис. 34.), 1 круглая мѣдная пластинка около 9 сант. въ діаметрѣ, 1 спиральный анодъ (см. рис. 34) изъ платинопридіевой проволоки толщиною въ 2 мм. (діаметръ спирали около 2 сант., длина оси около 10 сант.), 1 штативъ для электролиза, 1 кольцо съ платиновыми штифтами и 1 воронка.

Расположеніе частей прибора то же, что и въ предыдущемъ упражненіи (см. рис. 33).

Въ абсолютно чистую колбочку наливаютъ столько самой чистой ртути, чтобы она покрывала платиновыя проволоки (около 30—40 гр.), затѣмъ колбочку споласкиваютъ два раза самымъ чистымъ спиртомъ и столько же разъ эфиромъ¹⁾, улечивающимся безъ остатка, осторожно вращаютъ для болѣе полного промыванія ртути и, осторожно, не проливая ртути, декантируютъ промывающую жидкость. Пары эфира отсасываютъ изъ колбочки тромпой (удобнѣе въ вакуумэкзеккаторѣ), вытираютъ ее снаружи, помѣщаютъ въ экзеккаторъ и черезъ 1/2 часа взвѣшиваютъ.

Затѣмъ наливаютъ въ колбочку 25 куб. сант. слегка подкисленнаго азотной кислотой раствора азотнокислой закиси ртути, ставятъ ее на мѣдную пластинку, а послѣднюю на кольцо штатива.

Ось вращающагося анода пропускаютъ черезъ маленькую вставленную въ горлышко колбочки воронку съ отломанной трубкой (см. рис. 34), укрѣпляютъ анодъ на разстояніи 1 1/2 сант. отъ поверхности ртути и приводятъ его въ движеніе со скоростью приблизительно 500 оборотовъ въ

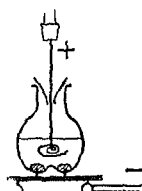


Рис. 34.

Приспособленіе для электролиза съ ртутнымъ катодомъ.

¹⁾ Эфиръ долженъ быть высушенъ надъ натріемъ и перегнанъ: обыкновенный эфиръ включаетъ особыя перекисныя соединенія, окисляющія отчасти ртуть.

минуту¹⁾, затѣмъ, помѣстивъ подъ мѣдной пластинкой микрогорѣлку, нагреваютъ жидкость и замыкаютъ токъ отъ аккумуляторовъ.

Силу тока регулируютъ такъ, чтобы при 5 V напряженія на зажимахъ она равнялась 2—3 A; для этой цѣли уменьшаютъ сопротивленіе электролита, прибавляя къ нему по каплямъ азотную кислоту. Приблизительно черезъ 10 минутъ каплю раствора переносятъ на какую-нибудь бѣлую поверхность (фарфоровая чашка) и пытаются сѣринистымъ аммоніемъ; въ случаѣ отрицательнаго результата продолжаютъ электролизъ еще 5 минутъ, затѣмъ промываютъ колбочку горячей водой, не прерывая тока. Промываніе дѣлается такъ: приоставливаютъ вращеніе и шпеткой, на верхній конецъ которой надѣта длинная каучуковая трубка отсасываютъ жидкость до тѣхъ поръ, пока анодъ не покажется изъ жидкости, наливаютъ горячей воды, отсасываютъ вновь и т. д., пока не прекратится выдѣленіе водорода—признакъ, что вся кислота отмыта,—и только послѣ этого размыкаютъ токъ. Колбочку высушиваютъ и взвѣшиваютъ, какъ было описано раньше.

Промывная вода не должна окрашиваться сѣринистымъ аммоніемъ.

Отвѣтъ: Hg въ 25 куб. сант.

V. Газовый анализъ и газволюметрия.

Общія свѣдѣнія.

Подъ газовымъ анализомъ понимаютъ аналитическое изслѣдованіе газообразныхъ веществъ, въ болѣе узкомъ смыслѣ количественный ихъ анализъ, результаты котораго въ большинствѣ случаевъ выражаются въ объемныхъ процентахъ.

Газволюметрия заключается въ измѣреніи объема газовъ, получаемыхъ при количественно-аналитическихъ работахъ съ цѣлью опредѣлить ихъ вѣсъ и вычислить результаты анализа.

¹⁾ Число оборотовъ можно опредѣлить особымъ счетчикомъ.

Въ томъ и другомъ случаѣ мы встрѣчаемся съ измѣреніемъ объемовъ газа, слѣдовательно должны принимать во вниманіе вліяніе на нихъ давленія и температуры ¹⁾.

Согласно закону Войля-Мариотта плотность газа прямо пропорціональна давленію, подъ которымъ онъ находится, а объемъ его обратно пропорціоналенъ давленію; послѣднее выражается уравненіемъ

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

гдѣ p обозначаетъ давленіе, а v —объемъ.

По закону Гей-Люссака всѣ газы при нагреваніи на 1° расширяются на $\frac{1}{273}$ того объема, какой данное количество газа занимало при 0° . Положимъ, что v_0 представляетъ объемъ газа при 0° , v^t —объемъ при температурѣ t° и α —коэффициентъ расширенія, равный $\frac{1}{273}$, въ такомъ случаѣ,

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t).$$

Если нужно сравнить между собою объемы газа, измѣренные при различныхъ значеніяхъ давленія и температуры, то наблюденные объемы приводятъ къ „нормальному“, т. е. къ объему при 0° и 760 мм. давленія. Для этого служитъ уравненіе

$$v_0 = v_t \frac{p_t}{760 (1 + \alpha t)}$$

получающееся изъ комбинаціи законовъ Войля-Мариотта и Гей-Люссака. Давленіе p_t , при которомъ измѣренъ объемъ v_t при температурѣ t° , равно вообще показанію барометра. Вышеприведенная формула вѣрна только для сухого газа, если же онъ влаженъ, что почти всегда имѣеть мѣсто, когда его собираютъ надъ какой-нибудь водной жидкостью, то его объемъ и упругость будутъ больше.

Объемъ сухого газа будетъ поэтому меньше отсчитаннаго и, слѣдовательно, значеніе p_t въ предыдущей формулѣ не будетъ представлять все наблюдаемое по барометру давленіе (B), а разность между нимъ и упругостью пара w замыкающей газовой пространство жидкости.

¹⁾ Зависимость эта, какъ известно, почти одна и та же для всѣхъ газовъ, не находящихся подъ очень высокимъ давленіемъ и при температурѣ, близкой къ температурѣ ихъ сжиженія.

Подставивъ эту разность въ формулу, получимъ

$$V_0 = V_t \frac{B - w}{760 (1 + \alpha t)}$$

При точныхъ измѣреніяхъ въ показанія ртутнаго барометра должна быть внесена поправка на температуру, обусловливаемая значительнымъ термическимъ расширеніемъ ртути; поправка эта довольно сложна, такъ какъ приходится принимать во вниманіе расширеніе стекла барометрической трубки и того матеріала, изъ котораго сдѣлана шкала. Таблицы этихъ поправокъ можно найти въ специальныхъ учебникахъ.

Газовый анализъ.

Сущность газоваго анализа заключается въ послѣдовательномъ опредѣленіи объемовъ составныхъ частей измѣреннаго количества газа. Для этой цѣли пользуются главнымъ образомъ двумя приемами:

Анализируемый газъ смѣшиваютъ съ жидкимъ или твердымъ реактивомъ, поглощающимъ одну какую-нибудь его составную часть и измѣряютъ оставшійся объемъ¹⁾; разность между начальнымъ объемомъ и измѣреннымъ послѣ поглощенія даетъ объемъ поглощенной составной части.

Второй способъ, примѣняющійся только въ томъ случаѣ, когда въ составъ смѣси входитъ горючій газъ, состоитъ въ томъ, что извлекаемый газъ смѣшиваютъ съ избыткомъ кислорода и сжигаютъ. Количество сгорѣвшей составной части опредѣляютъ или по измѣненію объема, какъ напр., въ случаѣ водорода, гдѣ конденсація водяныхъ паровъ вызываетъ сильное сокращеніе объема, или же опредѣляютъ продуктъ окисленія, какъ напр., при анализѣ метана, количество котораго можно опредѣлить²⁾ по объему образовавшейся при горѣнн угольной кислоты; эту послѣднюю поглощаютъ щелочью и по привѣсу вычисляютъ ея объемъ.

Объемы газовъ измѣряютъ въ большинствѣ случаевъ въ трубкообразныхъ стеклянныхъ сосудахъ съ дѣленіями:

¹⁾ При анализѣ по методу Воля (Wohl) объемъ газа остается постояннымъ, а измѣряютъ его давленіе.

²⁾ Нѣкоторые газы съ сильно выраженными окислительными свойствами можно опредѣлять посредствомъ взрывающаго ихъ съ водородомъ.

эвдіометрахъ, газовыхъ измѣрительныхъ трубкахъ, газовыхъ бюреткахъ и т. д. Для обработки газовъ поглотительными веществами или для сожженія съ кислородомъ существуетъ много специальныхъ приборовъ, напр., газовыя пипетки, поглотительныя бюретки, пипетки для взрывовъ смѣси съ кислородомъ; болѣе подробное описаніе ихъ можно найти въ руководствахъ по газовому анализу.

Различаютъ два рода анализа: быстрый, менѣе точный такъ назыв. техническій газовый анализъ, и точный. Въ первомъ случаѣ газъ собираютъ и измѣряютъ надъ водой; это очень удобно, но влѣдствіе растворимости газовъ въ водѣ не исполнѣе точно. Иногда газъ, особенно его растворимыя примѣси поглощаются жидкостью, иногда имѣетъ мѣсто обратное явленіе, т. е. жидкость отдаетъ поглощенные въ ней газы; поэтому въ тѣхъ случаяхъ, когда работаютъ не съ очень трудно растворимыми газами, жидкость предварительно насыщаютъ тѣмъ газомъ, который будутъ надъ ней собирать.

Технической анализъ имѣетъ тѣ выгоды, что при простотѣ примѣняющихся приборовъ удается работать настолько быстро, что можно не принимать во вниманіе незначительныя измѣненія барометрическаго давленія и температуры; наблюденныя объемы газовъ поэтому не нужно приводить къ 0° и 760 мм., а они непосредственно входятъ въ вычисленія.

При точномъ анализѣ газы собираютъ надъ ртутью, въ которой ни одинъ газъ замѣтно не растворяется; точность анализовъ благодаря этому чрезвычайно увеличивается, но такой анализъ требуетъ болѣе сложныхъ приборовъ и вычисленій.

Въ нижеслѣдующихъ упражненіяхъ мы будемъ пользоваться простыми приборами для технического газового анализа, предложенными Непре'емъ.

52. Упраженія въ обращеніи съ газовой бюреткой и газовой пипеткой Непре'я.

Методъ: Отмѣренные въ бюреткѣ Непре'я 100 куб. сант. воздуха переводятъ въ наполненную водой пипетку

и затѣмъ обратно въ бюретку; объемъ при этомъ не долженъ измѣняться.

Производство опредѣленія: Рис. 35 изображаетъ соединенныя между собой бюретку и пипетку Непрел'я въ томъ видѣ, какъ ими пользуются при анализѣ.

Газовая бюретка, служащая для измѣренія объемовъ газа, состоитъ изъ измѣрительной, раздѣленной на равныя части, трубки А, емкостью въ 100 куб. сант. и трубки безъ дѣленій В для приведенія давленія газа къ атмосферному (уравнительная трубка); обѣ внизу снабжены боковыми стеклянными трубочками, соединяемыми каучуковой трубкой С, длиною въ 110 сант. и укрѣплены въ желѣзныхъ подставкахъ особой несимметрической формы, позволяющей ставить ихъ близко одну къ другой. А заканчивается наверху короткой капиллярной трубкой, на которую надѣваются капиллярную каучуковую трубочку длиною въ 6 сант. съ зажимомъ q' , послѣднюю прочно привязываютъ мокрой ниткой къ первой, чтобы воздухъ не могъ пройти.

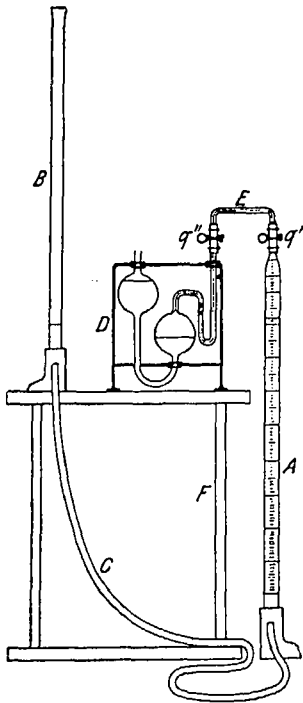


Рис. 35.

Приборъ Непрел'я для газового анализа.

Газовая пипетка D состоитъ изъ двухъ шаровъ: поглощительнаго и нѣсколько меньшаго и выше расположеннаго уравнительнаго; одинъ съ другимъ соединены широкой трубкой; поглощительный шаръ вверху заканчивается капиллярной трубкой, на которую надѣта и прочно привязана капиллярная каучуковая трубка съ зажимомъ q'' . А и D соединяются посредствомъ дважды согнутаго подъ прямымъ угломъ капилляра Е, такъ назыв. „соединительнаго капилляра“.

Газовая пипетка D состоитъ изъ двухъ шаровъ: поглощительнаго и нѣсколько меньшаго и выше расположеннаго уравнительнаго; одинъ съ другимъ соединены широкой трубкой; поглощительный шаръ вверху заканчивается капиллярной трубкой, на которую надѣта и прочно привязана капиллярная каучуковая трубка съ зажимомъ q'' .

А и D соединяются посредствомъ дважды согнутаго подъ прямымъ угломъ капилляра Е, такъ назыв. „соединительнаго капилляра“.

Деревянная подставка F дает возможность ставить B и D выше A.

Сперва отсѣриваютъ въ бюреткѣ A 100 куб. сант. воздуха (она при этомъ не должна быть соединена съ E), для чего ставятъ A и B рядомъ на одинаковой высотѣ, открываютъ кранъ q^1 и наливаютъ въ B столько дистиллированной, насыщенной воздухомъ воды, чтобы она заполняла нѣсколько больше половины трубокъ A и B.

Весь воздухъ, находящійся въ трубкѣ C, удаляютъ, прожимая трубку пальцами и подымая и опуская B. Затѣмъ надѣваютъ зажимъ q^1 , подымаютъ B вверхъ, открываютъ q^1 , и, когда вода дойдетъ до верхняго отверстія каучуковаго капилляра, q^1 закрываютъ. Теперь бюретка готова для наполненія газомъ.

Если анализу подлежить не воздухъ, а какой-нибудь другой газъ, то капиллярную каучуковую трубку соединяютъ съ источникомъ этого газа, уравнительную трубку B ставятъ на полъ, всасываютъ черезъ q^1 въ A воздухъ ниже послѣдней мѣтки (100 куб. сант.), закрываютъ q^1 и оставляютъ приборъ на 5 минутъ, чтобы вода стекла со стѣнокъ трубки; эту предосторожность нужно соблюдать при каждомъ отчетѣ; кромѣ того необходимо держаться еще двухъ правилъ при всѣхъ измѣрительныхъ работахъ, а именно: не брать руками измѣрительной трубки, такъ какъ она можетъ нагрѣться, и держать глазъ при отчетѣ на высотѣ мениска. Черезъ 5 минутъ сжимаютъ трубку C какъ разъ у A до тѣхъ поръ, пока менискъ точно остановится на дѣленіи 100 и открываютъ на короткое время q^1 для уравненія наружнаго и внутренняго давленія; затѣмъ отпускаютъ трубку C, при чемъ объемъ увеличивается, такъ какъ газъ находится теперь подъ меньшимъ давленіемъ и подымаютъ трубку B, держа ее близко къ A, пока поверхность жидкости въ обѣихъ трубкахъ не будетъ на одной высотѣ, тогда менискъ въ трубкѣ A долженъ остановиться точно на дѣленіи 100, въ противномъ случаѣ отсѣриваніе объема воздуха нужно сдѣлать вновь.

Всѣ измѣренія объема нужно дѣлать тогда, когда жидкость въ A и B стоитъ на одной высотѣ, т. е. когда

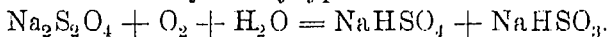
измѣряемый газъ находится подѣ атмосфернымъ давленіемъ.

Отобранные 100 куб. сант. воздуха переводятъ затѣмъ въ поглотительную пипетку Гемпеля, которую предварительно наполняютъ водой слѣдующимъ образомъ; наливаютъ воду въ уравнительный шаръ, пока весь поглотительный шаръ заполнится, а также небольшая часть уравнительнаго, затѣмъ, наклоня пипетку или вдвывая воздухъ въ уравнительный шаръ, заполняютъ водой капиллярную трубку, каучуковую трубку и соединительный капилляръ Е; какъ только вода начнетъ вытекать изъ этого капилляра, закрываютъ зажимъ q'' . Прежде чѣмъ соединить капилляръ Е съ бюреткой А, дополняютъ каучуковый капилляръ съ зажимомъ q' водой, пальцами выдавливаютъ изъ него все пузырьки воздуха, надѣваютъ каучукъ на свободный конецъ соединительнаго капилляра Е и плотно завязываютъ его толстой ниткой. Послѣ этого открываютъ зажимы, осторожно поднимаютъ трубку В, и переводятъ, такимъ образомъ, 100 куб. сант. воздуха въ пипетку. Какъ только первая капелька жидкости изъ сосуда А попадетъ въ поглотительный шаръ, зажимъ q'' закрываютъ, ставятъ В на подставку и взбалтываютъ нѣкоторое время пипетку одной рукой, держа въ другой бюретку А за подставку, затѣмъ В опускаютъ внизъ, открываютъ q'' , переводятъ воздухъ въ бюретку, закрываютъ зажимъ q' , какъ только жидкость заполнитъ капилляръ трубки А, и оставляютъ на 5 минутъ. Если объемъ газа измѣнился, то нужно установить причину погрѣшности и, устранивъ ее, повторить упражненіе.

53. Опредѣленіе кислорода въ воздухѣ.

Способъ: отмѣриваютъ, какъ указано въ предыдущемъ упражненіи, 100 куб. сант. воздуха, взбалтываютъ его въ поглотительной бюреткѣ съ щелочнымъ растворомъ натріевой соли гидросѣрнистой кислоты и опредѣляютъ оставшійся послѣ поглощенія кислорода объемъ.

Натріева соль гидросѣрнистой кислоты реагируетъ съ кислородомъ по слѣдующему уравненію



Производство опредѣленія: Обстановка опыта такая-же, какъ въ предыдущемъ упражненіи. Для наполненія пипетки употребляется растворъ 10 гр. натріевой соли гидросѣрнистой кислоты въ 200 куб. сант. воды, къ которому предъ самымъ опытомъ прибавляютъ 50 куб. сант. 10⁰/₀ натріевой щелочи. Воздухъ осторожно¹⁾ взбалтываютъ нѣсколько минутъ въ пипеткѣ съ поглощающей кислородъ жидкостью, пока поглощеніе на глазъ прекратится. Измѣривъ въ бюреткѣ объемъ оставшагося газа, его переводятъ въ пипетку, взбалтываютъ еще разъ съ растворомъ натріевой соли гидросѣрнистой кислоты и убѣждаются въ томъ, что объемъ не измѣнился.

Однимъ зарядомъ пипетки можно сдѣлать много опредѣленій кислорода одно за другимъ, такъ какъ 1 гр. гидросѣрнистой соли поглощаетъ свыше 100 куб. сант. кислорода.

Чтобы сохранить растворъ въ пипеткѣ годнымъ къ употребленію, закрываютъ трубку уравнительнаго шара каучуковой пробки.

Отвѣтъ: объемный $\frac{0}{10}$ O (среднее изъ трехъ опредѣленій).

Примѣчаніе: при опредѣленіи другихъ газовъ пользуются иными поглощительными веществами, такъ напр.: угольную кислоту поглощаютъ растворомъ щелочи, окись углерода—растворомъ хлористоводородной соли закиси мѣди, этиленъ и различные непредѣльные углеводороды — бромной водой, кислородъ поглощаютъ также щелочнымъ растворомъ пирогалловой кислоты или мѣдью въ амміачномъ растворѣ.

Для анализа опредѣленныхъ газовыхъ смѣсей, напр. для газовъ изъ дымоходовъ, примѣняются спеціальныя приборы, въ которыхъ газовыя пипетки надлежащимъ образомъ соединены между собой (какъ напр. въ приборѣ Orsat).

54. Анализъ свѣтильнаго газа.

Методъ: Въ свѣтильномъ газѣ нужно опредѣлить водородъ, метанъ, окись углерода, азотъ, тяжелые углеводо-

¹⁾ Чтобы выдѣляющаяся въ большинствѣ случаевъ сѣра не пошла въ канализиръ.

роды, угольную кислоту и кислородъ. Угольную кислоту, заключающуюся въ 100 куб. сант., поглощаютъ растворомъ йодкаго кали, затѣмъ такъ наз. тяжелые углеводороды— бромной водой, потомъ кислородъ — щелочнымъ растворомъ пирогалловой кислоты и, наконецъ, окись углерода растворомъ хлористоводородной соли закиси мѣди. Часть непоглотившагося остатка, состоящаго изъ метана, водорода и азота смѣшиваютъ съ избыткомъ воздуха, взрываютъ смѣсь въ предназначенной для этого шипеткѣ и опредѣляютъ уменьшеніе объема и количество образовавшейся угольной кислоты; этихъ данныхъ достаточно для вычисленія въ изслѣдуемомъ остаткѣ содержанія вышеупомянутыхъ трехъ составныхъ частей.

Производство анализа: Опредѣленіе производится съ помощью приборовъ Геммеля по руководству „Gasanalytische Übungen“ Гартвига Францена. (Лейпцигъ, Veit и Co): Этой же книгой можно пользоваться для другихъ газовыхъ анализовъ съ иными приборами¹⁾.

Газволюметрия.

Число веществъ, опредѣляемыхъ посредствомъ этого метода, очень велико; важнѣйшія изъ нихъ: азотнокислыя, азотистокислыя соли и другія, заключающія окись азота вещества (въ которыхъ опредѣляютъ количества выделяющейся NO), аммиакъ и его производныя (выделяющія азотъ дѣйствіемъ бромноватистой щелочи), углекислыя соли (угольная кислота), сульфиды (сѣроводородъ), цинковая пыль (водородъ), перекись марганца (кислородъ), перекись водорода (кислородъ).

Какъ видно существуютъ очень разнообразныя реакціи, сопровождающіяся количественнымъ отдѣленіемъ газообразныхъ веществъ; соотвѣтственно этому число специальныхъ приборовъ, служащихъ для измѣренія этихъ газовъ, очень

¹⁾ Для не знающихъ нѣмецкаго языка можно порекомендовать „Курсъ аналитической химіи“ Г. Р. Treadwell'я, переводъ А. С. Комаровскаго. Т. II. Изд. 1910 г. Распопова.

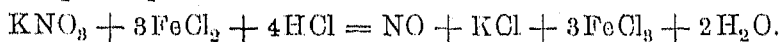
велико; наиболее употребительными являются: нитрометр Лунге, азотометръ Кнопъ-Вагнера и газволюмометръ Лунге. Последний приборъ, какъ и многіе другіе, здѣсь не упоминаемые, даетъ возможность при нѣкоторомъ навыкѣ экспериментально приводить объемъ газа къ нормальнымъ условіямъ, не зная барометрическаго давленія и температуры. Измѣрительная трубка и трубка для установки уровня, соответствующія трубкамъ прибора Гемпеля, наполняются ртутью и соединяются посредствомъ каучуковыхъ трубокъ съ вставленнымъ въ нихъ стекляннымъ тройникомъ въ видѣ буквы Т) съ третьей такъ назыв. поправочной трубкой, въ которой надъ ртутью находится разъ навсегда определенное количество газа, объемъ котораго при нормальныхъ условіяхъ (0° и 760 мм.) извѣстенъ, напр., онъ равенъ 100 куб. сант.

Если газъ въ измѣрительной трубкѣ находится при „нормальныхъ условіяхъ“, то объемъ воздуха въ поправочной трубкѣ будетъ отличаться отъ 100 куб. сант.; но если, опуская или подымая уравнительную трубку, сдѣлать объемъ воздуха, находящагося въ поправочной трубкѣ, равнымъ 100 куб. сант. и установить мениски ртути въ измѣрительной и поправочной трубкахъ на одной высотѣ, то измѣряемый газъ будетъ имѣть такой же объемъ, какъ при нормальныхъ условіяхъ (0° и 760 мм.).

Газволюметрическіе методы раздѣляются на прямые и на методы вытѣсенія; въ первомъ случаѣ измѣряютъ объемъ образовавшагося газа (см. анализъ 55), во второмъ — объемъ вытѣсняемаго газомъ воздуха, къ которому отчасти примѣшанъ извѣждаемый газъ (анализъ 56).

55. Газволюметрическое опредѣленіе азотной кислоты въ нейтральномъ растворѣ селитры.

Методъ: азотнокислый калий возстановляется въ кислотѣ растворѣ солями закиси желѣза въ окись азота



По количеству собранной подъ водой и измѣренной окиси азота вычисляютъ содержаніе N_2O_5 въ селитрѣ.

Производство опредѣленія: Необходимый для анализа по этому методу приборъ изображенъ на рис. 36.

Круглодонная колба іенскаго стекла, емкостью въ 250 куб. сант., закрывается хорошей каучуковой пробкой съ двумя отверстіями: въ одно вставляется капальная воронка В съ капиллярной трубкой въ 2 мм. діаметромъ, а въ другое отводящая газъ трубка С съ припаянной Т-образной трубкой на концѣ (см. рис. 36); послѣдняя погружается въ ртуть, помещающуюся въ маленькой чашкѣ такъ, чтобы боковая трубочка была закрыта ртутью.

Чашечка съ ртутью ставится въ стеклянный сосудъ, играющій роль холодильника; сосудъ снабженъ приводящей и отводящей воду трубками. На верхній конецъ Т-образной трубки надѣвается деревянная пробка съ радіальными боковыми прорѣзами, на этой пробкѣ держится измѣрительная трубка Е емкостью въ 100 куб. сант.

Цѣль ртутнаго запора станетъ ясной при производствѣ анализа.

80 гр. истертаго въ порошокъ кристаллическаго хлористаго желѣза растворяютъ въ такомъ количествѣ воды, чтобы образовалось около 100 куб. сант. раствора, къ нему прибавляютъ около 2 куб. сант. концентрированной соляной кислоты, фильтруютъ и сохраняютъ защищеннымъ отъ дѣйствія воздуха. Около 30 куб. сант. этого раствора вливаютъ въ колбу А и прибавляютъ къ нему около 50 куб. сант. соляной кислоты ($D = 1,12$); этой же кислотой заполняютъ капиллярную трубку капальной воронки В, закрываютъ край и составляютъ весь приборъ за исключеніемъ измѣрительной трубки Е (такихъ трубокъ должно быть готово три),

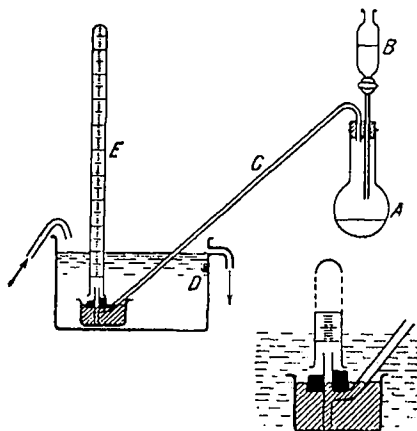


Рис. 36.
Приборъ для опредѣленія NO.

которая присоединяется потомъ. Верхній конецъ трубки С долженъ находиться надъ ртутью въ водѣ. Послѣ этого содержимое колбы А осторожно нагреваютъ до равномернаго кипѣнія и отъ времени до времени пробуютъ, выдѣляется-ли еще вмѣстѣ съ водянымъ паромъ воздухъ, для чего помѣщаютъ надъ концомъ трубки С наполненную водой пробирку. Какъ только весь воздухъ будетъ вытѣсненъ изъ колбы, надъ отверстіемъ трубки С помѣщаютъ измѣрительную трубку Е, уменьшаютъ пламя горѣлки такъ, чтобы ртуть въ трубкѣ С слегка поднялась¹⁾ и медленно вливаютъ въ колбу изъ капальной воронки 25 куб. сант. испытуемаго раствора нитрата, нужное количество раствора котораго заранее вливаютъ при помощи пипетки въ капальную воронку; послѣ этого ополаскиваютъ воронку два раза 10 куб. сант. разбавленной соляной кислоты. Во время этой операціи нагреваніе регулируютъ такимъ образомъ, чтобы въ колбѣ было пониженное давленіе, но чтобы ртуть въ С не подымалась слишкомъ высоко. Затѣмъ усиливаютъ нагреваніе и кипятятъ содержимое колбы, пока не прекратится въ Е выдѣленіе пузырьковъ.

Операцію эту повторяютъ еще два раза съ тѣмъ же растворомъ хлористаго желѣза, но замѣняя каждый разъ трубку для собиранія газа новой.

Послѣ этого къ верхнимъ концамъ измѣрительныхъ трубокъ привязываютъ по бичевкѣ, переносятъ трубки въ высокій цилиндръ, наполненный водою, погружаютъ ихъ цѣлкомъ въ воду, оставляютъ въ такомъ положеніи 5 минутъ, затѣмъ за бичевку, не касаясь трубокъ рукой, попеременно поднимаютъ, пока внучренній и внѣшній (въ цилиндрѣ) мензурки будутъ на одной высотѣ, отсчитываютъ объемъ газа и тотчасъ же температуру воды и барометрическое давленіе.

Нормальный объемъ и вѣсъ полученной окиси азота вычисляются по таблицамъ Кюстера.

Отвѣтъ: N_2O_5 въ 25 куб. сант.

¹⁾ Если-бы ртути не было и С была погружена непосредственно въ воду, то воду быстро перетянуло бы въ колбу.

56. Газоволюметрический анализ перекиси водорода.

Методъ: Къ раствору перекиси водорода прибавляютъ избытокъ раствора хамелеона и по объему выдѣлившагося кислорода (см. упражненіе 18) вычисляютъ содержаніе H_2O_2 .

Производство анализа: Употребляемый для этого приборъ состоитъ (рис. 37) изъ обыкновенной, раздѣленной на части равной емкости, бюретки А съ

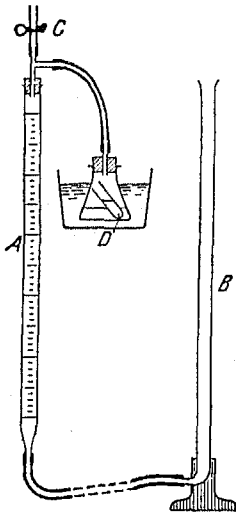


Рис. 37.

Приборъ для анализа H_2O_2 .

зажимнымъ краномъ и уравнительной трубки Гемпеля, соединенной съ бюреткой каучуковой трубкой въ 60 приблизительно сант. длиною. Въ верхнее отверстіе бюретки А вставляется при помощи каучуковой пробки Т-образная трубка, на верхній конецъ которой надѣвается каучуковая трубка съ зажимомъ С, а другой (боковой) соединяется капиллярной каучуковой трубкой (приблизительно 15 сант. длиною) и короткой стеклянной трубкой, на которую насажена каучуковая пробка, съ эрленмейеровской колбой въ 100 куб. сант.; въ колбу помещаютъ маленькую пробирочку D емкостью въ 12—15 куб. сант.; колбочку погружаютъ въ сосудъ съ водой, чтобы устранить вліяніе быстрыхъ колебаній температуры.

Наполнивъ А и В водой обыкновенной температуры нѣсколько больше, чѣмъ на половину, съ помощью пипетки вливаютъ въ эрленмейеровскую колбу 20 куб. сант. изслѣдуемой перекиси водорода и 20 куб. сант. разбавленной сѣрной кислоты, а въ пробирочку D около 10 куб. сант. насыщеннаго раствора хамелеона.

Соединенную съ А каучуковую пробку осторожно, но плотно, вставляютъ въ горлышко эрленмейеровской колбы и ставятъ послѣднюю въ термостатъ. Черезъ 5 минутъ открываютъ зажимъ С и, подымая уравнительную трубку В, устанавливаютъ менискъ въ А на 0; затѣмъ закрываютъ С, ставятъ В на столъ, испытываютъ, держитъ ли приборъ и,

осторожно наклоняя эрленмейеровскую колбу, медленно приливают раствор хамелеона къ перекиси водорода.

По мѣрѣ пониженія уровня воды въ А опускаютъ трубку В и избѣгаютъ такимъ образомъ повышеннаго давленія въ аппаратѣ. Когда выдѣленіе кислорода прекратится, колбочку осторожно взбалтываютъ, пока объемъ въ А не перестанетъ измѣняться, затѣмъ ее на 5 минутъ погружаютъ въ воду и отсчитываютъ объемъ, температуру (термометръ около трубки А!), барометрическое давленіе и вычисляютъ вѣсъ выдѣлишагося кислорода.

Отвѣтъ: $\%$ содержаніе H_2O_2 въ растворѣ (плотность принимается = 1).

VI. Важнѣйшіе методы количественнаго опредѣленія наиболѣе часто встрѣчающихся металловъ и кислотъ

помѣщены ниже въ формѣ таблицы. Римской цифрой I обозначены тѣ соединенія, въ видѣ которыхъ вещество отдѣляютъ, осаждаютъ и т. д., а цифрой II—ту форму, въ видѣ которой его взвѣшиваютъ.

Таблица требуетъ нѣкоторыхъ поясненій. Извѣстные учащемуся методы группового отдѣленія металловъ, примѣняемые обыкновенно въ качественномъ анализѣ, а также многочисленные спеціальныя методы отдѣленія другъ отъ друга различныхъ веществъ въ таблицѣ не указаны.

Очень многіе металлы можно взвѣшивать въ видѣ сульфатовъ послѣ выпариванія съ сѣрной кислотой, если имѣются ихъ окиси, карбонаты, сульфиды, органическія соли и т. д.

Свободныя основанія и кислоты опредѣляются обыкновенно алкалометрически или ацидиметрически, а для анализа очень малыхъ количествъ вещества примѣняются часто колориметрическіе методы.

Сокращенія:

Титр. = титровальнымъ путемъ (а именно: посредствомъ

алкалиметріи, ацидиметріи, если нѣтъ никакихъ указаній) или же посредствомъ спеціального метода.

Эл. = электролитически (если нѣтъ указаній, то въ видѣ металла).

Газан. = газаналитически.

	I. Форма, въ видѣ которой вещество выдѣляются.	II. Форма, въ видѣ которой вещество опредѣляются.
Ag	AgCl	AgCl, эл., титр. (по методу осажденія)
Al	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
As	As ₂ S ₃ , As ₂ S ₅ , MgNH ₄ AsO ₄	As ₂ S ₃ , As ₄ S ₅ , Mg ₂ As ₂ O ₇ , титр. (іодометрически)
Au	Au	Au
Ba	BaSO ₄	BaSO ₄ , титр.
Bi	Bi ₂ S ₃ , BiPO ₄	Bi ₂ S ₃ , BiPO ₄ , эл.
Ca	CaC ₂ O ₄	CaO, CaSO ₄ , титр. (манганометрически)
Cd	CdS	CdSO ₄ , эл.
Co	Co(OH) ₃	Co, эл.
Cr	Cr(OH) ₃ , Hg ₂ CrO ₄ , BaCrO ₄	Cr ₂ O ₃ , BaCrO ₄
Cu	CuS, Cu(OH) ₂	Cu ₂ S, CuO, эл., титр. (іодометр.)
Fe	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃ , эл., титр. (іодометрически, манганометрически съ SnCl ₂)
Hg	HgS, HgCl, Hg	HgS, HgCl, Hg, эл.
K	KClO ₄ , K ₂ PtCl ₆	K ₂ SO ₄ , KCl, KClO ₄ , K ₂ PtCl ₆
Mg	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
Mn	MnNH ₄ PO ₄ , MnO ₂ а.п. MnS	Mn ₂ P ₂ O ₇ , Mn ₃ O ₄ , эл. (MnO ₂) титр. (манганометрически)
Na		Na ₂ SO ₄ , NaCl
NH ₄	NH ₃ , (NH ₄) ₂ PtCl ₆	Pt (въ (NH ₄) ₂ PtCl ₆), титр. (амміакъ), газан. (азотъ).
Ni	Ni(OH) ₃	NiO, Ni, эл.
Pb	PbS, PbSO ₄	PbSO ₄ , PbO, эл. (PbO ₂ , Pb)
Pt	Pt, (NH ₄) ₂ PtCl ₆ , PtS ₂	Pt.
Sb	Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₅	Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ O ₃ , эл., титр. (іодометрически)
Sn	H ₂ SnO ₃ , SnS, SnS ₂	SnO ₂ , эл.
Zn	ZnS, ZnCO ₃	ZnS, ZnO, эл., титр. (методъ осажденія)
VO ₃ H ₃	B(OCH ₃) ₃ = метиловый эфиръ борной кислоты	B ₂ O ₃ , титр.

	I. Форма, въ видѣ которой вещество выделяють.	II. Форма, въ видѣ которой вещество опредѣляютъ.
BrH	AgBr	AgBr, титр. (осажденіе и іодо-метр.)
CNH	AgCN	AgCN, Ag, титр. (осажденіе)
CO ₂ H ₂	CO ₂	CO ₂ , титр., газан. (въ видѣ CO ₂)
C ₂ O ₄ H ₂	CaC ₂ O ₄	CaO, титр. (манганометр.)
ClH	AgCl	AgCl, титр. (осажденіе)
ClOH		Титр. (іодометрически)
ClO ₃ H	AgCl	AgCl, титр. (іодометрически)
FH	CaF ₂ , SiF ₄	CaF ₂ , титр., газан. (въ видѣ SiF ₄)
JH	AgJ, PdJ ₂	AgJ, PdJ ₂ , титр. (осажденіе іодо-метр.)
NO ₂ H		Титр. (манганометр.), газан. (въ видѣ NO)
NO ₃ H	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ . NO ₂ H = азотно-кис- лый нитронъ, NH ₃ , NO	Азотнокислый нитронъ, титр. (манганометр.) газан. (въ видѣ NO).
PO ₄ H ₃	MgNH ₄ PO ₄ , (NH ₄) ₂ PO ₄ . 12MoO ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇ , P ₂ O ₅ , 24MoO ₃ , титр. (съ раствор. уранила)
SH ₂	BaSO ₃	BaSO ₃ , титр. (іодо-метр.)
SO ₂ H ₂	BaSO ₄	BaSO ₄ , титр. (іодо-метр.)
SO ₄ H ₂	BaSO ₄	BaSO ₄
SiO ₃ H ₂	SiO ₂ аq.	SiO ₂

Приложенія.

Нѣкоторыя указанія относительно веществъ, предназна- ченныхъ для анализа.

Для болѣе удобнаго контроля рекомендуется выдавать вещества такимъ образомъ, чтобы вѣсъ ихъ оставался неизвѣстнымъ студентамъ. Въ соотвѣтствіи съ этимъ способомъ контроля, примѣняемымъ уже давно въ химическомъ институтѣ Берлинскаго университета и въ другихъ лабораторіяхъ, составлены описанія анализовъ настоящаго руководства, и только въ нѣкоторыхъ случаяхъ (упражненія №№ 6, 15, 17, 18, 24, 25, 26, 34, 42) отвѣшиваніе вещества по особымъ соображеніямъ предоставлено студентамъ.

Навѣски минераловъ, выдаваемые ассистентомъ, приготавливаются такимъ образомъ, чтобы учащійся не могъ опредѣлить вѣсъ выданнаго вещества, перевѣсивъ навѣску (см. ниже).

Большинство веществъ выдается въ видѣ растворовъ, для чего ассистентъ отмѣриваетъ опредѣленное (цѣлое) число кубическихъ сантиметровъ раствора известнаго содержанія въ измѣрительную колбу емкостью въ 100 куб. сант. и разбавляетъ ихъ тотчасъ-же нѣкоторымъ количествомъ воды, а до мѣтки дополняетъ самъ учащійся. Для облегченія повѣрки отвѣтовъ составляютъ, соотвѣтственно выдаваемому обыкновенно для анализа количеству куб. сант. раствора, табличку съ обозначеніемъ вѣса вещества, который учащійся долженъ опредѣлить въ 25 куб. сант. разбавленнаго до 100 куб. сант. раствора.

Когда въ какомъ-либо растворѣ нужно опредѣлить двѣ составныхъ части, то цѣлесообразно каждому учащемуся приготавливать отдѣльный растворъ такъ, чтобы отношеніе

этихъ частей не было-бы постояннымъ, напр., для анализа хлора и натрія (упражненіе 36) давать смѣсь хлористаго и сѣрниокислаго натрія, а не растворъ одного хлористаго натрія, въ которомъ, опредѣливъ хлоръ, можно было-бы вычислить количество натрія.

Нижеслѣдующій списокъ, предназначенный главнымъ образомъ для ассистентовъ и т. д. даетъ также возможность учащимся составить себѣ представленіе о приблизительномъ составѣ выдаваемыхъ для анализа растворовъ.

Въ первомъ изъ нихъ приведены всѣ необходимыя для вышеописанныхъ упражненій растворы и твердыя вещества, а также указаны наиболѣе удобныя концентраціи, и, гдѣ нужно и возможно, — способъ приготовления растворовъ. Титръ растворовъ долженъ быть опредѣленъ или произведенъ титровальнымъ или вѣсовымъ путемъ (гдѣ можно электролитическимъ). Въ растворахъ, помѣченныхъ звѣздочкой, чистота раствореннаго вещества не играетъ существенной роли. Растворы приготавливаются въ количествахъ 1 до 5 литровъ въ зависимости отъ числа работающих (въ спискѣ указаны количества вещества, которыя нужно растворить въ одномъ литрѣ) и сохраняются лучше всего въ склянкахъ съ каучуковыми пробками. Предъ выдачей раствора содержимое склянки слѣдуетъ тщательно взболтать.

Въ большихъ лабораторіяхъ, гдѣ выдавать растворы приходится часто, можно приспособить къ склянкамъ бюретки.

Числа въ скобкахъ указываютъ тѣ упражненія, въ которыхъ этотъ растворъ или твердое вещество примѣняются.

А. Растворы.

1. Азотнокиселое серебро* (30), 65 гр. AgNO_3 ; самая чистая продажная соль; растворъ подкислить HNO_3 .
2. Азотнокиселый калий* (55), 40 гр. KNO_3 ; перекристаллизовать и высушить.
3. Азотнокиселая закись ртути (51), 50 гр. HgNO_3 ; чистую продажную соль растворить въ крѣпкой HNO_3 , растворъ довести до содержанія 1% HNO_3 и профильтровать.

4. Азотнокислый свинец I* (47), 0,020 гр. $Pb(NO_3)_2$; чистая продажная соль.
5. Азотнокислый свинец II* (50), 50 гр. $Pb(NO_3)_2$ перекристаллизовать.
6. Виноградный сахар (19), 40 гр. виноградного сахара; для предупрежденія броженія прибавить къ раствору 1 куб. сант. толуола.
7. Двухромовокислый калий* (22, 39), 30 гр. $K_2Cr_2O_7$; перекристаллизовать, измельчить и высушить при 150° .
8. Иодистый калий* (35), 65 гр. KJ ; самый чистый высушенный продажный продукт.
9. Мышьяковистый ангидрид* (23), 20 гр. As_2O_3 ; самую чистую стекловидную As_2O_3 измельчить и растворить въ очень слабой HCl .
10. Мышьяковокислый калий* (45), 35 гр. KH_2AsO_4 ; къ раствору K_2CO_3 прибавить мышьяковой кислоты до кислой реакціи (лакмусъ) и высушить при 110° выкристаллизовавшуюся соль KH_2AsO_4 .
11. Перекись водорода (18, 56), продажный 2—3% растворъ. Титръ его непрерывно измѣняется и долженъ быть провѣряемъ отъ времени до времени.
12. Сѣрная кислота (8, 9), 20 гр. H_2SO_4 .
13. Сѣрниокислая мѣдь* (12, 27, 37, 48, 49), 100 гр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; перекристаллизовать и высушить на воздухѣ при обыкновенной температурѣ.
14. Сѣрниокислый алюминій (41), 240 гр. $AlNa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; натровые квасцы можно получить отъ E. de Hain'a, Seelze у Ганновера; очистить перекристаллизоваціемъ.
15. Сѣрниокислый натрій* (36, 37), 20 гр. Na_2SO_4 ; самая чистая продажная безводная соль.
16. Сѣрниокислый никкель (49), 150 гр. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; $NiSO_4$ Кальбаума; профильтровать.
17. Углекислый натрій* (11), 5 гр. Na_2CO_3 ; чистый продуктъ, приготовленный по упражненіямъ 3 и 4.
18. Фосфорная кислота* (43), 50 гр. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.
19. Хлористая сурьма* (45), 30 гр. Sb ; Sb Кальбаума растворить въ крѣпкой HCl и Br , вытѣснивъ Br токомъ CO_2 и дополнивъ растворъ разбавленною HCl .

20. Хлористый аммоній* (10), 20 гр. NH_4Cl ; перекристаллизовать изъ воды съ примѣсью небольшого количества амміака и высунить надъ хлористымъ кальціемъ при обыкновенной температурѣ.
21. Хлористый калий* (40), 40 гр. KCl ; осадить KCl изъ раствора при помощи HCl , перекристаллизовать изъ воды и высунить какъ NaCl въ упр. 28.
22. Хлористый марганецъ (39), 70 гр. $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ самая чистая продажная соль.
23. Хлористый натрій* (33, 35, 36, 40), 20 гр. NaCl ; очистить какъ KCl , № 21.
24. Хлорное желѣзо (16, 41), 100 гр. $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; самую чистую продажную соль растворить въ водѣ, слабо подкисленной соляной кислотой.
25. Ёдкое кали (5), 25 гр. KOH .
26. Ёдкій натръ (11), 15 гр. NaOH ; содержаніе соды опредѣлить упр. 11 и принять во вниманіе при вычисленіяхъ.

В. Твердые вещества.

- Бура (6); не слишкомъ-крупные кристаллы.
- Бурнонитъ (46); возможно чистые куски минерала, полученные отъ F. Krantz'a (Bonn a. Rh.) или E. A. Böttcher'a (Berlin S. 2., Bründerstr. 15) измельчить и перемѣшать; можетъ быть замѣненъ смѣсью сѣрнистыхъ сурьмы и свинца (Кальбаумъ), что значительно дешевле.
- Доломитъ (42); въ малыхъ кускахъ, по возможности безъ гангарта (Krantz, Böttcher).
- Магнитный желѣзнякъ (17); въ мелкихъ кускахъ.
- Мѣдный колчеданъ (38); въ мелкихъ кускахъ или въ порошокъ, безъ гангарта.
- Перекись марганца (26) въ порошокъ.
- Полевой шпатъ [ортоклазъ] (44); измельченный на заводѣ королевской фарфоровой мануфактуры въ Берлинѣ.
- Фортепіанная проволока (15) отъ Кальбаума.
- Хлорная известь (25). Составъ ея непрерывно измѣняется.
- Ціанетный калий (34); 100—130%-ный (содержащій NaCN) въ кускахъ.

Перечень выдаваемых для анализа количествъ вещества.

(P = растворъ; число въ началѣ обозначаетъ № упражненія).

5. 20—30 куб. сант. P 25.
6. около 25 гр. бурь.
8. 20—30 куб. сант. P 12.
9. 20—30 куб. сант. P 12.
10. 20—30 куб. сант. P 20.
11. 20—30 куб. сант. P 17 и 20—30 куб. сант. P 26 (принять во вниманіе содержаніе углекислой соли въ растворѣ 26).
12. 20—25 куб. сант. P 13.
15. около 1 гр. фортепанной проволоки.
16. 20—30 куб. сант. P 24.
17. около 2—3 гр. магнитнаго желѣзняка.
18. P 11 неразбавленный.
19. 20—25 куб. сант. P 6.
22. 20—30 куб. сант. P 7.
23. 20—30 куб. сант. P 9.
24. H_2S —вода, насыщенная при комнатной температурѣ.
25. около 5 гр. хлорной извести.
26. около 1 гр. перекиси марганца.
27. 20—30 куб. сант. P 13.
30. 20—30 куб. сант. P 1.
33. 20—30 куб. сант. P 23.
34. около 5 гр. цианистаго калия.
35. 15—25 куб. сант. P 23 и 15—25 куб. сант. P 21.
36. 20—30 куб. сант. P 23 и 20—30 куб. сант. P 15.
37. 20—30 куб. сант. P 33 и 0—5 куб. сант. P 15.
38. 0,8—1,0 гр. мѣднаго колчедана отвѣсить въ эрленмейеровскую колбу; обработка азотной кислотой должна быть начата въ присутствіи аснетента.
39. 40—50 куб. сант. P 7 и 20—30 куб. сант. P 22.
40. 40—50 куб. сант. P 23 и 20—30 куб. сант. P 21.
41. 20—30 куб. сант. P 24 и 20—30 куб. сант. P 14.
42. около 5 гр. доломита; измельчается и отвѣшивается учащимся.
43. 20—30 куб. сант. P 18.

44. отъ 0,7—1,0 гр. полевого шпата отвѣсить въ платиновомъ тиглѣ и смѣшать съ Na_2CO_3 .
Отъ 0,5—0,7 полевого шпата отвѣсить, помѣстить въ агатовую ступку и прибавить NH_4Cl .
45. 20—30 куб. сант. Р 10 и 20—30 куб. сант. Р 19.
46. 0,8—1,0 гр. бурнонита (или смѣси сѣрнистыхъ сурьмы и свинца) отвѣсить въ лодочкѣ. Разложеніе хлоромъ должно быть начато при ассистентѣ.
47. 10—40 куб. сант. Р 4.
48. 25—30 куб. сант. Р 13.
49. 20—30 куб. сант. Р 13 и 20—30 куб. сант. Р 16.
50. 20—30 куб. сант. Р 5.
51. 20—30 куб. сант. Р 3.
55. 20—30 куб. сант. Р 2.
56. 15—20 куб. сант. Р 11.

Примѣчаніе: погрѣшности въ большинствѣ упражненій колеблются въ предѣлахъ 1 до 1,5 mgr.

Перечень предназначенныхъ для общаго пользованія приборовъ и химическихъ продуктовъ.

Приборы.

Агатовая ступка около 8 сант. въ діаметрѣ.

Алюминіевая воздушная баня.

Алюминіевая печь (рис. 17).

Приборъ для перегонки мышьяка (рис. 29).

Приборъ для опредѣленія перекиси марганца по Вунзену (рис. 27).

Приборъ для электролиза (упражн. 48, 49, 50, 51).

„ для газового анализа по Гемпелю (рис. 35; см. упр. 54).

„ для приготовленія чистой воды (рис. 24).

„ для опредѣленія угольной кислоты по Вунзену (рис. 28).

„ для опредѣленія окиси азота (рис. 36); къ нему высокій цилиндръ и три измѣрительныхъ трубки.

Приборъ для анализа перекиси водорода (рис. 38).

Наборъ ареометровъ.

Ступка Абиха (рис. 2).

Печь Фиккенера (рис. 9).

Приборы для получения газовъ: хлора (бомба), CO_2 и H_2 (бомбы), H_2S и SO_2 (бомбы).

Ручной мѣхъ.

Вспомогательный наборъ разновѣсокъ (для упражн. 1).

Деревянный сосудъ для льда.

Платина: тигель, пальцевидный тигель, тигель для разложения, чашки, электроды и т. д.

Покрѣтыя внутри темной глазурью фарфоровыя чашки въ 300 и 400 куб. сант.

Склянка съ притертой пробкой емкостью около 3 л.

Горѣлка Tesla или Allin'a.

Счетчикъ оборотовъ.

Вакуумъ-эксиккаторъ.

Трубка съ 10 шариками.

Химическіе продукты ¹⁾.

Алкоголь.

Растворъ муравьиной кислоты (90%).

Хлористый аммоній, самый чистый.

Углекислый аммоній.

Молибденовокислый аммоній.

Азотнокислый аммоній.

Растворъ азотистокислаго аммонія, не заключающаго барія (Кальбаумъ).

Щавелевокислый аммоній.

Надсѣрнокислый аммоній.

Роданистый аммоній.

Эфиръ.

Хлористый барій.

Азотнокислый свинецъ.

Бромъ.

Хлористый кальцій, измельченный и просѣянный.

Углекислый кальцій, самый чистый.

Оксидъ кальція (изъ мрамора) въ кускахъ.

Желѣзные квасцы.

¹⁾ Гдѣ нѣтъ особыхъ указаній — въ твердомъ видѣ. Реактивы, кислоты и т. д., обычно находящіеся въ рабочемъ столѣикѣ каждаго учащагося здѣсь не приняты во вниманіе.

Хлористое желѣзо (FeCl_2).

Плавиновая кислота.

Иодъ (возогнан.).

Иодистый калий.

Виннокислые калий натрій (сегнетова соль).

Марганцовокислый калий.

Мѣдный купоросъ.

Сѣрноокислый марганецъ.

Хлорная ртуть.

Растворъ метилоранжа (0,1⁰/₀).

Уксуснокислый натрій.

Двууглекислый »

Хлористый »

Двухромовокислый натрій растворъ (техническій).

Водородосѣрнистокислый натрій.

Гидратъ окиси натрія, самый чистый въ палочкахъ.

Углекислый натрій, кристаллическій.

» » безводный.

Сѣрноватистокислый натрій.

Щавелевая кислота, самая чистая кристаллическая.

Растворъ хлорнетаго палладія (1⁰/₀).

Алкогольный растворъ.

Фенолфталеинъ (1⁰/₀).

Растворъ фосфорной кислоты (33⁰/₀).

Ртуть.

Наждачная бумага.

Сѣра кристаллическая.

Растворъ сѣрниетаго ангидрида.

Сырая сѣрная кислота.

Сургучъ.

Азотнокиселое серебро.

Растворимый крахмалъ.

Американскій вазелинъ.

Вата.

Винная кислота.

Цинкъ, самый чистый гранулированный.



Вышли въ свѣтъ слѣдующія изданія:

АРРЕНИУСЪ, СВ. проф. Физика неба *). Перев. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *А. Р. Орбискаго*. VIII+251 стр. 8°. 66 черн. и 2 цвѣтн. рис. въ текстѣ. Черная и спектральная таблицы. 1905. Ц. Р. 2—
Научность содержания, ясность и простота изложения и превосходный переводъ соперничаютъ другъ съ другомъ. *Русская Мысль*.

АБРАГАМЪ, Г. проф. Сборникъ элементарныхъ опытовъ по физикѣ *). Перев. съ франц. подъ ред. прив.-доц. *Б. П. Вейнберга*.
Часть I: XVI+272 стр. 8°. Свыше 300 рис. 2-е изд. 1909. Ц. Р. 1. 50 к.
Систематически составленный сводъ наиболѣе удачныхъ, типичныхъ и поучительныхъ опытовъ. *Вѣстникъ и Библиотека Самообразования*.
Часть II: 434+LXXXV стр. 8°. Свыше 400 рис. 2-е изд. 1910. Ц. Р. 2. 75 к.
Мы надѣемся, что разбѣраемый трудъ станетъ настольной книгой каждой физической лабораторіи въ Россіи. *Русская Мысль*.

УСПѢХИ ФИЗИКИ *) Сборникъ статей подъ ред. „*Вѣстника Опытной Физики и Элементарной Математики*“, 3-е изданіе. VIII+148 стр. 8°. Съ 41 рис. и 2 таблицами 1910. Ц. 75 к.
Нужно надѣяться, что послѣднее... послужитъ къ широкому распространенію этой чрезвычайно интересной книги. *Русская Мысль*.

АУЭРБАХЪ, Ф. проф. Царица міра и ея тѣнь *). Общедоступное изложение основаній ученія объ энергіи и энтропіи. Пер. съ нѣм. VIII+50 стр. 8°. 5-е изданіе. 1911. Ц. 40 к.
Слѣдуетъ признать брошюру Ауэрбаха чрезвычайно интересн. *Ж. М. Н. Пр.*

НЬЮКОМЪ, С. проф. Астрономія для всѣхъ *). Перев. съ англ. подъ ред. прив.-доц. *А. Р. Орбискаго*. XXIV+286 стр. 8°. Съ портретомъ автора 64 рис. и 1 табл. 1905. Печатается 2-е изданіе. Ц. Р. 1. 50 к.
И вполне научно, и совершенно доступно, и изящно написанная книга... переведена и издана очень хорошо. *Вѣстникъ Воспитанія*.

ВЕБЕРЪ, Г. и ВЕЛЬШТЕЙНЪ, I. проф. Энциклопедія элементарной алгебры *). Т. I. Перев. съ нѣм. подъ ред. и съ примѣч. прив.-доц. *В. Ф. Катана*. XIV+623 стр. 8°. Съ 38 чер. 1907. Печатается 2-е изданіе. Ц. Р. 3. 50 к.
Вы все время видите передъ собой мастера своего дѣла, который съ любовью показываетъ великія творенія человѣческой мысли, извѣстныя ему до тончайшихъ подробностей. *Педагогической Сборникъ*.

ДЕДЕКИНДЪ, Р. проф. Непрерывность и ирраціональныя числа. Переводъ съ нѣм. съ примѣч. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*; съ соединеніемъ его статьи: *Доназательство существованія трансцендентныхъ чиселъ*. 2-е изданіе. 40 стр. 8°. 1909. Ц. 40 к.
Небольшой по объему, но, такъ сказать, законодательный по содержанию трудъ... *Русская Школа*.

ПЕРРИ, ДЖ. проф. Вращающийся волчокъ *). Публичная лекція. Пер. съ англ. VIII+96 стр. 8°. Съ 63 рис. 2-е изданіе. 1908. Ц. 60 к.
Книжка, воочію показывающая, какъ люди истиннаго знанія, не цеховой только науки, умѣютъ распоряжаться научнымъ матеріаломъ при его популяризаціи. *Русская Школа*. *С. Шохоръ-Троцкий*.

ВИХЕРТЬ, Э. проф. Введеніе въ геодезію *). Перев. съ нѣмецк. 80 стр. 16°. Съ 14 рисунк. 1907. Ц. 35 к.
Излагаетъ основы низшей геодезіи, имѣя въ виду пользованіе ею въ

*) Изданія, отмѣченные звѣздочкой, Учен. Ком. Мин. Нар. Пр. признаны заслуживающими вниманія при пополненіи учебныхъ библиотекъ средн. учебн. завед.

школѣ въ качествѣ практическаго пособія... Изложене очень сжато, но полно и послѣдовательно. *Вопросы Физики.*

ШЕЙДЪ, К. Химическіе опыты для юношества. Перев. съ нѣмецк. подѣ ред. лаборанта *Е. С. Ельчанинова*. IV+192 стр. 8°. Съ 79 рисунками. 1907. Ц. Р. 1. 20 к.

Преросходная книга, какой намъ давно не хватало. Всюду въ книгѣ сохраняешь благотворное чувство, что находишься въ совершенно надежныхъ рукахъ... учить серьезной наукѣ въ болѣ легкой формѣ.

Zeitschrift für Lehrmittelwesen und pädagogische Litteratur.

ШМИДЪ, Б. проф. Философская хрестоматія *). Перев. съ нѣмецк. *Ю. А. Гоавлева* подѣ ред. и съ пред. проф. *Н. Н. Ланге*. VIII+172 стр. 8° 1907. Ц. Р. 1. —

...Для человѣка, занятаго самообразованіемъ и немного знакомаго съ философій и наукой, она (книга) даетъ разнообразный и интересный матеріалъ. *Вопросы философіи и психологіи.*

ТРОМГОЛЬТЪ, С. Игры со спичками. Задачи и развлечения. Пер. съ нѣм. 146 стр. 16°. Свыше 250 рис. и черт. 1907. Ц. 50 к.

ВЕТГЭМЪ, В. проф. Современное развитіе физики *). Пер. съ англ. подѣ ред. проф. *Б. П. Вейнберга* и прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. Съ прилож. рѣчи *А. Бальфура*: Нѣсколько мыслей о новой теоріи вещества. VIII+319 стр. 8°. Съ 5 портрет., 6 таблиц., и 33 рис. Ц. Р. 2. —

Старается представить въ стройной и глубокой системѣ всѣ явленія физическаго опыта и рисуетъ читателю дѣйствительно захватывающую картину грандіозныхъ завоеваній человѣческаго генія. *Современный Миръ.*

УШИНСКИЙ, Н. проф. Левц и по бактеріологіи. VIII+135 стр. 8°. Съ 34 черными и цвѣтными рисунками. 1908. Ц. Р. 1. 50 к.

РИГИ, А. проф. Современная теорія физическихъ явленій *). (іоны, электроны, радіоактивность). Пер. съ 3 итальянск. изданій. VIII+146 стр. 8°. Съ 21 рис. 1910. Второе изданіе. Ц. 90 к.

Книгу Риги можно смѣло рекомендовать образованному человѣку, какъ лучшее имѣющееся у насъ изложене новѣйшихъ взглядовъ на обширную область физическихъ явленій. *Педагогическій Сборникъ.*

КЛОССОВСКИЙ, А. проф. Физическая жизнь нашей планеты на основаніи современныхъ воззрѣній *). 46 стр. 8°. 2-е изданіе, испр. и дополн. 1908. Ц. 40 к.

Рѣдко можно встрѣтить изложене, въ которомъ въ такой степени соединялась бы высокая научная эрудиція съ картинностью и увлекательностью рѣчи. *Педагогическій Сборникъ.*

ЛАКУРЪ, П. и **АППЕЛЬ, Я.** Историческая физика *). Перев. съ нѣм. подѣ ред. „*Вести. Оптит. Физики и Элементарн. Матем.*“. Въ 2-хъ томахъ большого формата, 892 стр. Съ 799 рис. и 6 отдѣльными цвѣтными таблицами. 1908. Ц. Р. 7. 50 к.

«Нельзя не привѣтствовать этого интереснаго изданія... Книга читается легко; содержитъ весьма удачно подобранный матеріалъ и обильно снабжена хорошо выполненными рисунками. Переводъ никакихъ замѣчаній не вызываетъ»... *Ж. М. Н. Пр.*

АРРЕНИУСЪ, Св. проф. Образование міровъ *). Пер. съ нѣм. подѣ ред. проф. *К. Д. Покроускаго* VIII+200 стр. 8°. Съ 60 рис. 1908. Ц. Р. 1. 75 к. Книга чрезвычайно интересна и богата содержаніемъ. *Педагог. Сборн.*

КАГАНЪ, В. прив.-доц. Задача обоснованія геометріи въ современнѣйшій постановкѣ. Рѣчь, произнесенная при защитѣ диссертации на степеь магистра чистой математикѣ. 35 стр. 8°. Съ 11 чертеж. 1908. Ц. 35 к.

ЦИММЕРМАНЪ, В. проф. Объемъ шара, шароваго сегмента и шароваго слоя 34 стр. 16°. Съ 6 черт. 1908. Ц. 25 к. Распространене подобнаго рода элементарныхъ монографій среди учащихся весьма желательно. *Русская Школа.*

РИГИ, А проф. Электрическая природа матеріи *) Вступительная лекція. Перев. съ итальянскаго подъ ред. „Вѣстн. Опытн. Физ. и Элем. Матем.“. 28 стр. 8°. 2-е изданіе. 1911. Ц. 30 к.

Эта прекрасная рѣчь обладаетъ всѣми преимуществами многочисленныхъ популярныхъ сочиненій знаменитаго проф. Болоньскаго унив. *Ж. М. Н. Пр.*

ЛЕМАНЪ, О. проф. Жидкіе кристаллы и теоріи жизни. Пер. съ нѣм. *И. В. Казанскаго*. VIII+43 стр. 8. Съ 30 рис. 1908. Ц. 40 к.

..... весьма кстати является краткая сводка главныхъ фактовъ, сдѣланная проф. Леманомъ. *Педагогическій Сборникъ.*

ГЕЙБЕРГЪ, І. проф. Новое сочиненіе Архимеда *) Писаніе Архимеда къ Эратосвену о нѣкоторыхъ вопросахъ механики. Перев. съ нѣм. подъ ред и съ предисл. прив.-доц. *И. Ю. Тимченко*. XV+27 стр. 8°. Съ 15 рис. 1909. Ц. 40 к.

Математикамъ... будетъ весьма интересно познакомиться съ новой драгоценной научной находкой... *Образованіе.*

ВЕЙНБЕРГЪ, В. П. проф. Снѣгъ, иней, градъ, ледъ и ледники *) IV+127 стр. 8°. Съ 138 рис. и 2 фототип табл. 1909. Ц. Р. 1. «Mathesis» можетъ гордиться этимъ изданіемъ. *Ж. М. Н. Пр.*

КОВАЛЕВСКИЙ, Г. проф. Введеніе въ исчисленіе безконечно-малыхъ *) Перев. съ нѣмецк. подъ редакци и съ прим. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*. VII+40 стр. 8°. Съ 8 черт. 1909. Ц. Р. 1.

Книга проф. Ковалевскаго, несомнѣнно, прекрасное введеніе въ высшій анализъ... *Русская Школа.*

ТОМПСОНЪ, СИЛЬВАНУСЪ, проф. Добываніе свѣта *) Общедоступная лекція для рабочихъ, прочит. на собраніи Британск. Ассоціаціи 1906. Перев. съ англ. VIII+88 стр. 16°. Съ 28 рис. 1909. Ц. 50 к.

Въ этой весьма интересно составленной рѣчи собранъ богатый матеріалъ по вопросу добыванія свѣта *Ж. М. Н. Пр.*

СЛАБИ, А. проф. Резонансъ и затуханіе электрическихъ волнъ. Пер. съ нѣм. подъ ред. „Вѣстн. Опытн. Физ. и Элем. Матем.“. 41 стр. 8°. Съ 36 рис. Ц. 40 к.

СНАЙДЕРЪ, К. проф. Картина міра въ свѣтѣ современнаго естествознанія. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *В. В. Завьялова*. VIII+193 стр. 8°. Съ 16 отдѣльными портретами. 1909. Ц. Р. 1. 50 к.

Книга касается интереснѣйшихъ вопросовъ о природѣ. *Педагог. Сборникъ.*

РАМЗАЙ, В. проф. Благородные и радиоактивные газы. Пер. подъ ред. „Вѣстн. Оп. Физ. и Элем. Мат.“. 37 стр. 16°. Съ 16 рис. 1909. Ц. 25 к.

БРУНИ, К. проф. Твердые растворы *) Пер. съ итал. подъ ред. „Вѣстн. Оп. Физ. и Элем. Мат.“. 37 стр. 16°. 1909. Ц. 25 к.

БОЛЛЬ, Р. С. проф. Вѣна и приливы. Пер. съ англ. подъ ред. прив.-доц. *А. Р. Орбискаго*. 104 стр. 8°. Съ 4 рис. и 1 табл. 1909. Ц. 75 к.

..... настоящее изданіе «Mathesis» слѣдуетъ распространять наравнѣ съ вниманіемъ, какъ почтенный, заслуживающій распространенія и серьезнаго вниманія, вкладъ въ русскую науку. *Русская Школа.*

СЛАБИ, А. проф. Безпроводочный телефонъ. Пер. съ нѣм. подъ ред. „Вѣстн. Оп. Физ. и Элем. Мат.“. 28 стр. 8°. Съ 23 рис. 1909. Ц. 30 к.

ЛИНДЕМАНЪ, Ф. проф. Спектръ и форма атомовъ. Рѣчь ректора Мюнхенскаго университета. 23 стр. 16°. 2-е изданіе. 1909. Ц. 15 к.

КУТЮРА, Л. Алгебра логики. Перев. съ французскаго съ прибавленіями проф. *И. Слешинскаго*. IV+107+XIII стр. 8°. 1909. Ц. 90 к.

ВЕБЕРЪ Г. и ВЕЛЬШТЕЙНЪ І. проф. Энциклопедія элементарной геометріи. Томъ II, книга I. Основанія геометріи Перев. съ нѣм. подъ ред. и съ примѣч. прив.-доц. *В. Ф. Калача*. XII+362 стр. 8°. Съ 144 черт. и 5 рис. 1909. Ц. Р. 3

ЛОРЕНЦЪ, Г. проф. Курсъ физики *). Перев. съ нѣмецк. подъ ред. проф. Н. П. Кастерина.

Т. I. VII+348 стр. больш. 8°. Съ 236 рис. 1910. Ц. Р. 2. 75 к.

Т. II. VIII+466 стр. больш. 8°. Съ 257 рис. 1910. Ц. Р. 3. 75 к.

Съ появленіемъ этого перевода русская литература обогатилась превосходнымъ курсомъ физики. Ж. М. Н. Пр.

ГЕРНЕТЪ В. А. Объ единствѣ вещества. 46 стр. 16°. Ц. 25 к.

ЗЕЕМАНЪ, П. проф. Происхожденіе цвѣтовъ спектра. Съ прил. статьи В Ритца. „Линейные спектры и строеніе атомовъ“. 50 стр. 16°. Ц. 30 к.

НЬЮКОМЪ, С. проф. Теорія движенія луны. (Исторія и современное состояніе этого вопроса). 26 стр. 16°. Ц. 20 к.

КЛОССОВСКИЙ, А. проф. Основы метеорологіи *). XVI+527 стр. больш. 8°. Съ 199 рис., 2 цвѣтн. и 3 черн. табл. 1910. Ц. Р. 4. —

Честь и слава «Mathesis» за изданіе этой прекрасной книги, которою можетъ гордиться русская наука! Ж. М. Н. Пр.

КЭДЖОРИ, Ф. проф. Исторія элементарной математики (съ нѣкоторыми указаніями для препод.) *). Перев. съ англ. подъ ред. и съ примѣч. прив.-доц. И. Ю. Тилченко. VIII+368 стр. 8°. Съ рис. 1910. Ц. Р. 2. 50 к.

Книга читается съ большимъ интересомъ и весьма полезна... Мы настоятельно рекомендуемъ «Исторію элемент. мат.» Кэджори. Вѣст. Воспит.

РАМЗАЙ, В. проф. Введеніе въ изученіе физической химіи. Перев. съ англ. подъ ред. проф. П. Г. Меликова. VIII+76 стр. 16°. 1910. Ц. 40 к.

РОУ, С. Геометрическія упражненія съ кускомъ бумаги. Пер. съ англ. XVI+173 стр. 16°. Съ 87 рис. и чертежами. 1910. Ц. 90 к.

ТОМСОНЪ, Дж. Дж. проф. Корпускулярная теорія вещества. Переводъ съ англійск. Г. Левинтова, подъ ред. „Вѣст. Оп. Физ. и Эл. Мат.“ VIII+162 стр. 8°. Съ 29 рис. 1910. Ц. Р. 1. 20 к.

ГРАФФЪ, К. Комета Галлея *). Пер. съ нѣм. VIII+71 стр. 16°. Съ 13 рис. и 2 отд. табл. Изданіе второе исправл. и дополненное 1910. Ц. 30 к. Брошюра Граффа хорошо выполняетъ свое назначеніе Педагог. Сборникъ.

НИМФЮРЪ, Р. Воздухоплаваніе *). Научныя основы и техническое развитіе. Пер. съ нѣм. VIII+161 стр. 8°. Съ 52 рис. 1910. Ц. 90 к.

Галлеева Комета въ 1910 году. Общедоступное изданіе. Содержаніе: О вселенной—О кометахъ О кометѣ Галлея. 32 стр. 8°. Съ 12 иллюстраціями 1910. Ц. 12 к.

КАЙЗЕРЪ, Г. проф. Развитіе современной спектроскопіи *). Пер. съ нѣм. подъ ред. „Вѣст. Оп. Физ. и Эл. Мат.“ 45 стр. 16°. 1910. Ц. 25 к.

ГАМПСОНЪ-ШЕФЕРЪ. Парадоксы природы *). Книга для юношества, объясняющая явленія, которые находятъ въ противорѣчій съ повседневнымъ опытомъ. Пер. съ нѣм. VIII+193 стр. 8°. Съ 67 рис. Ц. Р. 1.20 к.

ВЕБЕРЪ и ВЕЛЬШТЕЙНЪ, проф. Энциклопедія элементарной математики *). Т. II, кн. 2 и 3. Тригонометрія, аналитическая геометрія и стереометрія. Перев. съ нѣмец. подъ ред. прив.-доц. В. Казана. VIII+321 стр. 8°. Съ 109 рис. 1910. Ц. Р. 2 50 к.

КАГАНЪ, В. прив.-доц. Что такое алгебра? *) 72 стр. 16°. Ц. 40 к.

ПУАНКАРЕ, Г. проф. Наука и Методъ. Пер. съ франц. И. Брусиловскаго подъ ред. прив.-доц. В. Казана. VIII+384 стр. 16°. 1910. Ц. Р. 1. 50 к.

ЛѢБЪ, Ж. проф. Динамика живого вещества. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. В. В. Зильлова. VIII+352 стр. 8°. Съ 64 рис. 1910. Ц. Р. 2. 50 к.

АДЛЕРЪ, А. Теорія геометрическихъ построений. Перев. съ нѣмецкаго подъ ред. прив.-доц. *С. О. Штутювскаго* XXIV+325 стр. 8°. Съ 177 рис. 1910. Ц. Р. 2. 25 к.

СОДДИ, Ф. проф. Радій и его разгадка. Пер. съ англ. подъ ред. лаборанта Новорос. универс. *Д. Хмырова* VII+190 стр. 8°. Съ 31 рис. 1910. Ц. Р. 1. 25 к.

СМИТЪ, А. проф. Введение въ неорганическую химію. Пер. англ. подъ ред. проф. *П. Г. Меликова*. XVI+840 стр. 8°. Съ рис. 1911. Ц. Р. 3.50 к.

ВИНЕРЪ, О. проф. О цвѣтной фотографіи и родственныхъ ей естественно-научныхъ вопросахъ. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *Н. П. Кастерина*. VI+69 стр. 8°. Съ 3 цвѣтн. табл. 1911. Ц. 60 к.

БОРЕЛЬ, Э. проф. Элементарная математика Ч. I. Ариѳметика и алгебра. Въ обработкѣ проф. *П. Штѣккелл*. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *В. Ф. Капана* съ приложениемъ его статьи «О реформѣ преподаваніи математики» LXIV+434 стр. 8°. 1911 Ц. Р. 3.—

КОВАЛЕВСКІЙ, Г. проф. Основы дифференціального и интегрального исчисленій. Перев. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *С. Штутювскаго*. VIII+496 стр. 8° 1911. Ц. Р. 3. 50 к.

МАРКОВЪ, А. акад. Исчисленіе конечныхъ разностей. Въ 2-хъ частяхъ. Изд. 2-ое, исправлен. и дополнен. VIII+274 стр. 8°. 1911. Ц. Р. 2. 25 к.

ФУРНЬЕ ДАЛЬБЪ. Два новыхъ міра. 1. Инфра-міръ. 2. Супра-міръ. Пер. съ англ. VIII+119 стр. 8°. Съ 1 рис. и 1 табл. 1911. Ц. 80 к.

БРАУНЪ, Ф. проф. Мои работы по беспроволочной телеграфіи и по электрооптикѣ. Рѣчь, произнесенная по случаю полученія Нобелевской преміи, съ дополн. автора. Пер. съ рукописи *Л. Минделъштата* и *Н. Пиналлекки*, со вступит. статьей переводчиковъ. XIV+92 стр. 16°. Съ 25 рис. и портретомъ автора. 1911. Ц. 70 к.

ШУБЕРТЪ, Г. проф. Математическія развлеченія и игры. Пер. съ нѣм. *1. Леаштова*, подъ ред., съ прим. и добавл. «В. Оп. Физ. и Эл. Мат.» XIV+358 стр. 16°. Со многими таблицами. 1911. Ц. Р. 1. 40 к.

МАМЛОКЪ, Л. д-ръ. Стереохимія. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *П. Г. Меликова*. VIII+164 стр. 8°. Съ 58 фиг. 1911. Ц. Р. 1. 20 к.

Русская математическая библиографія. Вып. I. Списокъ сочиненій по чистой прикладной математикѣ, напечатанныхъ въ Россіи въ 1908 г. Подъ редакціей проф. *Л. М. Ситцова*. 76 стр. 8°. 1911. Ц. 60 к.

ПЛАНКЪ, М. проф. Отношеніе новѣйшей физики къ механистическому міровоззрѣнію. Пер. съ нѣм. *1. Леаштова*, подъ ред. «В. О. Ф. и Эл. Мат.». 42 стр. 16°. 1911. Ц. 25 к.

ШТОКЪ, А. проф. и **ШТЕЛЛЕРЪ, прив.-доц.** Практическое руководство по количественному анализу. Пер. съ нѣм. лабор. Новор. Унив. *А. I. Кошкина* подъ ред. проф. *П. Г. Меликова*. Переводъ съ нѣм. VII+172 стр. 8°. Съ 37 рис. 1911. Ц. Р. 1. 20 к.

Имѣются на складѣ:

МУЛЬТОНЪ, Ф. проф. Эволюція солнечной системы. Перев. съ англійскаго IV+82 стр. 16°. Съ 12 рис. 1908. Ц. 50 к.
Изложеніе гипотезы образованія солнечной системы изъ спиральной туманности съ попутной критикой космогонической теоріи Лапласа.

Печатаются и готовятся къ печати:

П. АППЕЛЬ и **С. ДОТЕВИЛЬ** Курсъ Теоретической механики. Введение въ изученіе физики и прикладной механики. Пер. съ фр.

БАХМАНЪ проф. Основы новѣйшей теоріи чиселъ. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *С. О. Штутювскаго*

КЛЕЙНЪ. Лекціи по элементарной математикѣ для учителей. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *В. Капана*.

- ТРЕЛЬСЪ-ЛУНДЪ.** Небо и мировоззрѣніе въ круговоротѣ времени.
Пер. съ нѣмецкаго.
- ЛОВЕЛЛЬ П.** Обитаемость Марса. Пер. съ англ. Со мног. рис.
- АНДУАЙЕ,** проф. Курсъ астрономіи. Переводъ съ французскаго.
- УСПѢХИ ФИЗИКИ.** Сборникъ статей подъ ред. „Вѣстн. Оп. Физ. и Эл. Мат.“ Выпускъ второй.
- ГАССЕРТЪ** проф. Изслѣдованія полярныхъ странъ. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. Г. Ганфиллева.
- РУДИО.** Архимедъ, Гюгенсъ, Лагранжъ и Ламбертъ о квадратурѣ круга. Перев. съ нѣм.
- ЛЮДЖЪ Оливеръ,** проф. Міровой эфиръ. Пер. съ англ. подъ ред. лаборанта Новороссійскаго университета Д. Хмирова.
- МОРЕНЪ,** проф. Физическія состоянія вещества. Переводъ съ французскаго подъ ред. проф. Писаржевскаго.
- ДЗЮБЕКЪ,** проф. Курсъ аналитической геометріи. Въ 2 част. Пер. съ нѣм. подъ ред. препод. С.-П. Б. высш. женск. курсовъ В. І. Шифръ.
- КЛАРКЪ, А.** Исторія астрономіи XIX столѣтія. Пер. съ англ. подъ ред. прив.-доц. С.-П. Б. университета В. Серафимова.
- ВЕРИГО, В. Ф.** проф. Основы общей биологіи. Около 40 печатныхъ листовъ.
- ЛАГРАНЖЪ, Ж.** Дополненія къ „элементамъ алгебрѣ“ Эйлера. Неопредѣленный анализъ. Пер. съ фр. подъ ред. прив.-доц. С. Штупновскаго.
- БОЛЬЦАНО, Б.** Парадоксы безконечнаго. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. И. В. Слешинскаго.
- ЧЕЗАРО, Э.** проф. Элементарный учебникъ алгебранческаго анализа и исчисленія безконечномалыхъ. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. СПб. универс. К. Поссе.
- НЕТТО, Е.** проф. Начала теоріи опредѣлителей. Перев. съ нѣм.

Выписывающіе изъ главнаго склада изданій „Матезисъ“ (Одесса, Новосельская 66) на сумму 5 руб. и больше за пересылку не платятъ.

Подробный каталогъ высылается по требованію бесплатно.

Отдѣловія склада изданій „Матезисъ“:

- Въ **Москвѣ**—Книжн. магазинъ „Образованіе“, Кузнецкій мостъ, 11.
- Въ **С.-Петербургѣ**—Книжн. маг. Г. С. Цукермана, Алексан. пл., 5.
- Въ **Варшавѣ**—Книжный магазинъ „Орса“, Новый Свѣтъ 70.
- Въ **Кіевѣ**—Книжн. магазинъ В. А. Просняищенко, Фундуклеевская.

ОБЪЯВЛЕНІЕ.

ВѢСТНИКЪ ОПЫТНОЙ ФИЗИКИ

Выходитъ 24 раза въ годъ
отд. вып., не меньше 24 стр.
каждый

ЭЛЕМЕНТАРНОЙ МАТЕМАТИКИ

подъ ред. прив.-доц. В. Ф. Кагана.

Подп. цѣна съ пер. за годъ 6 р., за $\frac{1}{2}$ года 3 р. Учащіе въ низшихъ училищахъ и всѣ учащіеся платятъ за годъ 4 р., за $\frac{1}{2}$ года 2 р.

Пробный номеръ бесплатно.

Адресъ: Одесса, Въ редакцію „Вѣстника Опытной Физики и Элементарной Математики“.