

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия для учащихся техникумов



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»

1972

К. И. Годовская, Л. В. Рябина, Г. Ю. Новик,
М. М. Гернер

- ТЗ7 Технический анализ. Изд. 2-е, испр. и доп. Учеб. пособие для техникумов. М., «Выш. школа», 1972. 48 с. с илл.
Перед загл. авт.: К. И. Годовская, Л. В. Рябина, Г. Ю. Новик, М. М. Гернер.

В книге излагаются основные методы технического анализа воды, топлива, смазочных материалов, газа, металлов, продуктов органического синтеза, силикатов, а также контроль основных неорганических производств. Даны общие сведения по отбору и обработке проб и математической обработке результатов анализов.

Описаны основные физико-химические методы анализов и приборы для их выполнения. Особое внимание уделено хроматографии, полярографии и колориметрии. Анализы сопровождаются теоретическими пояснениями, химическими реакциями. 2-е издание дополнено новыми методами анализов органических и неорганических веществ, а также металлов и их сплавов.

3-14-1
214-72

543

Рецензент В. П. Ефимов — преподаватель Ленинградского химико-технологического техникума им. Д. И. Менделеева

Годовская Клавдия Ивановна,
Рябина Любовь Вениаминовна,
Новик Геня Юдовна,
Гернер Михаил Михайлович

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Издание второе переработанное
и дополненное

Редактор Федорова Т. П.
Художественный редактор Скворцова Т. М.
Технический редактор Григорчук Л. А.
Корректор Казеко И. Л.

Сдано в набор 19/XI—71 г. Подписано к печати 11/V—72 г.
Формат 60×90^{1/16}. Объем 30,5 печ. л. 31,65. Уч.-изд. л.
Изд. № Хим-455. Тираж 17 000 экз. Зак. 648. Цена 1 р. 14 к.
План выпуска литературы издательства «Высшая школа»
(вузы и техникумы) 1972 год. Позиция № 214.
Москва, К-51. Неглинная ул., д. 29/14,
Издательство «Высшая школа»

Московская типография № 4 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Б. Переяславская, 46

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технический анализ представляет собой дисциплину, в которой изучение методов анализа производственных материалов тесно связано с научно-производственной деятельностью предприятий. Правильная организация контроля производства способствует сокращению потерь сырья и повышению качества продукции. Авторы стремились в данной книге связать технологические требования и контроль производства.

Второе издание настоящей книги отличается от первого издания по объему и содержанию материала. Методы анализов по возможности приближены к условиям современных требований производств, расширены теоретические обоснования методов анализа. Предлагается выбор того или иного метода, исходя из условий лабораторий и для более углубленного изучения курса. Предполагается, что каждой теме будет предшествовать беседа преподавателя, в которой необходимо подчеркнуть особенности методов анализа по данной теме и технику безопасности работы. Большинство лабораторных работ рассчитано на индивидуальное выполнение. Объединение нескольких учащихся может быть допущено лишь в отдельных случаях, связанных с применением сложных и дефицитных приборов. Для лучшего освоения методов расчета в анализах расширен раздел по математической обработке результатов и увеличено количество примеров практического выполнения.

Авторы выражают свою признательность преподавателям Ленинградского химико-технологического техникума им. Д. И. Менделеева В. П. Ефимову и Р. Н. Мазуровой, преподавателям Кемеровского химического техникума М. Чуриковой и К. Казимировой, преподавателю Московского политехникума им. В. И. Ленина Е. И. Живовой, преподавателю Запорожского металлургического техникума Л. В. Треллер и преподавателям Костромского химико-механического техникума за ряд ценных замечаний и советов по улучшению книги.

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ

Основы организации труда в лабораториях технического анализа. Технический прогресс развития народного хозяйства предъявляет все новые требования к качеству контроля производства, к организации труда лабораторий технического анализа. Так, например, технический прогресс в металлургии сопровождается увеличением марок стали, изготовленных новыми способами с применением новых методов их анализа, например определение неметаллических включений при помощи телевизионных микроскопов, использование рентгеноструктурного анализа и т. д. Не теряют своего огромного значения и методы химического анализа. Автоматизация методов химического и спектрального анализов является важной задачей дальнейшей деятельности заводских лабораторий. Главное место в улучшении работы лабораторий занимает научная организация труда, которая начинается с умения рационализировать, изобретать и улучшать методы и приемы анализа. При этом необходимы создание образцового рабочего места, борьба за строжайший режим экономии, непрерывное улучшение качества работы, борьба за высокую дисциплину и культуру труда. Научная организация труда — это процесс непрерывного совершенствования науки и техники, обеспечивающий повышение эффективности общественного производства.

Улучшению организации труда лабораторий технического анализа способствуют:

- 1) постоянное оснащение лабораторий современной аппаратурой, борьба за лучшее ее использование и совершенствование;
- 2) создание автоматизированных аналитических приборов, вычислительной аппаратуры и широкое внедрение их в производство;
- 3) постоянное дооборудование лабораторий, борьба за модернизацию существующего оборудования;
- 4) внедрение в практику работы гостированных методов анализа и унификация методов определения малых количеств;
- 5) систематическое повышение теоретических и практических знаний.

Технический анализ осуществляет научно-производственную связь и способствует общему развитию производства. Умение организовать и выполнить анализ, сделать из него правильные выводы зависит от квалификации и дисциплины химика-аналитика и является большим вкладом в дело рационального развития материального производства.

Стандарты. Современное промышленное предприятие не может достигнуть высоких техникоэкономических показателей без организации технического контроля производства на всех его стадиях. Технический контроль производства включает в себя контроль качества продукции и хода технологического процесса для предотвращения брака и обеспечения установленного стандартами и техническими условиями качества выпускаемых изделий. Для этого контрольными операциями на предприятиях СССР проверяется качество поступающих в производство сырья, материалов, а также полуфабрикатов; качество полупродуктов, технологический режим производственного процесса; состояние оборудования, инструмента, контрольно-измерительных приборов и различного технологического оснащения.

Только при наличии правильно организованного технического контроля производства можно добиться наиболее экономного расходования сырья, электроэнергии, топлива и обеспечить высокое качество продукции. Важнейшей составной частью технического контроля производства является технический анализ.

Технический анализ — совокупность химических, физико-химических и физических способов испытания, применяемых для определения соответствия исходного сырья, материалов и готовой продукции установленным нормам, а также для постадийного контроля технологического процесса производства.

В Советском Союзе качественные нормы на различную продукцию устанавливаются стандартами. Стандарты в СССР подразделяются на следующие категории: государственные стандарты Союза СССР (ГОСТ); отраслевые стандарты (ОСТ); республиканские стандарты (РСТ); стандарты предприятий (СТП).

Стандартизация предусматривает ускорение технического прогресса, повышение производительности труда и эффективности общественного производства; улучшение качества продукции.

ГОСТы обязательны к применению во всех отраслях народного хозяйства СССР и союзных республик, ОСТы распространяются на все предприятия и организации данной отрасли, а также на всех потребителей других отраслей народного хозяйства. РСТы распространяются на предприятия и организации данной республики, а стандарты предприятия обязательны только для данного предприятия. Стандарты составляются по ГОСТ 1.5—68 и ГОСТ 1.0—68 и утверждаются Государственным комитетом стандартов при Совете Министров СССР. Каждый стандарт имеет свой номер и год утверждения. Например, ГОСТ 2651—69 означает: 2651 — номер стандарта, 69 — год утверждения (1969 г.). Каждый ГОСТ содержит следующие основные разделы: определение и назначение продукта (изделия); технические требования (классификация, свойства и т. д.); правила приемки (отбор пробы для анализа); методы испытаний; упаковка и маркировка.

Если стандарты отсутствуют, то качество определяется *временными техническими условиями*, которые утверждаются заводами, ведомствами и министерствами.

Особое значение имеет технический анализ в химической промышленности. Методы технического анализа должны обеспечивать необходимую точность для данного технологического процесса, давать воспроизводимые результаты, быть производительны и несложны в выполнении.

§ 2. МЕТОДЫ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

При проведении технического анализа используют химические, физико-химические и физические методы анализа. При выборе метода исходят из заданной точности определения того или иного показателя: чувствительности, необходимой быстроты определения, производственных условий проведения анализа, необходимости автоматизации определения.

В связи с развитием ряда отраслей промышленности с использованием веществ высокой чистоты повысились требования к точности методов технического анализа этих продуктов. Анализы в указанных производствах должны основываться на методах, позволяющих определять 10^{-6} — 10^{-8} % примесей.

Основными методами в системе технического анализа являются химические методы, позволяющие проводить определение с высокой точностью. Химические методы технического анализа основаны на количественном анализе. Благодаря относительно простой технике выполнения анализа, надежности, высокой точности химические методы не утратили своего значения до настоящего времени.

С развитием новых отраслей химической промышленности широко стали применяться физико-химические методы технического анализа. Их значение резко возросло в связи с автоматизацией производственных процессов, протекающих при больших скоростях, высоких температурах и давлениях, высоких уровнях радиации.

Стабилизация технологических процессов путем стандартизации состава исходного сырья является необходимым, но недостаточным условием, а контроль по косвенным показателям (температура, расход сырья и др.) оказывается не всегда эффективным. Поэтому в последние годы все настойчивее выдвигается требование осуществления прямого контроля и регулирования процессов производства по составу поступающих, перерабатываемых и выпускаемых продуктов. Точность и надежность такого контроля должны соответствовать условиям массового производства. Этому требованию отвечает автоматизация контроля производства, которая позволяет освободить многочисленный высококвалифицированный персонал, занятый на однообразных контрольных операциях.

За последние годы в СССР и за рубежом разработано и внедрено в промышленность значительное количество приборов для определения химического состава веществ, основанных на физических и физико-химических методах анализа: хроматографии, полярографии, оптической и рентгеновской спектроскопии, масс-спектрометрии, радиоактивных излучений, светопоглощения и др. Данные приборы позволили

автоматизировать контроль производства основной химии (производство серной кислоты и др.), нефтехимии (анализ смесей сложных углеводов), металлургии (состав руды, флотация, состав известняков и агломерата, выплавка металла), коксохимии (содержание золы и серы в коксе, состав органических продуктов).

В техническом анализе наибольшее распространение получили электрохимические и оптические физико-химические методы. К электрохимическим методам анализа относят кондуктометрию, потенциометрию, полярографию, кулонометрию, высокочастотное титрование и др. Они обладают высокой чувствительностью и позволяют относительно легко в ряде случаев автоматизировать контроль технологического процесса. К оптическим методам относят поляриметрию, рефрактометрию, колориметрию, нефелометрию и спектральный анализ. Используя оптические методы, можно быстро и с большой чувствительностью анализировать всевозможные вещества. Результаты определений в большинстве случаев регистрируются фотографическим или механическим путем. Применяя фотоэлементы, легко автоматизировать выполнение анализа этими методами.

При проведении технического анализа часто приходится определять плотность, вязкость, поверхностное натяжение и другие физические свойства. Физические методы завоевывают все новые и новые позиции в техническом анализе. Это обусловливается высокой чувствительностью этих методов, быстротой выполнения анализа, возможностью осуществлять непрерывный автоматический контроль.

§ 3. ВИДЫ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В зависимости от объекта контроля и цели анализа различают анализы маркировочные и скоростные.

Маркировочные анализы проводят для контроля химического состава и свойств сырья и материалов, поступающих на завод. Это очень важная задача, так как только при использовании доброкачественного исходного сырья можно обеспечить производство стандартной продукцией при минимальных затратах сырья, топлива и рабочей силы. Маркировочные анализы предназначены также для объективной оценки результатов работы предприятия. По результатам анализа определяют качество полупродуктов и готовой продукции, ее соответствие установленным нормам (стандартам). Маркировочные анализы должны отличаться высокой точностью, так как на основании данных анализов выполняются технологические, а также финансовые расчеты поставщика с потребителем. К маркировочным анализам относятся также арбитражные анализы.

Арбитражные анализы по своему характеру являются контрольными анализами. Проводятся они третьей, незаинтересованной стороной при возникновении претензий потребителя к поставщику в результате расхождения результатов анализов, определяющих качество продукции. Арбитражные анализы выполняют высококвалифици-

цированные специалисты, причем, как правило, теми же методами, что и маркировочные.

Скоростные (экспрессные) анализы проводят для внутризаводского контроля и наблюдения за ходом технологических процессов. Регулярное и систематическое наблюдение за ходом процесса производства на наиболее ответственных стадиях может обеспечить принятые режимы работы и, следовательно, нормальный выход продукции, соответствующей стандарту.

Помимо необходимой точности эти анализы должны отличаться быстротой выполнения.

§ 4. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТЕХНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Фотоколориметрия и спектрофотометрия. Любое вещество поглощает и отражает электромагнитные лучи. Вещества, поглощающие лучи с длинами волн от 400 до 760 нм (видимый свет), окрашены. Для анализа часто также используют поглощение излучения в ультрафиолетовом (200—400 нм) и инфракрасном (0,8—25 нм) участках спектра. Характер и величина поглощения и отражения света зависят от природы вещества и его концентрации в растворе.

Количественный анализ по светопоглощению разделяют на фотоколориметрию и спектрофотометрию.

Фотоколориметрия — анализ, основанный на измерении поглощения видимого света без предварительного выделения монохроматического излучения (применяют «белый» свет непосредственно или пропущенный через широкополосные светофильтры).

Спектрофотометрия — анализ с применением монохроматического излучения как в видимом, так и в ультрафиолетовом и инфракрасном участках спектра.

Спектрофотометрический анализ отличается от фотоколориметрического не только большими возможностями в связи с широким диапазоном волн, но и большей точностью. Приборы, применяемые в спектрофотометрии (спектрофотометры), более сложны, чем приборы, используемые в фотоколориметрии (фотометры и фотоэлектроколориметры). Наибольшее распространение в заводских химических лабораториях получили колориметрические методы.

Колориметрический метод анализа применяют, главным образом, для определения малых количеств веществ. Для проведения анализа колориметрическим методом требуется меньше времени, чем при обычных химических методах, и кроме того (во многих случаях), отпадает необходимость предварительно отделять определяемое вещество от других веществ.

Впервые колориметрический анализ был применен в конце XVIII в. русским ученым В. М. Севергиным при анализе минеральных вод. Колориметрический анализ основан на свойстве окрашенных растворов поглощать проходящий через них свет. Интенсивность светового потока I , проходящего через слой раствора, зависит от толщины слоя

раствора, степени его окраски и концентрации. Это условие выражается уравнением закона Бугера—Ламберта—Бера:

$$\epsilon cl = \lg \frac{I_0}{I},$$

где ϵ — коэффициент молярного погашения; c — концентрация раствора; l — толщина слоя раствора; I_0 — начальная интенсивность светового потока; I — интенсивность светового потока после прохождения через раствор.

Если концентрация раствора выражена в грамм-молях на литр, а толщина слоя — в сантиметрах, то постоянная ϵ называется *молярным коэффициентом погашения*; он представляет собой постоянную величину, зависящую от длины волны падающего света, природы растворенного вещества, температуры раствора. В колориметрии величину $\lg \frac{I_0}{I}$ называют *оптической плотностью* и обозначают D , или *экстинкцией* (погашением) E .

Отношение интенсивности I светового потока, прошедшего через раствор, к интенсивности падающего светового потока I_0 , называется *пропусканием*, или *прозрачностью*, и обозначается T :

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cl}.$$

Величину T , отнесенную к толщине слоя 1 см, называют *коэффициентом пропускания*. Закон Ламберта—Бера справедлив при полной монохроматичности светового потока, постоянстве свойств растворенного вещества и при определенных пределах концентрации его в растворе.

К основным методам колориметрического анализа относят методы: уравнивания, стандартных серий и колориметрического титрования. Метод уравнивания основан на уравнивании окрасок двух растворов изменением толщины их слоев. Окраски растворов при одинаковой интенсивности светового потока пропорциональны концентрациям растворенных в них веществ.

Метод стандартных серий основан на сравнении прозрачности определенного слоя анализируемого раствора с прозрачностью стандартных растворов известной концентрации, причем концентрации двух визуально сравниваемых растворов принято считать равными, если интенсивность окраски их одинакова. Определение концентраций по этому методу зависит от способности глаза наблюдателя улавливать разницу в интенсивности окрасок стандартных растворов (рис. 1).

Метод стандартных серий дает возможность определить концентрацию с точностью только в пределах двух соседних стандартных растворов.

При колориметрическом титровании добиваются одинаковой окраски исследуемого раствора и воды, к которой постепенно добавляют стандартный (известной концентрации) раствор. Титрование ведут из бюретки (рис. 2).

Чтобы сохранить объемы растворов одинаковыми, к анализируемому раствору добавляют столько же воды, сколько затрачено стандартного раствора на титрование. Если стандартного раствора израсходовано не больше 2—3% от общего объема, то уравнивания объемов не проводят. Концентрацию определяемого вещества c_x рассчитывают по формуле

$$c_x = \frac{v_1 T}{v_2},$$

где v_1 — объем стандартного раствора, израсходованный на титрование; v_2 — объем исследуемого раствора; T — титр стандартного раствора.

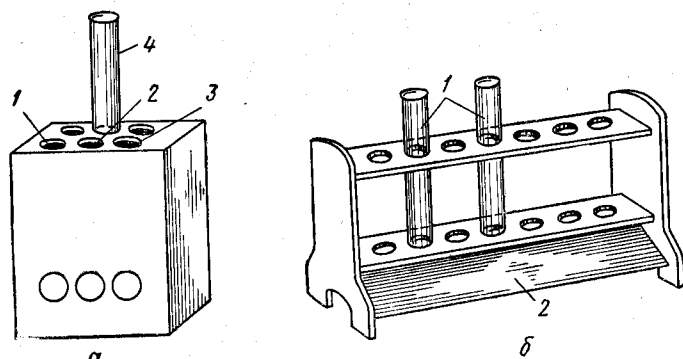


Рис. 1. Приборы для колориметрии методом стандартных серий: а — компаратор; 1, 2, 3 — гнезда; 4 — пробирка; б — штатив с пробирками для колориметрирования; 1 — пробирки; 2 — экран

Колориметрическое титрование применимо не во всех случаях, и многие определения, связанные с окислительно-восстановительными процессами, не могут быть выполнены этим методом.

Метод уравнивания свободен от недостатков, свойственных колориметрическому и методу стандартных серий. Визуальный способ колориметрического анализа по этому методу заключается в выравнивании интенсивности света, проходящего через анализируемый и стандартный растворы (обычно путем изменения толщины слоя одного из них). В результате для анализируемого и стандартного растворов будут действительны следующие уравнения:

$$l_1 c_1 \varepsilon = \lg \frac{I}{I_0}, \quad (1)$$

$$l_2 c_2 \varepsilon = \lg \frac{I}{I_0}. \quad (2)$$

Разделив уравнение (1) на уравнение (2), получаем

$$c_1 = \frac{l_2}{l_1} c_2.$$

Таким образом, концентрацию анализируемого раствора можно определять по трем известным величинам: концентрации стандартного раствора и толщинам слоев стандартного и анализируемого растворов.

При определении методом уравнивания строят график зависимости оптической плотности от концентрации. На оси абсцисс откладывают концентрацию, а на оси ординат — оптическую плотность (рис. 3).

Наклон прямой зависит от значения молярного коэффициента поглощения.

Внедрение в практику фотоэлектрических колориметров вместо

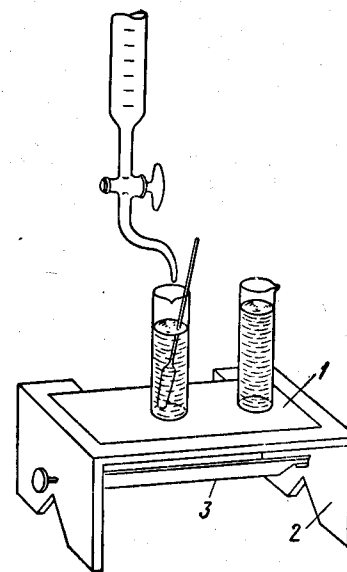


Рис. 2. Прибор для колориметрического титрования:

1 — стеклянная пластинка; 2 — подставка; 3 — зеркало

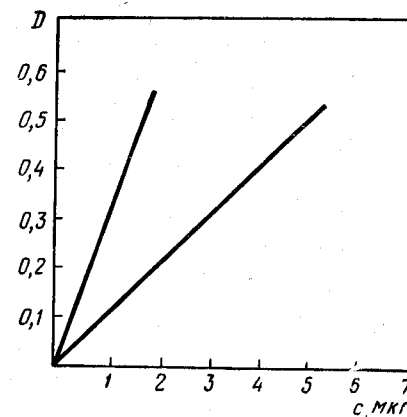


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации

визуальных значительно улучшило колориметрический анализ по методу уравнивания. При этом уравнивания добиваются не только изменением толщины слоев растворов, но и изменением величины световых потоков или электрических токов в цепи фотоэлементов.

Для колориметрического определения по измерению оптической плотности окрашенных растворов применяют фотоэлектрический колориметр ФЭК-М.

Работа прибора основана на оптической компенсации двух световых потоков при помощи диафрагмы. В качестве нуль-прибора используется гальванометр.

Оптическая схема. Свет от лампы накаливания 1 (рис. 4) проходит через линзы конденсаторов 2 и 22 и линзы 5 и 19 в кюветы 6 и 18. Затем при помощи линз 7 и 15 и призм 8 и 14 свет направляется на светочувствительные поверхности селеновых фотоэлементов 11 и 13. На пути одного пучка света поставлены круговые нейтрально-серые клинья 9 и 10 (разной плотности), а на пути другого —

ножевая диафрагма 16, размер которой устанавливают по шкале отсчетного барабана 17. Если величины световой энергии лучей, падающих на фотоэлементы, одинаковы, то стрелка гальванометра 12 стоит на нуле, поскольку э. д. с. возникающих фототоков компенсируется.

При нарушении оптического равновесия стрелка гальванометра отклоняется в ту или другую сторону.

Устройство прибора. В задней части корпуса 1 (рис. 5) расположен осветитель, позволяющий регулировать положение лампы 4 при помощи нескольких винтов. Под крышкой 2 находится узел светофильтров, расположенных на двух вращающихся секторах 3. Светофильтры меняют вращением маховичка 11. Отделение для кювет, представляющее собой два углубления, куда помещаются кюветодержатели 7, закрывается крышкой 5. Во время небольших перерывов в работе световые пучки перекрывают защитной шторкой при помощи рукоятки 6. На передней наклонной панели имеется окно 10 с линзой для наблюдения за положением стрелки гальванометра. Маховички 12 и 13 предназначены для изменения положения нейтрально-серых клиньев соответственно грубой и тонкой настройки. Ширина щелевой диафрагмы изменяется вращением барабана 9, по шкалам 8 которых проводят отсчеты в единицах

оптической плотности (красные надписи) или в процентах пропускания (черные надписи). Переключатель 14 в положении «0» размыкает цепь гальванометра, в положении «1» включает его на малую чувствительность, в положении «2» — на максимальную чувствительность. За исключением момента измерений, переключатель 14 должен находиться в положении «0».

Порядок работы. Стабилизатор, питающий лампы, должен быть включен за 5—10 мин до начала измерений. Это обеспечивает устойчивый световой поток. Открывают шторку поворотом рукоятки 6, устанавливают, пользуясь маховичком 11, необходимый светофильтр.

Для значительных оптических плотностей ($\geq 0,5$) на пути правого пучка света устанавливают кювету с окрашенным исследуемым раствором, а на пути левого — с растворителем. На левой шкале 8 оптических плотностей устанавливают положение «0» и включают гальвано-

метр сначала на малую чувствительность «1», а затем на большую «2». Стрелку гальванометра ставят на «0». Отключив гальванометр (переключатель 14 на нуле!), заменяют кювету с исследуемым раствором кюветой с водой. Включив гальванометр в положение «1», а затем в «2», вновь устанавливают стрелку на нуль, но уже при помощи диафрагмы, вращением барабана 9. Отсчет делают по левой шкале.

Для измерения с большей точностью малых оптических плотностей ($\leq 0,5$) последовательность операций меняется. Вначале на пути лучей устанавливают кюветы с водой и правую шкалу вращением барабана 9 приводят к отметке «0». После включения гальванометра его стрелку возвращают на нулевое деление при помощи маховичков 13 и 12 серых

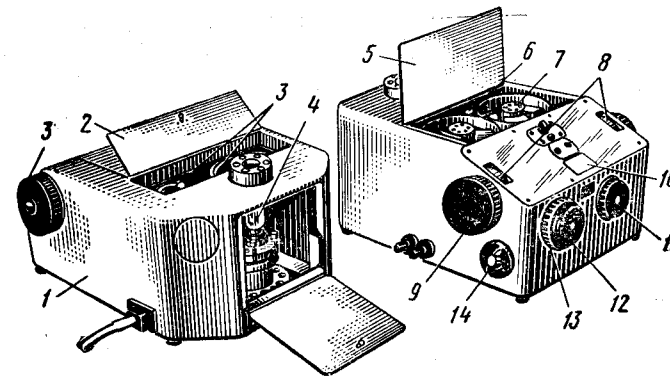


Рис. 5. Внешний вид фотоэлектрического колориметра ФЭК-М

клиньев. Отключив гальванометр, на пути правого луча ставят кювету с исследуемым раствором, а стрелку, после включения гальванометра, возвращают в положение «0» вращением барабана 9. Отсчет в этом случае делают по правой шкале.

Предосторожности. При всех подготовительных операциях (смена кювет, переключение светофильтров и т. п.) гальванометр должен быть отключен (положение «0»).

Включать гальванометр на максимальную чувствительность (положение «2») можно только после уравнивания световых потоков при малой его чувствительности (положение «1»).

Все части оптической системы необходимо предохранять от пыли и попадания растворов; следить, чтобы кюветы были чистые и сухие.

Для определения концентрации мутных растворов можно рекомендовать фотоэлектрический колориметр — нефелометр ФЭК-Н-57. Назначение этого прибора, оптическая схема и принцип измерений такой же как и фотоэлектрического колориметра ФЭК-М. Однако этот прибор имеет ряд усовершенствований. Прибор имеет большее количество светофильтров и обладает более высокой чувствительностью, обусловленной тем, что фотоэлементы включены через усилители.

Широкие возможности открывает применение фотоэлектроколориметра — нефелометра ФЭК-56-2. Оптика этого прибора позволяет работать в ультрафиолетовой области спектра с применением ртутно-кварцевой лампы СВД-120А.

Для измерения пропускания и поглощения жидких и твердых веществ в области от 220 до 1100 нм применяют кварцевый спектрофотометр СФ-4 (рис. 6).

Порядок работы. Включают высокое напряжение (согласно инструкции и под наблюдением преподавателя) за 20—30 мин до начала, для того чтобы

установился режим работы лампы. В это время подготавливают кюветы с исследуемым веществом и эталоном (растворитель, воздух). Кюветы должны быть тщательно промыты. Прибор СФ-4 комплектуется с кюветами двух типов: кварцевыми прямоугольными (толщина слоя жидкости 10 мм) и стеклянными цилиндрическими с притертыми кварцевыми (для ультрафиолетовой области) стеклянными крышками. В цилиндрических кюветах можно измерять поглощение слоев жидкости толщиной от 4,05 до 100 мм. При помощи кварцевых вкладышей толщи-

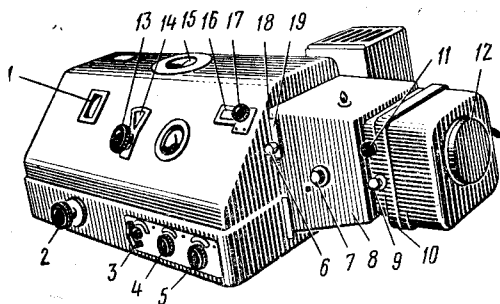


Рис. 6. Спектрофотометр СФ-4:

1 — шкала длин волн; 2 — рукоятка шкалы длин волн; 3 — переключатель; 4 — рукоятка потенциометра темнового тока; 5 — рукоятка потенциометра чувствительности; 6 — выдвижная рукоятка светофильтров; 7 — выдвижная рукоятка каретки; 8 — кюветное отделение; 9 — рукоятка установок фотоэлементов; 10 — камера фотоэлементов; 11 — шторка-переключатель; 12 — патрон с осушителем для предохранения фотоэлементов; 13 — рукоятка отсчетного потенциометра; 14 — шкала отсчетного потенциометра; 15 — миллиамперметр; 16 — шкала раскрытия щели; 17 — рукоятка раскрытия щели; 18 — блок с зеркалом; 19 — регулировочный винт зеркала

ной 4 мм можно довести толщину измеряемого слоя до 0,05 мм. Поместив кюветы в держатель, устанавливают его в каретку кюветного отделения. Каретку можно перемещать посредством выдвижной рукоятки, на которой индексы «1», «2», «3» и «4» указывают на положение каретки при работе с четырьмя прямоугольными кюветами и «1» и «2» — с двумя цилиндрическими.

Когда режим работы лампы установлен, ставят переключатель в положение «Включено» и рукоятку 5 потенциометра чувствительности переводят в среднее положение. Потенциометр чувствительности позволяет работать с измерением различных длин волн при одной и той же ширине щели. Затем на шкале 1 вращением рукоятки шкалы 2 по часовой стрелке устанавливают нужную длину волны. При помощи рукоятки 17 раскрывают щель до 0,2 мм. Перемещая рукоятку 3, приводят фотоэлемент, соответствующий данной области спектра, в рабочее положение (рукоятка не выдвинута — сурьмяно-цезиевый фотоэлемент, выдвинута — кислородо-цезиевый) и при закрытой шторке

фотоэлемента вращением рукоятки 4 потенциометра темнового тока переводят стрелку миллиамперметра 15 на нуль.

При помощи рукоятки ставят на пути луча кювету с эталоном и вращая рукоятку 13, устанавливают на шкале 14 «0» оптической плотности (пропускание света 100%). Ставят шторку-переключатель 11 в положение «Открыто». При этом стрелка миллиамперметра отклонится от нулевого положения. Приводят стрелку миллиамперметра на нуль изменением ширины щели (вращением рукоятки 17 в ту сторону, куда ушла стрелка) и более точно — рукояткой потенциометра чувствительности 5 (при этом компенсируется фототок, вызванный светом, прошедшим через эталон). Устанавливают на пути луча исследуемый образец, передвигая каретку. Ставят переключатель прибора 3 в положение «1» и вращением рукоятки 13 от счетного потенциометра приводят стрелку миллиамперметра в нулевое положение (здесь компенсируется фототок, вызванный светом, прошедшим через образец). Шкала отсчетного потенциометра 14 градуирована на отношение интенсивности света, прошедшего через эталон и образец.

Шкала 14 показывает значения пропускания в процентах — нижняя шкала и оптической плотности — верхняя шкала. Для образцов с пропусканием меньше 10% переключатель 3 ставят в положение « $\times 0,1$ », при этом показания шкалы пропускания умножают на 0,1, а к показанию оптической плотности прибавляют единицу.

Ставят шторку (переключатель 11) в положение «Закрыто». Измерение считается правильным, если стрелка миллиамперметра при этом возвращается в нулевое положение. Если в положении «Закрыто» стрелка длительное время стоит на нуле, то переключение шторки после каждого измерения не обязательно.

Примечание. При работе надо строго соблюдать соответствие источников света, светофильтров и фотоэлементов диапазону длин волн, в котором проводят исследование.

1. При переходе от 220—380 к 380—1100 нм надо водородную лампу заменить на лампу накаливания.

2. В диапазоне 320—380 нм установить светофильтр из стекла УФ-2 в области 590—700 нм светофильтр из стекла ОС14 (выдвигая рукоятку 6 см. рис. 6).

3. При переходе от области 220—600 к области 600—1100 нм заменить сурьмяно-цезиевый фотоэлемент кислородно-цезиевым (выдвинуть до предела рукоятку 9).

Спектрофотометры позволяют применять монохроматический свет для проведения фотометрических измерений. Применение спектрофотометров повышает точность фотометрических измерений, так как измерение светопоглощения в узком участке спектра дает более строгую пропорциональность между светопоглощением и показаниями прибора. Кроме того, можно выбирать участок спектра, где светопоглощение мало изменяется при допустимых колебаниях рН и состава раствора. Применение монохроматического света позволяет проводить измерения в присутствии посторонних веществ, поглощающих свет в областях спектра, близких к максимуму поглощения определяемого вещества.

Рефрактометрия. Рефрактометрический метод анализа основан на измерении показателя преломления. Луч света, проходя из одной про-

зрачной среды в другую наклонно к поверхности раздела фаз, меняет свое первоначальное направление, т. е. преломляется (рис. 7).

Преломление света (рефракция) обусловлено различной скоростью распространения света в разных средах. Отношение синуса угла падения (α) к синусу угла преломления (β) равно отношению скорости распространения света в среде I (v_1) к скорости распространения

света в среде II (v_2) и является постоянной величиной для определенных двух сред:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = n,$$

где n — показатель преломления среды II (по отношению к среде I).

Показатель преломления раствора зависит от природы вещества, температуры, длины волны света и концентрации.

При понижении температуры показатель преломления увеличивается, при повышении — уменьшается. Измеряют показатель преломления при постоянной температуре, чаще всего при 20°*. Если температура

Рис. 7. Изменение направления светового луча

отличается от 20°, то вносят поправку, рассчитывая ее по формуле

$$n_t = n_{20} + (20 - t) 0,0002,$$

где t — температура, при которой производилось измерение.

При точных измерениях показатель преломления определяют, используя монохроматический свет натриевой лампы.

Показатель преломления при данной температуре и длине волны является важной физико-химической константой, характеризующей подлинность и чистоту вещества. При количественном рефрактометрическом анализе концентрацию вычисляют по графику зависимости показателя преломления от концентрации раствора. Определение показателя преломления производят при помощи рефрактометров.

Основные конструктивные элементы рефрактометра: две призмы 1, 2, между которыми помещают слой исследуемой жидкости 3, окуляр и шкала с делениями для отсчета 5 (рис. 8). Пучок света проходит через призму и, преломившись в слое исследуемой жидкости, претерпевает полное внутреннее отражение от поверхности второй призмы. Линия, ограничивающая область полного внутреннего отражения, представляет собой границу света и тени и наблюдается через окуляр рефрактометра.

Отсчет производят с точностью до четвертого знака после запятой. Наблюдения и отсчет повторяют 2—3 раза. Для этого капли испытуе-

мого вещества наносят вновь и повторяют измерения. Среднее из полученных отсчетов есть величина показателя преломления исследуемой жидкости. Расхождение между результатами отдельных отсчетов не должно превышать трех единиц в четвертом знаке. Точность показаний рефрактометра время от времени необходимо проверять, используя жидкости с точно известными показателями преломления. Обычно это — бромнафталин, имеющий показатель преломления 1,6588 при 20° или вода с показателем преломления 1,3330 при 20°.

При отклонениях в показаниях рефрактометра прибор настраивают в соответствии с инструкцией.

Рефрактометры типа Аббе. Главной и характерной частью рефрактометров типа Аббе является так называемый призмный блок, состоящий из измерительной и осветительной призмы.

При измерении показателя преломления между плотно прижатыми друг к другу гипотенузными гранями обеих призм находится тонкий слой жидкости. Поверхность гипотенузной грани осветительной призмы изготавливается матовой.

Рефрактометр РЛУ. Лабораторный универсальный (рис. 9) рефрактометр (РЛУ) состоит из следующих конструктивных элементов: массивной станины 1 со стойкой призмного блока, зрительной трубы, шкалы с визирной трубкой. При достаточной освещенности при работе можно не пользоваться искусственным светом. Подвижно закрепленное зеркало располагают таким образом, чтобы отраженный им свет попадал в окно осветительной призмы. Установление постоянной температуры прибора осуществляется циркуляцией воды необходимой температуры через нижнюю и верхнюю (6 и 7) полые камеры призмного блока 2, в которые вмонтированы осветительная и измерительная призмы. Вода поступает и выводится через штуцера 8. Термометр, контролирующий температуру воды, вставляют в штуцер 9. Температура воды поддерживается с точностью $\pm 0,1-0,2^\circ$. Пропускание воды через прибор начинают за 15 мин до начала работы.

Перед началом работы надо проверить и провести юстировку прибора. Для этого открывают затвор и разъединяют камеры призмного блока. Устанавливают грань измерительной призмы горизонтально и наносят на нее несколько капель дистиллированной воды, после чего призмный блок закрывают. Визирную трубу и окуляр зрительной трубы устанавливают так, чтобы резко было видно в поле зрения

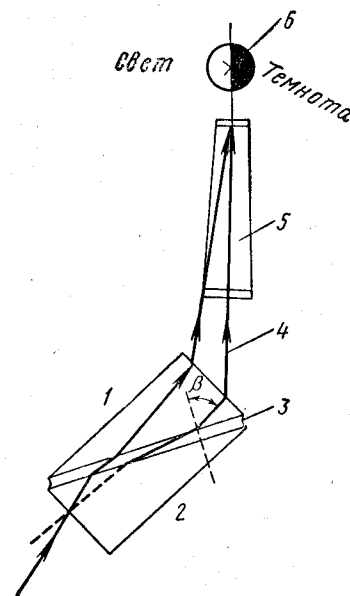


Рис. 8. Оптическая схема рефрактометра типа Аббе: 1, 2 — призмы; 3 — слой исследуемой жидкости; 4 — луч; 5 — окуляр; 6 — световое поле

* Температура приводится в градусах Цельсия.

деления шкалы и перекрестья. Вращая маховик 11 алидады, устанавливают визирную линию на совпадение с делением 1,333 шкалы (показатель преломления воды при 20°). Маховик 13 компенсатора дисперсии поворачивают так, чтобы граница светлой и темной половин поля была четкой и не имела радужной окраски. Если эта граница точно совпадает с линией полного внутреннего отражения, обозначенной на световом поле крестиком, то прибор установлен правильно.

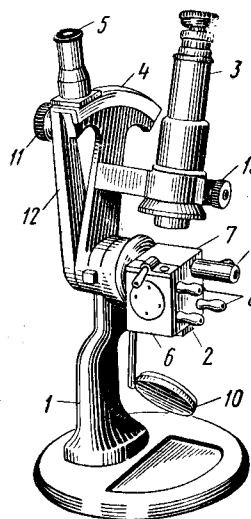


Рис. 9. Рефрактометр РЛУ:

1 — станина; 2 — призмный блок; 3 — зрительная труба; 4 — шкала; 5 — визирная труба; 6, 7 — полые камеры; 8 — штуцер для воды; 9 — штуцер для термометра; 10 — зеркало; 11 — маховик; 12 — алидада; 13 — маховик компенсатора

Если совмещения нет, то при помощи торцевого ключа в отверстии корпуса зрительной трубы поворачивают таким образом, чтобы граница света и темноты совместилась с крестиком. После проверки прибора раскрывают призмный блок и тщательно вытирают грани призм фильтровальной бумагой и тканью, не оставляющей на рабочей поверхности призм ворсинок. На поверхность измерительной призмы наносят несколько капель исследуемой жидкости и плотно закрывают призмный блок. Вращением маховика 11 изменяют положение призмного блока до тех пор, пока граница света и тени не войдет в поле зрения. При помощи компенсатора дисперсии 13 устраняют радужную окраску границы и совмещают граничную линию с крестиком.

По положению визирной линии на шкале производят отсчет показателя преломления. После каждого определения плоскости соприкосновения камер промывают дистиллированной водой, спиртом и вытирают.

Рефрактометр ИРФ-22. Прибор ИРФ-22 типа Аббе, выпускаемый отечественной промышленностью, имеет ряд конструктивных особенностей, которые делают его более удобным в обращении и работу с ним менее утомительной, чем с РЛУ.

Вместо внешней секторной неподвижной шкалы в этом приборе имеется стеклянная шкала, помещенная внутри корпуса прибора. Шкала эта перемещается соответственно повороту призмного блока. Специальная оптическая система позволяет видеть в зрительную трубу шкалу показателей преломления и визирную линию одновременно с полем, где располагается крестик, с центром которого совмещается граничная линия света и темноты в процессе измерений (рис. 10). Пределы измерений величин показателя преломления 1,3—1,7, т. е. такие же, как и у рефрактометра РЛУ.

Хроматография. Хроматография представляет собой метод разделения смесей веществ на их компоненты. Он основан на различиях физических или химических свойств веществ, которые влияют на распределение их между двумя фазами.

Метод хроматографии был открыт русским ученым М. С. Цветом в 1903 г. Однако в последние годы хроматографические методы анализа получили широкое распространение в химии органических и неорганических веществ, а также в химической промышленности. Использование хроматографического метода позволяет в ряде случаев организовать на производстве автоматический контроль, например, контроль химического состава газа. Различают следующие виды хроматографии: адсорбционную, ионообменную, распределительную и осадочную.

Адсорбционная хроматография основана на избирательной адсорбции одного или нескольких веществ из растворов под действием межмолекулярных сил.

Ионообменная хроматография использует различие констант обмена ионов между раствором и ионообменным адсорбентом.

Распределительная хроматография основана на явлении распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами.

Осадочная хроматография основана на неодинаковой растворимости труднорастворимых соединений, образуемых компонентами разделяемой смеси с осадителем.

Ионообменная хроматография используется как вспомогательный метод, предшествующий количественному определению веществ. При помощи хроматографического метода разделяют компоненты анализируемого раствора: катионы от анионов, катионы от катионов, анионы от анионов. Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, содержащихся в растворе, на подвижные ионы ионообменника. Одновременно с разделением элементов осуществляется их концентрирование, что имеет большое значение для повышения точности результатов анализа при определении примесей. Количественное определение веществ после их хроматографического разделения проводят химическими, физико-химическими или физическими методами. Различают три вида ионообменной хроматографии: фронтальный анализ, вытеснительная хроматография и элюентная хроматография. Из них в количественном анализе применяют только вытеснительную и элюентную хроматографию. По этим методам разделяемую смесь вначале адсорбируют в верхней части колонки, а затем элюируют соответствующим растворителем (элюентная хроматография) или раствором (вытеснительная хроматография).

Элюентный способ хроматографического анализа заключается в том, что в верхнюю часть колонки через дозирующее устройство вводят небольшое количество жидкой (или газообразной) смеси компонентов, которая затем вымывается (элюируется) непрерывным потоком практически не адсорбирующегося газа-носителя (или растворителя). В этом случае при выходе из колонки в токе носителя

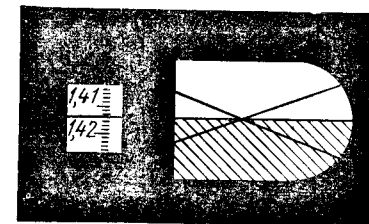


Рис. 10. Поле наблюдения рефрактометра ИРФ-22

сначала появляется наименее адсорбирующийся (или наименее растворимый) компонент анализируемой смеси, затем чистый носитель, затем сильнее адсорбирующийся компонент, снова газ-носитель и т. д. (рис. 11).

Если на оси ординат откладывать какое-либо свойство выходящего потока газа или жидкости, зависящее от его состава, а на оси абсцисс — время или количество прошедшего через колонку потока, то получим график проявительного анализа — хроматограмму. На рис. 11, б представлена элюентная кривая для трех компонентов анализируемой смеси. В некоторый момент времени в колонку вводят анализируемую смесь. Затем колонку непрерывно промывают растворителем E .

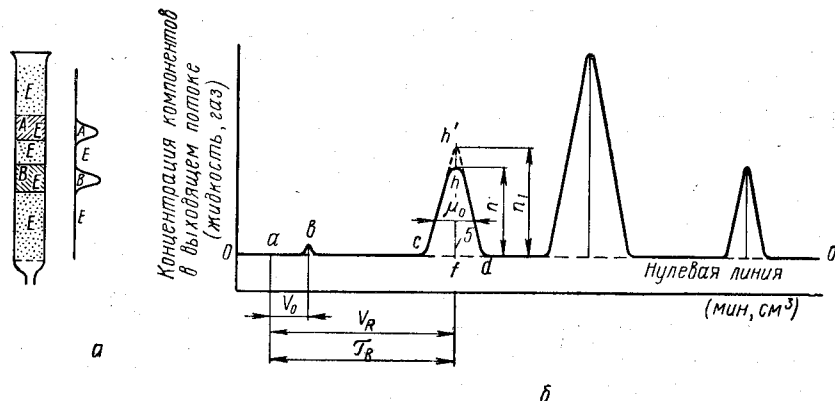


Рис. 11. Проявительный анализ:

a — расположение зон проявительного вещества в колонке; b — выходная кривая для трех компонентов

Несорбирующееся вещество (например, воздух в колонке, растворитель) появляется на выходе из колонки в момент b . Таким образом, отрезок ab соответствует свободному объему колонки, незаполненному сорбентом. На хроматограмме выход компонента из колонки проявляется в виде хроматографического пика chd . Пик ограничивается фронтом ch (возрастание концентрации компонента) и тылом hd (убывание концентрации данного компонента на выходе). Отрезок af соответствует удерживаемому объему v_R — объему растворителя от момента ввода пробы в колонку до появления максимума пика. Отрезок ac соответствует начальному удерживающему объему, отрезок ad — конечному удерживающему объему, которые представляют собой объем растворителя от момента ввода пробы в колонку до появления на выходе промежуточной зоны — чистого растворителя. Время, соответствующее объему v_R , т. е. время от ввода пробы в колонку до момента появления максимума пика, называется временем удержания τ_R . Отрезок cd называется шириной пика у основания, hf — высотой пика, а $\mu_{0,5}$ — шириной пика на расстоянии половины высоты. Отрезок bf называется приведенным удерживающим объемом. Время τ_R , т. е.

время с момента появления на выходе колонки носителя до появления максимума пика, называется приведенным временем удерживания.

Газохроматографическое разделение и анализ смесей можно проводить непрерывным методом при помощи специальных приборов хроматографов ХЛ-3, ХЛ-4 и хроматографа «Цвет».

Принципиальная схема хроматографа представлена на рис. 12. Дозатор 1 служит для ввода в хроматографическую колонку 2 газовой, жидкой или твердой пробы. В колонке 2, заполненной сорбентом, смесь разделяется на компоненты, которые выносятся газом-носителем (N_2 , He) в детектор 3 в определенной последовательности. В детекторе фиксируются изменения состава выходящей из колонки смеси. Сигнал детектора подается в записывающую аппаратуру 4 и самописец чертит хроматограмму. При соблюдении стандартных условий (температура, скорость потока, природа подвижной и неподвижной фаз) время удержания может служить качественной характеристикой определяемого компонента. Площадь хроматографического пика является количественной характеристикой, которую определяют планиметром или рассчитывают по формуле

$$S = n\mu_{0,5},$$

где n — высота пика; $\mu_{0,5}$ — полуширина пика.

Высота пика n — перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию, или n_1 — перпендикуляр из точки пересечения касательных.

Для определения процентного содержания данного компонента в смеси отношение площади пика данного компонента к сумме площадей всех пиков хроматограммы умножают на 100.

При вытеснительной хроматографии используют растворы веществ, ионы которых более подвижны, чем ионы любого из компонентов анализируемой смеси. Поэтому ионы, содержащиеся в промывном растворе, вытесняют из адсорбента менее прочно связанные ионы разделяемых веществ.

При ионообменной хроматографии происходит многократное повторение актов ионного обмена между ионами раствора и ионообменными адсорбентами (ионитами). Ионообменные адсорбенты представляют собой нерастворимые неорганические или органические вещества, содержащие в своей структуре ионогенные группы, способные к обмену ионов. Из неорганических сорбентов наиболее часто применяют окись алюминия, карбонат кальция, окись магния, окись цинка, силикагель, цеолиты, активированный уголь и др. В качестве органических сорбентов широко используют синтетические органические высокомолекулярные соединения, ограниченно набухающие в водных растворах электролитов и обладающие ионообменными свойствами. Иониты разделяются на катиониты и аниониты.

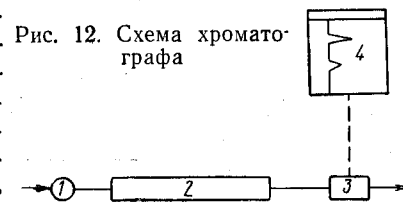
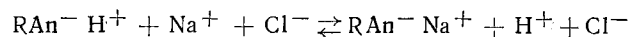


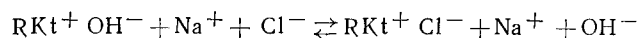
Рис. 12. Схема хроматографа

Катионитами называют способные к обмену катионов адсорбенты, содержащие функциональные группы $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и другие группы. *Анионитами* называют способные к обмену анионов адсорбенты, содержащие $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{OH}$ и другие группы. Для иллюстрации ионообменных процессов можно привести следующие ионообменные реакции:

катионообменный цикл



анионообменный цикл



где R — остаток, образующий вместе с ионогенной группой элементарную ячейку ионита; An^- , Kt^+ — неподвижные анион и катион, связанные с твердым сорбентом.

Промышленность СССР выпускает около 20 марок ионитов. Установлена следующая буквенная маркировка ионитов: АВ — анионит высокоосновный, АН — анионит низкоосновный, КУ — катионит универсальный сильнокислотный, КФ — катионит фосфорнокислый, КБ — катионит буферный. Буква Г — означает гранулированный (КУ-1Г), а цифра — номер марки. Часто иониты маркируют по сырьевой основе, например СДВ — стирол-дивинилбензол.

Применяемые в количественном анализе ионообменные высокомолекулярные вещества делят на 4 группы ионитов:

1. Сильнокислотные катиониты марок: КУ-1, КУ-1Г, КУ-2, КУ-2-8, СДВ, содержащие сульфокислотные, карбоксильные, фосфорнокислые и другие группы. Данные катиониты способны к обмену ионов в кислой, нейтральной и щелочной средах.

2. Слабокислотные катиониты марок: КБ-2, КБ-4, КБ-4П-2, СГ-1, содержащие карбоксильные, фенольные и другие группы. Эти катионы способны к обмену ионов при $\text{pH} > 7$.

3. Высокоосновные аниониты марок: АВ-17, АВ-16, АВ-16Г, АВ-18, АВ-20, АВ-27, содержащие четвертичные аммониевые $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ или пиридиновые группы. Аниониты этой группы способны к обмену ионов в кислой, нейтральной и щелочной средах.

4. Низкоосновные аниониты марок: ЭДЭ-10П, АН-2Ф, АН-2Ф1, АН-2ФН, АН-1, АН-18 и другие, содержащие аминогруппы, четвертичные аммониевые группы, аминогруппы. Обмен ионов на этих анионитах возможен при $\text{pH} < 7$.

Перед использованием промышленные иониты обрабатывают кислотой или щелочью. При этом, если катионит содержит обменные ионы водорода, его называют Н-формой катионита, если же он содержит катионы натрия, кальция и т. п. — солевой формой. Соответственно анионит, содержащий гидроксильные ионы, называют ОН-формой анионита. Особенностью ионитов является их способность к многократной регенерации, после которой восстанавливается их ионообменная способность.

Количественный анализ производится в результате обменной реакции на колонках, заполненных соответствующим адсорбентом, и состоит из следующих операций: подготовки ионита для заполнения колонки, подготовки колонки, фильтрации анализируемого раствора через слой ионита, анализа элюата или фильтрата, регенерации ионита.

Подготовка ионита к анализу. Ионит должен быть свободен от примесей, растворимых в воде, щелочах, кислотах и органических растворителях, и механических примесей. Выпускаемые промышленностью иониты часто бывают загрязнены солями железа и других металлов, которые удаляют обработкой ионита кислотой. Помимо минеральных примесей, иониты обычно содержат низкомолекулярные органические вещества. Чтобы удалить их, иониты промывают растворами щелочей. В большинстве случаев катиониты принимают в Н-форме, а аниониты в ОН-форме. Навеску катионита 200 г с размерами зерен 0,25—0,50 мм заливают в химическом стакане не менее чем пятикратным объемом насыщенного раствора NaCl и оставляют на 24 ч для набухания. Жидкость декантируют и катионит переносят в делительную воронку, промывают его пять раз не менее чем тридцатикратным (по объему) количеством 5%-ного раствора HCl, оставляя каждый раз катионит в контакте с раствором кислоты в течение 2 ч при периодическом перемешивании. Затем катионит отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Отмытый от кислоты катионит в Н-форме отфильтровывают на воронке Бюхнера и подсушивают на воздухе до такого состояния, чтобы его зерна отделялись одно от другого. Подготовленный таким образом катионит хранится в банке с притертой пробкой.

Аниониты обрабатывают насыщенным раствором NaCl, точно так же как и катиониты. Затем в делительной воронке 200 г набухшего сильноосновного анионита обрабатывают 2%-ным раствором соляной кислоты до полного удаления ионов Fe^{3+} и исчезновения окраски фильтрата. После этого анионит промывают десятикратным количеством дистиллированной воды, затем 5%-ным раствором щелочи и, наконец, 10%-ным раствором щелочи до отрицательной реакции на ион Cl^- . Анионит отмывают охлажденной прокипяченной дистиллированной водой (не содержащей CO_2) до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Подготовленный сильноосновной анионит хранится *под водой* в банке с притертой пробкой, залитой парафином или оклеенной полиэтиленовой липкой лентой. Перед работой анионит обезвреживают фильтровальной бумагой и подсушивают в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция в присутствии твердой щелочи.

Слабоосновной анионит подготавливают по методике для сильноосновного анионита, с той лишь разницей, что анионит регенерируют раствором карбоната натрия постепенно увеличивающейся концентрации (от 5 до 10%) до исчезновения в фильтрате иона Cl^- . Затем отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Полученный анионит в ОН-форме отфильтровывают на воронке

Бюхнера и подсушивают на воздухе. Хранят анионит в стеклянной банке с притертой пробкой.

Подготовка колонки. Хроматографическая колонка представляет собой стеклянную трубку, нижняя часть которой снабжена стеклянным краном или каучуковой трубкой с зажимом для регулирования скорости потока носителя (рис. 13). На высоте 0,5—1 см от места сужения трубки впаивается дренажное устройство (пористая стеклянная пластинка-фильтр № 1). Вместо пластинки можно употреблять тампон из стеклянной ваты. В качестве колонки могут быть использованы бюретки. Обычно применяют колонки длиной 15—25 см с внутренним диаметром 1—2 см, однако размеры колонок могут быть и другими.

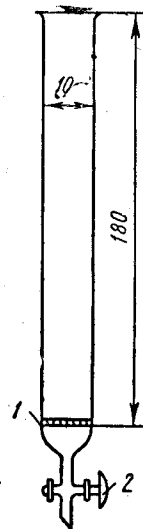


Рис. 13. Хроматографическая колонка:
1 — дренажное устройство; 2 — кран

Хроматографическую колонку укрепляют в лапке штатива в строго вертикальном положении. Кран закрывают и колонку на 3/4 наполняют дистиллированной водой. Затем в нее насыпают ионит, одновременно открывая кран. Нужно строго следить, чтобы между зернами ионита не задерживались пузырьки воздуха. Пузырьки воздуха удаляют, пропуская через колонку снизу вверх струю воды. Когда слой ионита достигнет 8—10 см, кран закрывают и над зернами ионита помещают тампон из ваты, препятствующий их всплыванию. Над ватным тампоном всегда должен быть слой жидкости высотой не менее 1 см.

Перед началом определения следует проверить реакцию воды, вытекающей из колонки. Она должна быть нейтральной. В противном случае колонку необходимо дополнительно промыть водой. Затем анализируемый раствор пропускают через хроматографическую колонку. В зависимости от анализируемого раствора определение искомого вещества проводят в фильтрате или элюате химическим или физико-химическим методом.

Регенерация ионита. Через колонку катионита пропускают 4%-ный раствор кислоты, через колонку анионита — 5%-ный раствор карбоната натрия или щелочи до тех пор, пока концентрация выходящей кислоты или щелочи не станет равной исходной. Затем колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому или фенолфталеину. При анализе одну и ту же колонку ионита можно использовать для 10—12 определений без регенерации.

Полярография. Полярография является одним из электрохимических методов анализа, основанных на использовании процессов поляризации на ртутном или другом катоде. Этот метод был предложен в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским и широко применяется не только для проведения научно-исследовательских работ, но и для аналитического контроля различных производств, включая произ-

водство полимеров, редких элементов, полупроводников, лекарственных веществ и др.

При полярографическом анализе определяют зависимость между концентрацией исследуемого вещества, силой тока и напряжением в процессе электролиза. В испытуемый раствор опускают два электрода. В качестве катода используют капельный ртутный электрод, а анод представляет собой слой ртути с большой поверхностью на дне электролитического сосуда. Электроды соединяют с источником постоянного тока и постепенно повышают напряжение. При этом наблюдают за изменением силы тока i в зависимости от приложенного напряжения U . Графически эта зависимость выражается кривой с перегибами (волнами). По высоте и расположению на кривой перегибов (волн) можно судить о составе и концентрации электролита. Полярографический метод позволяет установить присутствие определенных ионов (качественный анализ) и их концентрацию в растворе (количественный анализ).

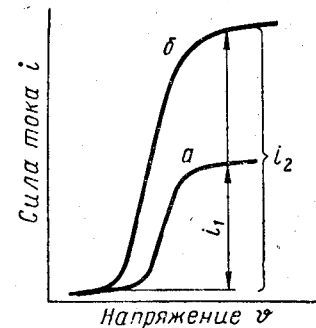


Рис. 14. Зависимость полярографической волны кадмия от концентрации

Так, например, чтобы установить присутствие в растворе и определить количественное содержание кадмия, к испытуемому раствору прибавляют хлористый аммоний, а потом в раствор погружают электроды, которые соединяют с источником постоянного тока. Постепенно повышая напряжение, фиксируют силу тока, проходящего через раствор. По результатам наблюдения строят кривую i от U (рис. 14), которая называется полярографической волной. При малом напряжении, недостаточном для электролитического выделения кадмия на ртутном катоде, ток практически не идет. При некотором напряжении, характерном для восстановления кадмия, начинается резкое увеличение силы тока. Если в растворе одновременно с кадмием будут присутствовать ионы других металлов, то они будут восстанавливаться на ртутном катоде при других значениях приложенного напряжения.

Таким образом, полярографическая волна, т. е. скачкообразное увеличение силы тока, наблюдается при определенном, характерном для каждого металла напряжении тока, приложенного к электродам. Если концентрацию кадмия увеличить в два раза, то получим полярографическую волну б, аналогичную первой, но с высотой, большей в два раза (рис. 14). Таким образом, высота волны характеризует концентрацию иона в исследуемом растворе.

Полярографический метод может быть использован для определения анионов, которые могут восстанавливаться на катоде, и органических веществ, способных окисляться на аноде, или восстанавливаться на катоде.

Качественный полярографический анализ основан на измерении напряжения, при котором наблюдается увеличение силы тока, т. е. электролитическое выделение того или другого иона. В качестве такого напряжения принимают потенциал полуволны (рис. 15), представляющий собой потенциал, при котором происходит возрастание силы тока до половины предельного значения. Потенциал полуволны не зависит от концентрации восстанавливающегося иона, а зависит только от его природы. Особенностью процесса электролиза при полярографическом

анализе является применение катода с малой поверхностью, вследствие чего плотность тока на катоде довольно велика. В результате это-

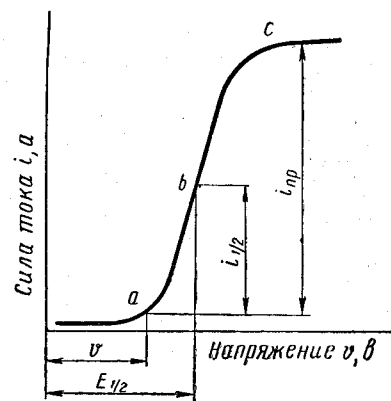


Рис. 15. Кривая нахождения потенциала полуволны:

a — начало волны; *b* — половина волны; *c* — максимум волны; $E_{1/2}$ — потенциал полуволны; $i_{1/2}$ — сила тока, соответствующая полуволне; i_{np} — предельная сила тока

го при электролизе концентрация восстанавливающихся ионов вблизи поверхности микроэлектрода быстро уменьшается. При небольшой силе тока эта убыль ионов пополняется за счет диффузии ионов из отдаленных от поверхности катода объемов раствора. Поэтому вначале при увеличении напряжения сила тока продолжает увеличиваться, а кривая — подниматься. По достижении некоторой величины силы тока выделение металла идет так быстро, что убыль ионов не успевает компенсироваться за счет диффузии. Поэтому дальнейшее повышение напряжения не увеличивает силы тока, и кривая образует характерный горизонтальный перегиб. Сила тока, соответствующая высоте i_{np} (высота волны), называется *предельным током*.

Для количественного полярографического анализа необходимо определить высоту волны (или силу) предельного тока i_{np} . Ее находят по графику, измеряя расстояние по вертикали между нижним и верхним горизонтальными участками полярографической волны (рис. 16). Концентрацию определяемых ионов рассчитывают по уравнению Ильковича:

$$i_{np} = 605nD \frac{1}{2} m \frac{2}{3} t \frac{1}{6} c = Kc,$$

где n — валентность восстанавливаемого иона; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$; m — масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 сек, мг; t — время образования капли, сек; c — концентрация иона, ммоль/л.

Однако на практике удобнее пользоваться другим, сравнительным методом определения, основанным на применении стандартных растворов с известной концентрацией определяемых ионов. Существует два сравнительных метода определения концентрации ионов: метод калибровочных кривых и метод добавок.

Метод калибровочных кривых. По этому методу сначала полярографируют несколько стандартных растворов различной концентрации и по полученным данным строят график, откладывая на оси ординат высоту волны, на оси абсцисс — концентрацию. Затем в тех же условиях полярографируют анализируемый раствор, измеряют высоту волны и находят искомую концентрацию по калибровочной кривой. Метод калибровочных кривых целесообразно применять при проведении большого числа однотипных серийных анализов.

Метод добавок. Сначала полярографируют исследуемый раствор и измеряют высоту волны h , соответствующую неизвестной концентрации x . Затем приливают к этому же раствору некоторое количество стандартного раствора, вследствие чего концентрация определяемого иона увеличивается и становится равной $(x + c)$. Раствор снова полярографируют и определяют высоту волны h_1 , соответствующую концентрации $(x + c)$. Разность $(h_1 - h)$ соответствует разности концентраций $(x + c - x = c)$. Искомую концентрацию x находят, составляя пропорцию:

$$c \text{ — } (h_1 - h)$$

$$x \text{ — } h$$

$$x = c \frac{h}{h_1 - h}.$$

откуда

Принцип действия полярографа. Полярографическая установка предназначена для получения кривых зависимости силы тока, протекающего через полярографическую ячейку, от потенциала, приложенного к рабочему электроду. В основе полярографической установки лежит компенсационная схема (рис. 17), при помощи которой можно изменять напряжение, накладываемое на электролитическую ячейку 1. Передвижением контакта 3 по потенциометру 4 достигают потенциала выделения вещества в растворе, и сила тока резко возрастает, что отмечается гальванометром 2. В полярографическом анализе применяют визуальные полярографы, а также полярографы с автоматической записью. Отсчеты в визуальных полярографах производят по отклонению зайчика зеркального гальванометра, при автоматической записи показания гальванометра фиксируются при помощи самописца или фотобумаги. На рис. 18 приведена схема прибора с автоматической записью. Потенциометр 1, представляющий собой барабан,

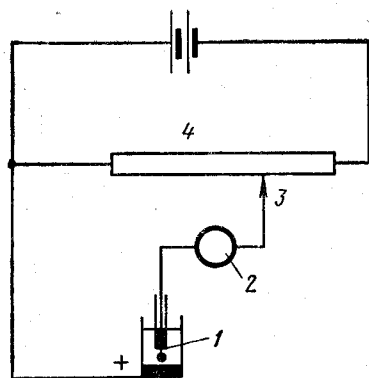


Рис. 17. Компенсационная схема полярнографа

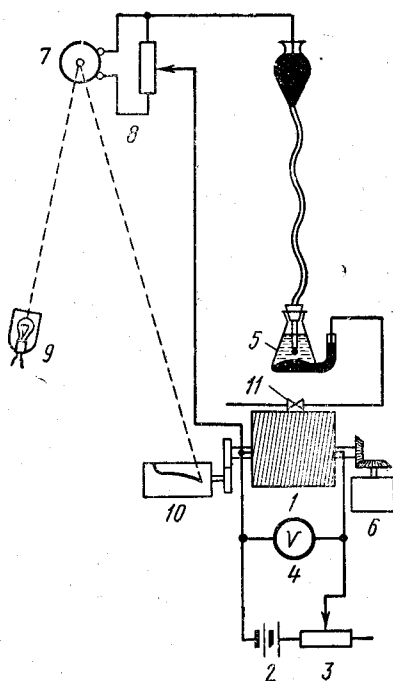


Рис. 18. Схема полярнографа с автоматической записью:

1 — потенциометр; 2 — источник тока; 3 — реостат; 4 — вольтметр; 5 — электролитическая ячейка; 6 — электромотор; 7 — зеркальный гальванометр; 8 — потенциометр; 9 — источник света; 10 — фотоаппарат; 11 — скользящий контакт

на который намотана проволока, вращается электромотором 6. По проволоке скользит контакт 11, связанный с электролитической ячейкой 5. Одновременно с потенциометром вращается фотографический барабан 10; при каждом обороте барабана освещается щель и на фотобумагу наносится соответствующая напряжению отметка. Луч осветителя 9, отражаясь от зеркальца гальванометра 7, проходит в щель барабана и вычерчивает кривую на фотобумаге. В некоторых конструкциях полярнографов, например в полярнографе ПА-2, запись осуществляется самописцем непосредственно на бумаге.

Для полярнографического анализа можно рекомендовать современные полярнографы отечественного производства следующих типов: полярнограф переменного тока ППТ 60-16, универсальный электронный полярнограф УПЭ-6124.

Потенциометрическое титрование. Потенциометрическое титрование представляет собой вид объемного анализа, при котором резкое изменение активности титруемых ионов в точке эквивалентности устанавливается по измерению потенциала индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор.

При потенциометрическом титровании титруемый раствор приливают порциями при постоянном перемешивании. После каждого добавления измеряют э. д. с. цепи, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения, потенциал которого известен (рис. 19). В начале титрования раствор приливают большими порциями, вблизи точки эквивалентности — по 0,1 и 0,05 мл.

Электрод сравнения и исследуемый раствор соединяют при помощи электролитического моста, обеспечивающего электролитическую проводимость между электродными растворами, но препятствующего их взаимной диффузии. Электролитический мост представляет собой изогнутую стеклянную трубку, заполненную агар-агаром, содержащим хлорид калия.

В зависимости от анализируемого вещества применяют следующие типы индикаторных электродов: электрод, реагирующий на изменение концентрации определяемого иона; электрод, потенциал которого зависит от концентрации окислителей или восстановителей в растворе, и электрод, потенциал которого зависит от pH среды.

Потенциал электрода должен устанавливаться строго в соответствии с концентрацией титруемых ионов. Потенциал индикаторного электрода должен изменяться только в зависимости от изменения концентрации одного из реагирующих компонентов. Электрод, потенциал которого не изменяется в процессе потенциометрического титрования и служит только для определения потенциала индикаторного электрода, называется *электродом сравнения*, или *стандартным электродом*. Электродами сравнения обычно служат каломельные и хлор-серебряные электроды.

При потенциометрическом титровании концентрация участвующих в реакции веществ или ионов все время изменяется, следовательно, изменяется и равновесный потенциал индикаторного электрода. Если значения равновесного потенциала электрода, соответствующие различным моментам титрования, нанести на график, то получится кривая титрования с резким изменением потенциала электрода (скачок потенциала) в эквивалентной точке (рис. 20). По скачку потенциала определяют конец титрования. Для более точного определения точки эквивалентности рекомендуется строить график в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ — v , где ΔE — изменение потенциала электрода между двумя порциями добавленного рабочего раствора; Δv — порция добавленного рабочего раствора. В этом случае кривая потенциометрического титрования имеет максимум (рис. 21), который соответствует точке эквивалентности.

При анализе веществ методом потенциометрического титрования могут быть использованы все типы химических реакций, протекающих

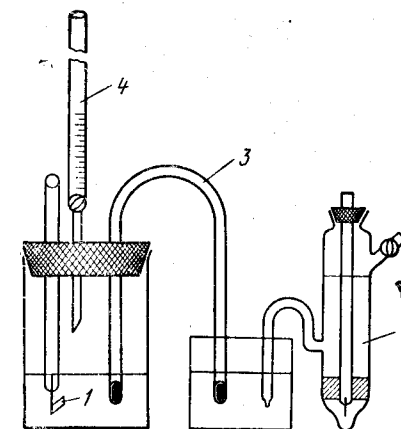


Рис. 19. Схема гальванической цепи при потенциометрическом титровании:

1 — индикаторный электрод; 2 — электрод сравнения; 3 — электролитический мост; 4 — бюретка

количественно: нейтрализации, осаждения, окисления — восстановления и др. Потенциометрическое титрование применяют для анализа окрашенных или мутных растворов, когда обычные цветные индикаторы

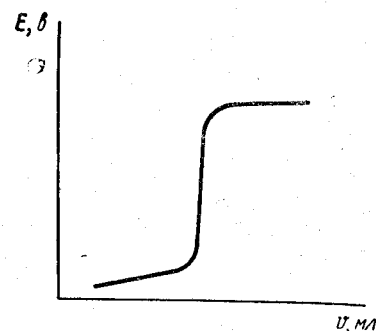


Рис. 20. Кривая потенциометрического титрования в координатах $E - v$

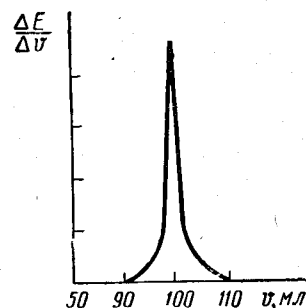


Рис. 21. Кривая потенциометрического титрования в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta v} - v$

неприменимы, а также для смеси окислителей или восстановителей и смеси кислот. Для потенциометрического титрования применяется потенциометр ЛПУ-01 с датчиком ДЛ-01.

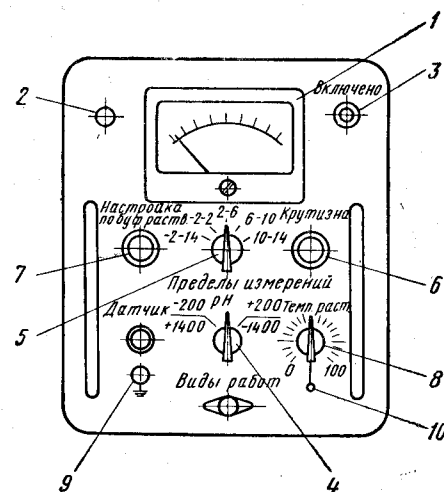


Рис. 22. Передняя панель прибора ЛПУ-01:

1 — показывающий прибор; 2 — светофильтр контрольной лампы; 3 — тумблер; 4 — переключатель «Виды работ»; 5 — переключатель «Пределы измерений»; 6 — переменное сопротивление настройки «Крутизна»; 7 — переменное сопротивление настройки по буферному раствору; 8 — переменное сопротивление ручной температурной компенсации; 9 — клемма заземления датчика; 10 — винт фиксации узла ручного температурного компенсатора

Элементы измерительной схемы прибора и электронный усилитель размещены в штампованном металлическом корпусе. Все управление прибором выведено на переднюю панель (рис. 22), в верхней части которой установлен показывающий прибор 1. Шкала прибора градуирована в единицах pH и милливольт. Слева от показывающего прибора находится светофильтр 2 контрольной лампы, сигнализирующей о том, что pH-метр включен. Включение прибора производится тумблером 3.

В средней части передней панели установлены два переключателя 4 и 5, предназначенные для включения pH-метра.

Переключатель 4 предназначен для включения измерения в пределах $-200 \div +1400$ и

$+200 \div -1400$ мв. При измерении pH переключатель ставится в среднее положение. Пределы измерений pH устанавливаются переключателем 5.

В приборе ЛПУ-01 предусмотрена возможность ручной и автоматической компенсации изменения характеристики электродной системы в зависимости от температуры контролируемого раствора.

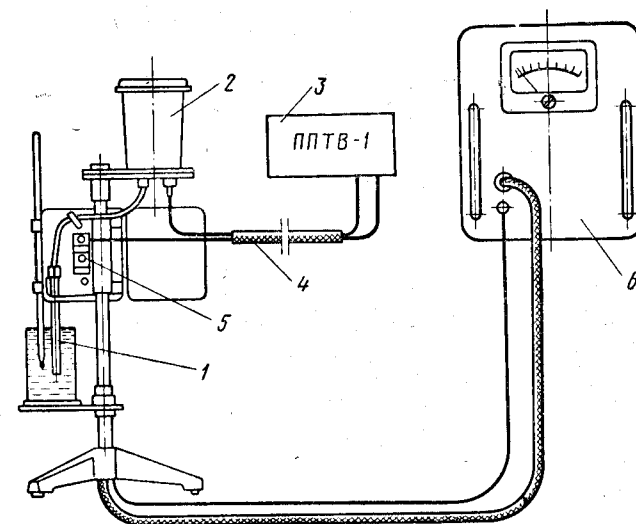


Рис. 23. Принципиальная схема установки для потенциометрических измерений с использованием прибора ЛПУ-01: 1 — измерительный электрод; 2 — проточный вспомогательный электрод; 3 — потенциометр; 4 — соединительный кабель; 5 — клеммы датчика ДЛ-01; 6 — прибор ЛПУ-01

На рис. 23 приведена принципиальная схема установки для потенциометрических измерений с использованием прибора ЛПУ-01.

При потенциометрических измерениях на приборе ЛПУ-01 с датчиком ДЛ-01 можно применять различные измерительные электроды, в том числе металлические. Прибор включают на диапазон измерения $-200 \div +1400$ или $+200 \div -1400$ мв в зависимости от полярности э. д. с. Отсчет показаний производят по нижней шкале показывающего прибора и умножают на 100.

§ 5. РАСЧЕТЫ В ТЕХНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Расчеты в весовом анализе. Существуют два способа определения содержания данного вещества в анализируемой пробе.

1-й способ. Искомое вещество определяется в той же форме, в какой оно находится во взятой пробе. Примерами могут служить определение влаги, экстрагируемых веществ, сухого остатка, нерастворимых и летучих веществ и др.

Процентное содержание определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$x = \frac{g_1}{g_2} 100\%,$$

где g_1 — масса сухого остатка, влаги, экстрагированных веществ, г; g_2 — навеска анализируемого вещества, г.

2-й способ. Искомое вещество определяется не в той форме, в которой оно находилось во взятой пробе. В этом случае процентное содержание искомого вещества вычисляют по навеске и весовой форме. Рассмотрим в качестве примера вычисление процентного содержания магния в сплаве с алюминием на основании данных анализа: навеска сплава равна 1,0135 г; состав весовой формы $Mg_2P_2O_7$, а ее масса 0,1325 г. Составив пропорцию, определяем количество магния, содержащегося в 0,1325 г пирофосфорнокислого магния:

$$\begin{array}{l} Mg_2P_2O_7 \text{ — } 2Mg \\ 222,59 \text{ г — } 48,64 \text{ г} \\ 0,1325 \text{ г — } g_1 \text{ г} \\ g_1 = \frac{48,64 \cdot 0,1325}{222,59} \text{ г.} \end{array}$$

(222,59 — молекулярный вес пирофосфорнокислого магния; 48,64 — удвоенный атомный вес магния.)

Вычисляем процентное содержание магния во взятой навеске $g_2 = 1,0135$ г:

$$x = \frac{g_1}{g_2} 100 = \frac{48,64 \cdot 0,1325}{222,59 \cdot 1,0135} 100.$$

Предположим, что весовая форма имеет состав, отвечающий химической формуле А, а определяемое вещество — формуле В, причем n моль вещества А эквивалентны m моль вещества В. Тогда mA граммов весовой формы эквивалентны nB граммам определяемого вещества, а g_1 граммов весовой формы — g_2 граммам определяемого вещества. На основании пропорции

$$\begin{array}{l} nB \text{ — } mA \\ g_2 \text{ — } g_1 \end{array}$$

можно вывести формулу для определения искомого вещества в граммах:

$$g_2 = \frac{nB}{mA} g_1.$$

Отношение эквивалентного количества определяемого вещества к эквивалентному количеству весовой формы nB/mA называется фактором пересчета и обозначается F . Фактор F находят вычислением или в справочниках.

Рассчитанное содержание определяемого вещества выражают в процентах к навеске:

$$x = F \frac{g_1}{g_2} 100,$$

где x — процентное содержание определяемого вещества.

В тех случаях, когда анализируют большое количество проб на содержание одних и тех же веществ или элементов, удобно брать навеску, равную точно 1 г. Тогда для вычисления процентного содержания достаточно перемножить фактор пересчета на массу весовой формы. При определении одного компонента в большом числе проб лучше брать навеску, численно равную фактору пересчета. Тогда процентное содержание искомого вещества находят умножением массы весовой формы на 100.

Расчет результатов анализа на сухое вещество. Поскольку содержание влаги в веществе является переменной величиной, влияющей на конечный результат анализа, то для получения сравнимых данных следует массу воды во взятой навеске исключить из расчетов. Это достигается двумя путями: вещество подвергают анализу и параллельно определяют содержание влаги w или предварительно высушивают его до постоянной массы, а затем берут навеску для анализа. Расчеты в этом случае ведут на навеску сухого вещества по формуле

$$g = \frac{g_0 (100 - w)}{100},$$

где g_0 — навеска влажной пробы, г.

Общий вид формулы для расчета процентного содержания вещества

$$x = \frac{g_1 100 \cdot 100}{g_0 (100 - w)},$$

где g_1 — масса определяемого вещества, г; g_0 — навеска влажной пробы, г.

Расчеты в объемном анализе. Основные расчеты в объемном анализе сводятся к определению содержания искомого вещества (в граммах или процентах) и навесок для приготовления титрованных растворов. Поскольку в объемном анализе содержание определяемого вещества рассчитывают по объему затраченного титрованного раствора, то его концентрация (титр или нормальность) должна быть определена точно. Если исходное вещество является химически чистым, навеску рассчитывают, исходя из заданной нормальности раствора, и взвешивают ее на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Предположим, что требуется приготовить v литров раствора с заданной нормальностью N . В v литрах будет содержаться Nv г-экв вещества;

1 г-экв растворенного вещества соответствует \mathcal{E} граммам, тогда необходимая навеска составит $vN\mathcal{E}$ или $0,001 vN\mathcal{E}$ г, если объем будет измеряться в миллилитрах:

$$g = 0,001 vN\mathcal{E},$$

где g — навеска, г; v — заданный объем приготавливаемого раствора, мл; N — заданная нормальность раствора; \mathcal{E} — грамм-эквивалент исходного вещества.

Если исходное (основное) вещество не может быть получено в чистом виде или отличается неустойчивостью (вступает во взаимодействие с примесями, содержащимися в воде, теряет кристаллизационную воду, взаимодействует с двуокисью углерода воздуха), то готовят растворы приблизительной концентрации, взвешивая навеску на технических весах с точностью до 0,01 г. Для перерасчета фактически полученной концентрации к заданной в этом случае вводят *поправочный коэффициент* K , который выражает отношение фактической концентрации (нормальность, титр) раствора к заданной:

$$K = \frac{N_p}{N_0} = \frac{T_p}{T_0},$$

где N_p и N_0 — нормальности рабочего и заданного растворов; T_p и T_0 — титры рабочего и заданного растворов.

Поправочный коэффициент K показывает, на сколько нужно умножить число миллилитров данного раствора, чтобы получить число миллилитров точно заданной нормальности, а также на сколько нужно умножить титр или нормальность раствора точно заданной концентрации, чтобы получить титр или нормальность данного раствора.

Поправочный коэффициент можно определить двумя способами. По первому способу K вычисляют из соотношения

$$K_1 : K_2 = v_2 : v_1, \text{ откуда } K_1 = \frac{K_2 v_2}{v_1},$$

где v_1 — объем рабочего раствора, поправочный коэффициент которого неизвестен, мл; v_2 — объем рабочего раствора, поправочный коэффициент которого равен K_2 , мл.

По второму способу поправочный коэффициент находят по навеске исходного вещества g , на титрование которой затрачено определенное количество v мл рабочего раствора. В этом случае сначала рассчитывают титр рабочего раствора по исходному веществу, затем его нормальность N и поправочный коэффициент K :

$$T = \frac{g}{v} = \frac{\mathcal{E}N}{1000},$$

где \mathcal{E} — грамм-эквивалент исходного вещества. Отсюда

$$N = \frac{g \cdot 1000}{v\mathcal{E}}.$$

Зная, что

$$K = \frac{N_p}{N_0},$$

можно записать

$$K = \frac{g \cdot 1000}{v\mathcal{E}N_0},$$

где N_0 — заданная нормальность.

В ГОСТах и ТУ для конкретных определений величина $1000/\mathcal{E}N_0$ является постоянной и выражается конкретным числом. Формула для поправочного коэффициента принимает более простой вид. Например, для 0,1 н. раствора H_2SO_4 (если исходным веществом является Na_2CO_3) K выражается формулой

$$K = \frac{g188,68}{v},$$

где 188,68 — постоянный множитель.

Обычно готовят растворы, приблизительно отвечающие заданной нормальности, а затем находят поправочные коэффициенты для приведения растворов к этой нормальности. Поправочный коэффициент может иметь значения $1 > K \geq 1$. Случаи, когда $K = 1$, редки. Рекомендуется готовить такие растворы, чтобы поправочный коэффициент отличался от единицы не более чем на $\pm 10\%$. Поэтому для приготовления рабочего раствора необходимо брать количество вещества несколько больше рассчитанного.

В объемном анализе содержание вещества в процентах или граммах определяют прямым титрованием, титрованием по замещению и обратным титрованием по остатку.

Прямое титрование. При прямом титровании раствор анализируемого вещества титруют рабочим раствором. Для титрования можно использовать всю навеску или только часть ее, взяв из мерной колбы аликвотную часть приготовленного раствора.

Концентрацию удобно выражать в единицах нормальности, так как это позволяет легче переходить от одних расчетов к другим при различных типах титрования. Зная нормальность рабочего раствора N , количество миллилитров рабочего раствора, затраченное на прямое титрование v , находят количество определяемого вещества в граммах x по формуле

$$x = 0,001 vN\mathcal{E},$$

где \mathcal{E} — грамм-эквивалент анализируемого вещества, г.

Если для титрования была взята аликвотная часть приготовленного раствора, то в испытуемом растворе количество определяемого вещества x в граммах будет во столько раз больше, во сколько раз объем приготовленного раствора больше объема раствора, взятого

для титрования:

$$x = \frac{0,001vN\mathcal{E}v_a}{v_n},$$

где v_a — объем раствора, полученного при растворении навески анализируемого вещества, мл; v_n — объем раствора, взятого для титрования, мл.

Зная навеску анализируемого вещества, находят процентное содержание определяемого компонента по формуле

$$x = \frac{0,001vN\mathcal{E}v_a}{gv_n} 100 = \frac{0,1vN\mathcal{E}v_a}{gv_n}.$$

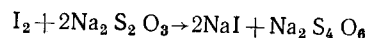
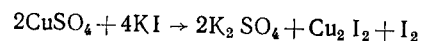
Если титруют весь приготовленный для анализа раствор ($v_n = v_a$), то формула упрощается

$$x = \frac{0,1vN\mathcal{E}}{g}.$$

Поскольку $0,001N\mathcal{E}$ есть титр раствора по определяемому веществу T_x , формула для определения процентного содержания искомого вещества принимает вид

$$x = \frac{T_x v v_a}{v_n g} 100.$$

Титрование по замещению. Это титрование — частный случай прямого титрования. Сущность данного способа рассмотрим на примере определения содержания сульфата меди. Этот процесс может быть представлен двумя уравнениями



Из приведенных уравнений реакций видно, что количество сульфата меди в анализируемом растворе эквивалентно количеству выделившегося иода, к количеству тиосульфата натрия эквивалентно количеству иода. Следовательно, количество затраченного на титрование тиосульфата натрия эквивалентно количеству сульфата меди. Определение анализируемого вещества ведут по формулам прямого титрования.

Титрование по остатку. Этот способ основан на том, что только часть рабочего раствора, внесенного в избытке, расходуется на титрование. Остальную часть рабочего раствора оттитровывают другим титрованным раствором. Количество определяемого вещества в растворе вычисляют по разности затраченных объемов двух приведенных к одной нормальности рабочих растворов.

Для вычисления количества определяемого вещества примем следующие обозначения: g — навеска анализируемого вещества, г; v_a — объем раствора, полученного при растворении навески, мл; v_n — объем раствора, взятого для титрования, мл; v_1 и v_2 — объемы первого и вто-

рого рабочих растворов, мл; N_1 и N_2 — нормальности рабочих растворов соответственно, мг-экв/мл. Если было взято $N_1 v_1$ мг-экв вещества первого рабочего раствора, а на титрование его избытка израсходовано $N_2 v_2$ мг-экв вещества второго рабочего раствора, то на реакцию с определяемым веществом израсходовано $(N_1 v_1 - N_2 v_2)$ мг-экв. Столько же миллиграмм-эквивалентов определяемого вещества содержалось в объеме v_n . Количество определяемого вещества в титрованном объеме v_n равно

$$0,001\mathcal{E} (N_1 v_1 - N_2 v_2),$$

где \mathcal{E} — миллиграмм-эквивалент определяемого вещества, а количество вещества x (в граммах) во всем объеме будет в $v_a : v_n$ раз больше:

$$x = \frac{0,001\mathcal{E} (N_1 v_1 - N_2 v_2) v_a}{v_n}.$$

Если титруется весь раствор, то $v_n = v_a$, а

$$x = 0,001\mathcal{E} (N_1 v_1 - N_2 v_2).$$

Процентное содержание вещества в навеске g определяется по формуле

$$x = \frac{0,1\mathcal{E} (N_1 v_1 - N_2 v_2) v_a}{v_n g}.$$

При массовых однотипных определениях принято выражать концентрации не в граммах рабочего вещества, а непосредственно в граммах определяемого вещества, соответствующего 1 мл рабочего раствора. Такую концентрацию называют *титром по определяемому веществу* и обозначают T_{M_1/M_2} , где M_1 — рабочее вещество, а M_2 — определяемое вещество. Например, титр перманганата калия по железу

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,005620.$$

Это значит, что 1 мл данного раствора перманганата окисляет 0,005620 г железа. Если при титровании неизвестного количества железа x затрачено 21,50 мл этого раствора, то

$$x = 0,005620 \cdot 21,50 = 0,1210 \text{ г}.$$

Количество определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$x = v T_{M_1/M_2}.$$

Обработка результатов анализов. Измерения и отсчеты показаний приборов необходимо выполнять тщательно с возможно большей точностью. Однако при измерении нескольких величин, входящих в расчетную формулу, не следует выходить за пределы точности величины, определяемой с наибольшей ошибкой. Так, например, если при определении титра раствора имеется возможность определить объем воды с относительной ошибкой до 0,1%, то брать навеску реактива с точностью до 0,001% нет необходимости, так как это не позволяет добиться большей точности при расчете титра раствора.

Поскольку относительная ошибка пропорциональна показателю степени, то величины, входящие в расчетные формулы в степени большей единицы, должны измеряться с большей точностью, чем остальные.

Точность определяемой по формуле величины зависит от точности экспериментально найденных и табличных величин, входящих в эту формулу, и ее нельзя повысить за счет десятичных знаков при математических вычислениях. Если при определении плотности тела опытно объем определили с относительной ошибкой до 1,5%, то вычислять плотность с точностью до 0,1% не имеет смысла.

При всех вычислениях с приближенными числами, полученными в результате опытов, необходимо строго придерживаться следующих правил:

1. Результаты измерений или вычислений должны содержать строго определенное число значащих цифр, причем последняя цифра должна быть сомнительной, а предпоследняя достоверной.

2. При сложении и вычитании приближенных чисел следует сохранять в окончательном результате не больше знаков после запятой, чем их имеется в наименее достоверном числе:

а) $135,1 + 102,28 = 237,4$ (правильно),

б) $135,1 + 102,28 = 237,38$ (неправильно).

3. При умножении и делении приближенных чисел сохраняют столько значащих цифр, сколько имеется в числе, измеренном с наименьшей точностью. Например:

а) $\begin{array}{ccc} 12,853 & \cdot & 3,5 \\ \text{5 значащих} & & \text{2 значащих} \\ \text{цифры} & & \text{цифры} \end{array} = 45$

б) $\begin{array}{ccc} 1378 & : & 0,27 \\ \text{4 значащих} & & \text{2 значащих} \\ \text{цифры} & & \text{цифры} \end{array} = 5100$

в) $327 \cdot 2,3 = 7500$ (а не 7521),

г) $454 : 75 = 6,1$ (а не 6,05 и не 6).

4. При возведении в степень и извлечении корня сохраняют в результате столько значащих цифр, сколько их имеется в возводимом в степень или подкоренном числе.

5. При логарифмировании сохраняют в мантиссе столько значащих цифр, сколько имеется в логарифмируемом числе.

6. В промежуточных результатах всех арифметических действий нужно оставлять на одну цифру больше, чем это требуется правилами 2 и 3. Например:

$$\begin{aligned} x &= 2,18 \cdot 3,6 + 3,74 \cdot 1,8 + 4,06 \cdot 2,4 + 8,61 \cdot 0,90 = \\ &= 7,85 + 6,73 + 9,74 + 7,75 = 32,1. \end{aligned}$$

7. Если окончательный результат произведения или частного имеет первой значащей цифрой 1 или 2; 3; 4, то рекомендуется сохранять на 1 цифру больше, чем это требует правило 3.

8. Точность измерения какой-либо величины должна быть одна и та же, т. е. все числа в одной графе должны кончаться на одном общем разряде. Точность измерения искомых величин может быть различна и определяется точностью имеющихся в распоряжении экспериментатора измерительных приборов.

Статистическая обработка результатов анализа. Испытания материалов имеют ту особенность, что полученные результаты для серии образцов одного и того же материала, как правило, не только неодинаковы, но могут сильно расходиться. Эти расхождения могут быть обусловлены не только неоднородностью анализируемого вещества, но рядом факторов, проявляющихся различно в каждом измерении. Поэтому необходимо прежде всего выяснить, какая величина является наиболее вероятной. Результаты испытаний образцов подвергают статистической обработке и при этом вычисляют следующие статистические величины:

а) среднее арифметическое \bar{a} :

$$\bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} a_i,$$

где a_i — значение характеристики, полученной в процессе отдельных испытаний; n — количество испытанных образцов;

б) среднее квадратичное отклонение S :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{a} - a_i)^2}{n-1}};$$

в) вариационный коэффициент v :

$$v = \frac{100S}{\bar{a}} \%;$$

г) среднюю ошибку

$$m = \frac{\pm S}{\sqrt{n}};$$

д) показатель точности

$$P = \frac{100m}{\bar{a}} \%.$$

Количество образцов n , которое необходимо для того, чтобы достичь требуемой достоверности (с вероятностью 0,689), определяют по формуле

$$n = \frac{v^2}{P^2}.$$

Число образцов n , необходимое для получения достоверности с вероятностью, близкой к 1, рассчитывают по формуле

$$n = \frac{10\sigma^2}{P^2} + 5.$$

По этой же формуле рассчитывают индивидуальные величины измеряемой характеристики, если они не укладываются в интервале $\bar{a} \pm 2S$.

После определения значений \bar{a} и S экспериментальные данные, не попадающие в новый интервал $\bar{a} \pm 2S$, из расчетов исключают. Показатель точности P обычно принимают 5%.

Графическое изображение результатов опыта. Графическое изображение результатов опыта — наиболее распространенный метод выражения и обобщения полученных опытных данных. График позволяет не только удобно и наглядно проследить влияние переменных факторов на исследуемую характеристику, но и дает возможность путем интерполяции или экстраполяции получить значения для тех точек, которые не были получены опытом.

Опытные данные принято представлять в виде таблиц, которые можно разделить на две группы: таблицы записи и таблицы изображения. Таблицами записи называют специально разграфленные формы, в которые заносятся непосредственные результаты опытов наблюдений в функции от независимого переменного опыта, а также результаты промежуточных операций расчета при вычислении искомой величины.

В отличие от таблицы записи опыта таблица изображения результатов эксперимента должна сообщать только выводы опыта. Эти таблицы более краткие и в них заносятся только данные, характеризующие связь изучаемых переменных величин. В качестве примера таблицы изображения результатов опыта можно привести исследование зависимости вязкости воды от температуры (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость вязкости воды от температуры

Номер опыта	Температура, °C	Вязкость воды, $10^3 \cdot \text{н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$
1	10	1,306
2	20	1,002
3	30	0,802
4	40	0,653
5	50	0,550

Построение графиков по экспериментальным данным, сведенным в таблицы, осуществляется на основании ряда правил. Соблюдение этих правил позволяет получить графики с плавно проведенными кривыми, имеющими наименьшее отклонение от положения опытных точек и позволяющими в наиболее наглядной форме прочесть и обсудить результаты эксперимента. При построении графика важное значение

имеет правильный выбор масштаба. Выбор масштаба должен проводиться с учетом ошибок в определении x и y по следующему правилу. Правильное соотношение масштабов характеризуется получением опытных «точек» приблизительно квадратной формы (при вычерчивании точек размером $2\Delta x \cdot 2\Delta y$ в определенном масштабе, где Δx и Δy — ошибки в определении величин x и y). Соблюдение этого правила позволяет наилучшим способом осуществить дальнейшее проведение плавных кривых и произвести объективную оценку характера полученной функциональной зависимости y от x . Точки квадратной формы могут быть заменены кружками, крестиками. Определение абсолютного значения масштаба по осям определяется на основании следующих положений:

1) сечение опытной «точки», вычерченной в масштабе, рекомендуется брать в пределах 2—4 мм (сторона квадрата);

2) предельный размер листа миллиметровой бумаги обычно не должен превышать 200×250 мм;

3) по оси ординат следует откладывать величину изучаемой характеристики, а по оси абсцисс — значения независимой переменной.

Так, например, построим график изменения электропроводности стали в зависимости от температуры. Независимой переменной в данном случае является температура, которую будем откладывать по оси абсцисс. Пусть определение температуры производилось с точностью $\Delta x = \pm 5^\circ$, а точность в измерении электросопротивления была $\Delta y = \pm 0,03$ ом. Были получены следующие данные:

температура, °C	420	525	660	780	895
электросопротивление, ом	0,53	0,58	0,73	0,87	0,97

масштабы по осям определяли из соотношений:

$$2\Delta x \cdot M_x = a;$$

$$2\Delta y \cdot M_y = a.$$

Задавая размер «точки», равным a , где M_x и M_y — цена деления по осям x и y соответственно. Приняв размер «точки» (3×3) мм, находим масштаб по координатным осям M_x и M_y (рис. 24):

$$1) \quad 2\Delta x \cdot M_x = 3; \quad 2 \cdot 5 M_x = 3;$$

$$M_x = 0,3 \text{ мм/град, т. е. } 100^\circ \text{ соответствует } 30 \text{ мм по оси } x;$$

$$2) \quad 2\Delta y \cdot M_y = 3; \quad 2 \cdot 0,03 M_y = 3;$$

$$M_y = 50 \text{ мм/ом, т. е. } 1 \text{ ом соответствует } 50 \text{ мм по оси } y.$$

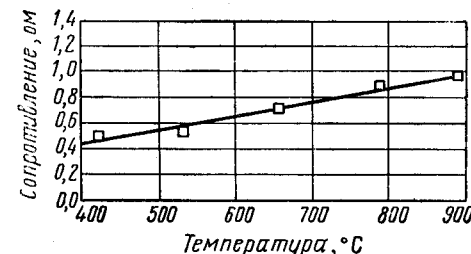


Рис. 24. Зависимость электросопротивления от температуры

Технические продукты, как правило, не бывают однородными. Поэтому отбор средней пробы и правильная ее подготовка для анализа имеют исключительно важное значение. Средняя проба — небольшое взятое из общей массы количество вещества, средний состав которого идентичен среднему составу всего испытуемого продукта. Самый точный анализ неправильно взятой средней пробы создает неверное представление о составе и свойствах анализируемого продукта. Поэтому взятие средней пробы является одной из важнейших операций при контроле качества сырья, материалов и готовой продукции. Решающее значение имеет методика отбора средней пробы. Отбор проб производят очень тщательно.

Способ отбора пробы зависит от агрегатного состояния и степени однородности вещества. Чем однороднее вещество, тем легче взять его среднюю пробу. Наиболее просто отбираются пробы газов и смешивающихся жидкостей, а наиболее трудно — пробы крупнозернистых и крупнокусковых твердых материалов. На заводах отбор средних проб и их подготовку проводит отдел технического контроля (ОТК). Подготовленную для анализа пробу готовой продукции делят на две части. Одну часть отправляют на анализ в лабораторию, а другую хранят установленное время (3—6 месяцев) на случай арбитражной проверки.

Методы отбора проб конкретных продуктов и материалов обычно описываются в стандартных и технических условиях.

Отбор пробы газов. Точность анализа зависит от правильности и тщательности отбора и сохранения газа. Так, например, при недостаточной продутой газоотборной трубке состав отобранной пробы изменяется за счет оставшегося в трубке газа. Искажения могут возникнуть в результате подсоса воздуха в местах недостаточной плотности.

При выборе точек отбора проб газа одновременно важно правильно установить способ отбора. В химических производствах различают следующие виды проб: *средняя проба* должна характеризовать средний состав потока газа за данный период времени. При изменении скорости потока должно изменяться и время отбора пробы газа; *верхняя проба* отбирается из верхней части аппарата или горизонтально расположенной трубы. Эту пробу берут тогда, когда газ однороден и есть опасения захватить конденсат; *центральная проба* отбирается в центре трубы или в средней точке аппарата; *нижняя проба* отбирается в нижней точке аппарата (от дна на расстоянии 1/10 высоты аппарата); *сложная проба* — смесь нескольких проб, взятых в разное время из одного и того же аппарата или из разных объектов; *периодические пробы* берутся через определенные промежутки времени; *разовые пробы* отбираются из баллонов, цистерн или обычно не контролируемых точек.

Верхнюю, центральную и нижнюю пробы берут в тех случаях, когда требуется проверить состав газа на разных уровнях аппарата или трубы большого диаметра.

Отбор пробы газа осуществляется через пробоотборную трубу (рис. 25), которую устанавливают на газопроводе. К этой трубке при помощи резинового шланга присоединяют сосуд для отбора пробы. При открывании соответствующих кранов газ поступает в сосуд под собственным давлением или засасывается. Если пробу нельзя отобрать в непосредственной близости от аппарата или газопровода, приходится наращивать пробоотборную трубку. Поскольку создаваемая коммуникация дает дополнительный объем, следует применять трубки с минимально возможным диаметром. Соединения трубок должны быть плотными, чтобы не было утечки газа и подсоса воздуха. Для промывки коммуникации обычно достаточно, чтобы протекающий по ним газ сменился 5—6 раз.

Сосуды для отбора проб. Объем газовой пробы должен быть достаточным для проведения анализа выбранным методом и для повторных определений. Вид сосудов для отбора газов выбирается в зависимости от природы анализируемого газа и объема пробы. Чаще всего применяют стеклянные газовые пипетки емкостью 250 — 500 мл, реже — металлические емкостью 750—2000 мл (для благородных газов). Газовые пипетки могут быть с запаянными концами с двух- и трехходовыми кранами, а также заканчиваться резиновыми трубками со стеклянными затворами.

Заполнение газовой пипетки газом осуществляется одним из следующих способов. При избыточном давлении и возможности выпуска газа в атмосферу пипетку подсоединяют при помощи резиновой трубки к газоотводной трубке и продувают газом до полной замены находящегося в ней газа. Пробу засасывают в пипетку, если газ находится под давлением, близким к атмосферному. Для этого можно использовать специальную резиновую грушу, поршневой или водоструйный насосы.

При отборе средних проб или при малом содержании анализируемого компонента необходимы сосуды большей емкости. В этом случае применяют эвакуированные сосуды или аспиратор, который представляет собой прибор, состоящий из соединенных между собой двух сосудов (рис. 26).

Аспираторы бывают разной формы и выполняются из разных материалов.

Отбор средней пробы производят аспиратором, регулируя вытекание запирающей жидкости краном, вручную или при помощи автома-

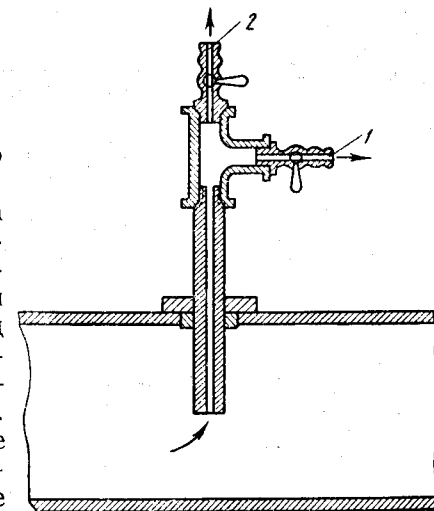


Рис. 25. Пробоотборная трубка:
1, 2 — краны для одновременного отбора проб

тического устройства (рис. 27). Газовую пипетку 1 наполняют запирающей жидкостью из напорного сосуда 2, который поднимается и опускается при помощи механического привода 3. Между пипеткой и пробирочной трубкой устанавливают регулятор давления 4.

При отборе проб газов при неограниченном количестве исследуемого газа его продолжительное время пропускают или просасывают через пипетку (рис. 28), чтобы вытеснить воздух и наполнить пипетку. Затем оба крана пипетки закрывают. Если газа мало или пробу надо взять быстро, пипетку предварительно наполняют жидкостью, в которой исследуемый газ не растворим. В качестве рабочей жидкости может быть использована вода, насыщенный раствор поваренной соли, минеральное масло, ртуть. Соединив верхний кран пипетки с резервуаром, из которого надо взять пробу, открывают верхний, а затем нижний краны. Жидкость вытекает, и образующийся вакуум заполняется газом.

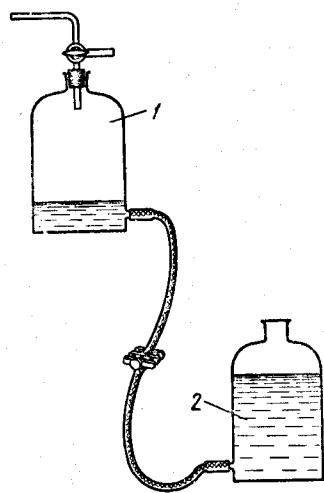


Рис. 26. Стекланный аспиратор:

1 — аспирационная бутылка;
2 — напорная бутылка

Для последовательного взятия нескольких проб из одного и того же места в течение короткого времени пользуются гребенчатым аспиратором, представляющим собой систему из газовых пипеток, смонтированную в деревянном штативе. Верхняя гребенка соединяется с источником газа, нижняя — с аспиратором. Последовательно открывая верхние краны пипеток, наполненных водой (нижние должны быть открыты), можно за 2—3 мин отобрать 5—6 проб газа (рис. 29). Отбор пробы воздуха в эвакуированную колбу производят, если требуется определить содержание ядовитых газов или паров в воздухе. Этот метод широко применяют при контроле воздуха производственных помещений (на содержание паров органических и неорганических веществ). При помощи вакуум-насоса из колбы эвакуируют воздух до остаточного давления примерно $5,3 \text{ кн/м}^2$ (40 мм рт. ст.) и взвешивают на аналитических весах. В контрольном месте при открытии крана проба засасывается в колбу. Колбу повторно взвешивают и в предварительно внесенном поглотительном растворе определяют содержание исследуемого вещества.

При отборе пробы газа, находящегося под большим давлением или под вакуумом, необходимо установить редукционный клапан (клапан, уменьшающий давление). При вращении шпинделя (рис. 30) конусообразный стержень может опускаться или подниматься и при этом полностью герметизировать сосуд с газом или создавать большой или меньший конический зазор, через который проходит газ, уменьшая давление. Без редукционного клапана отбор газа производить нельзя.

Хранение газов. Способы хранения газов в лабораторных условиях зависят от количества газа. Небольшие объемы газов хранят в газовых пипетках (до 1 л) или бутылках, несколько литров — в аспираторе, десятки литров — в газометрах или лабораторных газгольдерах. Большие количества газов хранят в сжатом состоянии в стальных баллонах.

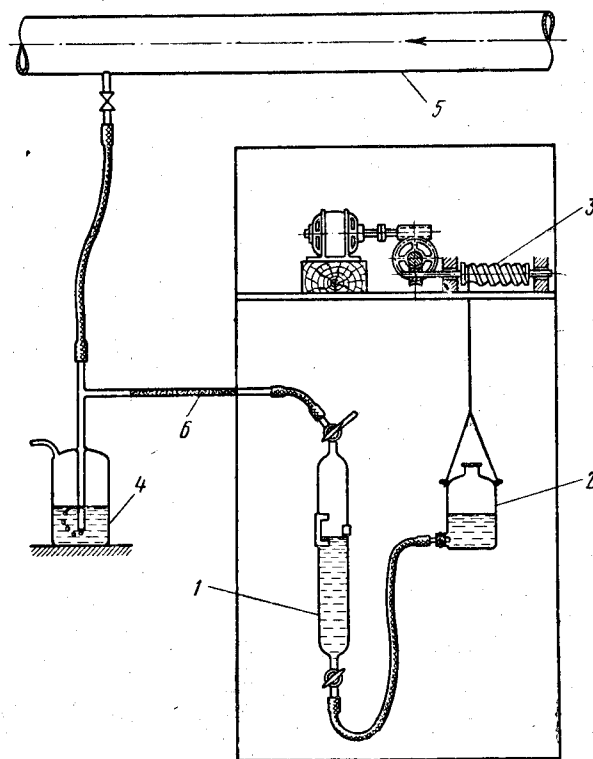


Рис. 27. Автоматическое устройство для отбора средней пробы:

1 — пипетка; 2 — напорный сосуд; 3 — привод; 4 — регулятор давления; 5 — газопровод; 6 — фильтр

На рис. 31 приведен лабораторный газометр. В качестве запирающей жидкости используют воду, растворы хлористого магния, кальция, реже натрия. Жидкостью газометр наполняют через верхний сосуд при открытых кранах 1, 2 и 3 и закрытом тубусе 4. Через кран 3 выходит воздух. Полностью воздух вытеснен тогда, когда из крана 3 начнет вытекать вода. Газометр наполняют газом при закрытых кранах 1 и 2. Открывают тубус (если краны хорошо держат, вода не будет вытекать) и вводят изогнутую трубку, соединенную с источником газа. Газ собирается в верхней части газометра, вытесняя жидкость, которая вытекает из тубуса 4. Наполнив газометр газом, тубус за-

крывают пробкой. По уровню раствора в водомерной трубке определяют количество газа в газометре. Наполнять газометр газом можно через кран 3, при этом раствор вытесняется через кран 1 в верхний сосуд. Для взятия пробы открывают кран 1, и газ будет вытесняться раствором через кран 3.

Газы под высоким давлением транспортируются и хранятся в стальных баллонах. В верхней части баллона установлен запорный игольчатый вентиль. На баллонах для горючих газов штуцер запорного

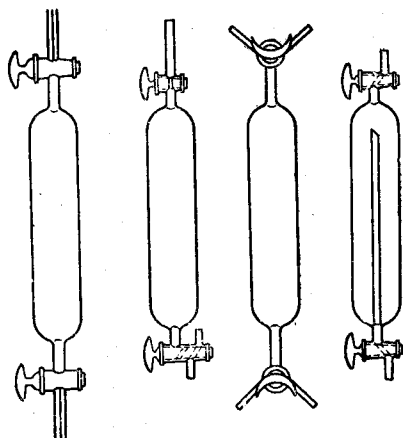


Рис. 28. Газовые пипетки

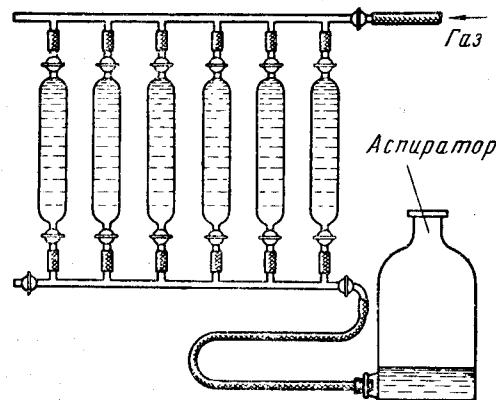


Рис. 29. Гребенчатый прибор для отбора проб газов

вентили имеет *левую* резьбу, для негорючих газов — *правую*. Для регулирования подачи газа из баллона на него навинчивают специальные редукционные вентили, понижающие давление.

Баллоны с различными газами в соответствии с требованиями техники безопасности и удобства пользования окрашивают в опознавательные цвета (см. табл. 2).

Таблица 2

Стандартные окраски и надписи на некоторых газовых баллонах

Газ	Цвет баллона	Надпись	Цвет надписи
Азот	Черный	Азот	Желтый
Кислород	Голубой	Кислород	Черный
Аммиак	Желтый	Аммиак	Черный
Ацетилен	Белый	Ацетилен	Красный
Метан	Красный	Метан	Белый
Сжатый воздух	Черный	Сжатый воздух	Белый
Двуокись углерода	Черный	Углекислота	Желтый
Угледороды	Красный	—	Белый

Пробы газа обычно забирают непосредственно в аппарат, в котором производят анализ. Однако в некоторых случаях их приходится доставлять в лабораторию (когда сложный анализ невыполним на месте или его производство невозможно в месте отбора пробы).

Меры предосторожности при отборе и хранении газовых проб. При работе с газовыми баллонами необходимо соблюдать следующие основные **правила предосторожности**: баллоны необходимо устанавливать в специальные стойки, которые фиксируют их в вертикальном положении; следует оберегать их от нагревания; не допускается смазывание выпускного вентиля баллона жиром или маслом. При этом баллон с кис-

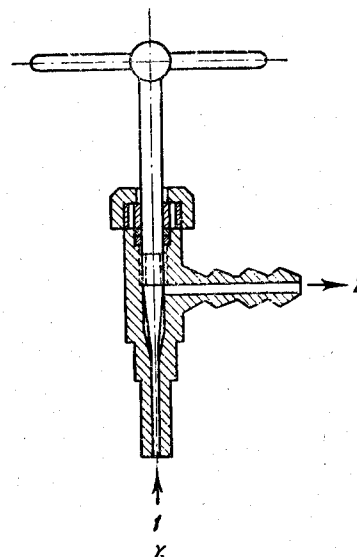


Рис. 30. Редукционный вентиль:
1, 2 — отверстия для отбора проб газов

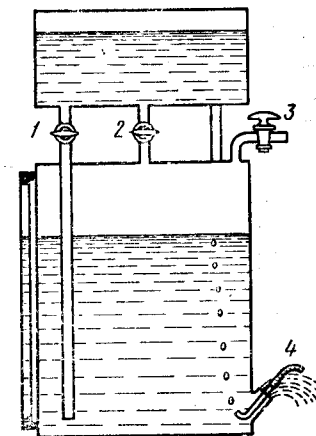


Рис. 31. Газометр

лородом может взорваться; не допускается работа с баллонами без клейма котлонадзора или с просроченным клеймом. Исправление вентилей может производить только специалист.

Рекомендуется применять возможно короткие отрезки соединительных резиновых трубок. Через резиновые, даже толстостенные трубки, газ может диффундировать, что вызывает изменение состава газовой пробы.

При хранении газа под водой возможно его растворение в воде (см. табл. 3). Растворимость газа в воде характеризуется коэффициентом абсорбции.

Коэффициент абсорбции γ равен объему газа (приведенного к 0° и 760 мм рт. ст.), поглощенному единицей объема растворителя при данной температуре, если парциальное давление газа равно 101,3 кн/м² (760 мм рт. ст.).

Таблица 3

Растворимость некоторых газов в воде

Газ	Коэффициент абсорбции γ при различных температурах, °C		
	0	15	20
Водород	0,021	0,019	0,018
Азот	0,024	0,018	0,016
Кислород	0,049	0,034	0,031
Метан	0,056	0,037	0,033
Этилен	0,226	0,139	0,122
Двуокись углерода	0,713	1,019	0,878
Аммиак	1298,9	802,40	710,60

Вследствие неравномерного поглощения водой отдельных газов состав средней пробы газа может резко меняться. Изменение состава пробы может вызвать также выделение воздуха, растворенного в воде (если вода предварительно не была прокипячена). Рекомендуется вместо воды применять насыщенный водный раствор поваренной соли, в котором растворимость газов значительно ниже. Иногда на поверхность воды наливают слой масла, но это применимо лишь тогда, когда не происходит взбалтывания.

Отбор пробы жидкостей. Среднюю пробу жидкости берут специальным пробоотборником. Конструкция пробоотборника зависит от вида анализируемой жидкости (нефтепродукты, кислоты, наличие взвесей и т. п.). Перед взятием пробы необходимо убедиться в том, что пробоотборник чист. Методы отбора проб и количество отбираемой жидкости в каждом конкретном случае определяются правилами ГОСТов и технических условий (ТУ).

Отбор проб из мелкой тары. Часто приходится проводить анализ жидкости, находящейся в сосудах небольшой емкости (бидоны, железные бочки, бутылки и т. п.). В этом случае отбирают 10—25% общего числа мест, из каждого места берут одинаковое количество жидкости и смешивают. Если сосуды различной емкости, то пробы должны быть пропорциональны количеству жидкости в сосуде.

Перед взятием пробы жидкость в сосуде перемешивают. Пробу отбирают при помощи длинной суженной на конце стеклянной трубки (диаметр 20 мм) или сифоном. Трубку медленно погружают в жидкость в вертикальном положении, затем, зажав ее верхнее отверстие пальцем, вынимают; пробу выливают в приемник. Таким образом пробы отбирают из всех тарных мест и смешивают в приемнике, из которого уже берут пробу на анализ.

Отбор проб из больших резервуаров. При отборе пробы жидкости из большого резервуара необходимо учитывать, однородна или неоднородна жидкость, подлежащая анализу. Если жидкость однородна, достаточно зачерпнуть необходимое ее количест-

во в любом месте, чтобы получить среднюю пробу. Если жидкость неоднородна (с осадком, мутью и т. п.) и ее нельзя перемешать в сосуде, среднюю пробу, как правило, составляют из частичных проб, отобранных на разных уровнях жидкости. В этом случае измеряют толщину каждого слоя, а затем отбирают пробу пропорционально его объему. Принято отбирать три или пять проб, в зависимости от высоты столба жидкости. Если отбирают три пробы, то одну из них берут на 0,5 м от поверхности, вторую — на расстоянии 0,5 м от дна и третью —

на середине. Если отбирают пять проб, то дополнительно берут пробы в точках, находящихся между верхней и средней и между нижней и средней точками отборами.

Из неглубоких резервуаров пробы берут при помощи стеклянных

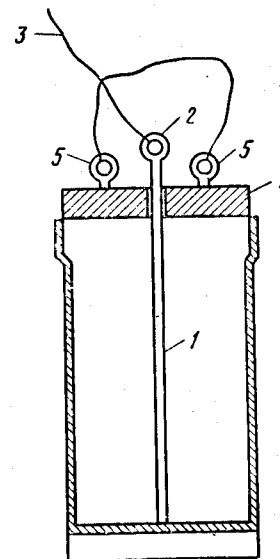


Рис. 32. Пробоотборник для нефтепродуктов

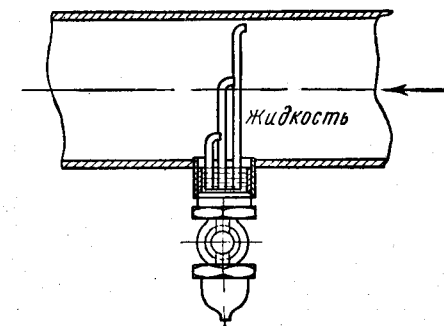


Рис. 33. Пробоотборный кран

трубок — пипеток, из глубоких — специальными пробоотборниками (пробниками). Рассмотрим устройство пробоотборника для нефтепродуктов. В центре цилиндрического сосуда (рис. 32) проходит металлический стержень, прочно прикрепленный к дну. К кольцу 2 стержня 1 привязывают шнур 3, на котором пробоотборник опускается в жидкость. К кольцам 5, укрепленным на крышке 4 пробоотборника, привязывают второй шнур. Заранее отметив на первом шнуре длину, на которую необходимо опустить пробоотборник, погружают его в жидкость. Затем тянут за второй шнур, при этом поднимается крышка и в пробоотборник вливается жидкость, вытесняя воздух. Наполнив сосуд на данной глубине, отпускают шнур, и крышка плотно закрывает пробоотборник. В приемную склянку отливают из пробоотборника около 100 мл жидкости и вновь берут пробу с другой глубины.

Отбор пробы кислот. Отбор пробы кислот в жидком состоянии (серной, азотной и др.) производят стеклянной трубкой с резиновой грушей. При этом надо соблюдать все меры предосторож-

ности. Если кислота находится в цистерне, то берут три пробы через люк. При отборе пробы из бутылей или бочек их берут от 25% бочек или бутылей, но не менее двух проб при малых партиях.

Отбор проб непрерывно текущих жидкостей. Во многих случаях приходится брать пробу жидкости, текущей по трубопроводу. Для этого на нижней стороне трубы устанавливают специальной конструкции пробоотборный кран (рис. 33), соединенный с несколькими трубками, загнутые концы которых направлены своими

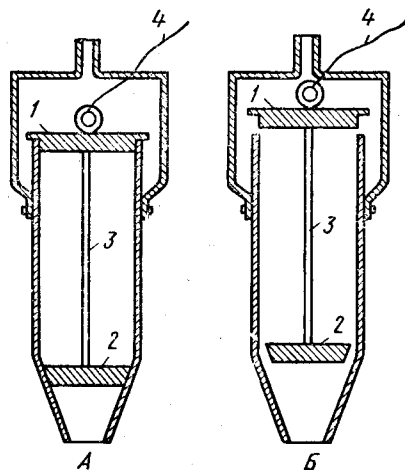


Рис. 34. Пробоотборник для шлама:

А — в открытом положении; Б — в закрытом положении; 1, 2 — крышки; 3 — стержень; 4 — приспособление для открывания и закрывания крышек

отверстиями навстречу текущей жидкости. Как видно из рис. 33, трубки позволяют отбирать пробу в различных слоях жидкости. Пробы берут через определенно установленные промежутки времени, например через 20 мин.

Отбор проб полужидких материалов. Отбор средней пробы шлама, пульпы, смолы, мази и т. п. вызывает иногда большие затруднения, которые обусловлены неоднородностью продукта, расслаиванием массы. Полужидкая масса при отборе проб может находиться в покое в сосуде большой или малой емкости или в движении.

В первом случае пробы отбирают вручную при помощи пробоотборников различной конструкции. Пробоотборники опускают на различную глубину и там их открывают. Отобранные из различных слоев пробы смешивают и получают среднюю пробу.

На рис. 34 представлен пробоотборник для отбора шлама. Оба отверстия пробоотборника — верхнее и нижнее — открываются и закрываются одновременно при помощи крышек, соединенных стержнем.

Отбор пробы твердых материалов. Твердые материалы подразделяют на порошкообразные, кусковые и крупноразмерные. Чем крупнее материал и чем сильнее выражена его неоднородность, тем сложнее взять среднюю пробу. Неоднородность твердых тел обусловлена различными причинами. В природе вещества, как правило, не встречаются в чистом виде. Обычно основному веществу сопутствуют один или несколько других веществ. Например, каменный уголь часто содержит породу. Материал может стать неоднородным при хранении вследствие химических изменений под воздействием внутренних или внешних факторов. Так, например, на поверхности каустической соды под действием двуокиси углерода воздуха образуется карбонат натрия. Сульфиды окисляются кислородом воздуха.

Небрежное хранение материала приводит к его увлажнению, загрязнению и т. п. В металлических отливках неоднородность возникает в результате *ликвации* — расслаивания при затвердении вследствие разных плотностей отдельных компонентов. К неоднородности приводит также *сегрегация* материала. Сегрегация — расслаивание материала по степени его дисперсности, которое происходит при перевозке, тряске и пересыпке материала. При этом мелкие куски располагаются ближе к нижней части тары, а более крупные — к поверхности.

Способ отбора пробы зависит не только от состояния материала (сыпучий, кусковой), но и от того, поступает материал без упаковки или в таре (мешки, бочки, цистерны). При этом надо учитывать степень однородности материала, условия хранения, явления сегрегации и ликвации.

Отбор первичной пробы сыпучих материалов. Если сыпучие материалы поступают в тару, то пробу отбирают от 5—10% мест. Пробу берут специальным приспособлением — щупом. Щуп представляет собой железный или медный узкий желоб, заостренный с одного конца и имеющий рукоятку для удобства пользования (рис. 35). Примерные размеры щупа: длина 1,25—1,5 м, диаметр 15—20 мм. Желоб в щупе изготавливается на 3/4 его длины.

Для взятия пробы щуп погружают в исследуемый продукт в вертикальном или горизонтальном положении. Вследствие частичного сползания пробы по щупу нижние слои не попадают в состав пробы.

Щуп конструкции Говальского (рис. 36) позволяет отбирать более точные пробы. На конце щупа имеется пластинка-клапан 1, вращающийся вокруг оси, перпендикулярной длине щупа. Ручка щупа 2 может передвигаться и при движении вперед фиксирует клапан. При этом щуп остается открытым. Перед тем как вытащить щуп из сыпучего вещества, выдвигают ручку назад, и клапан освобождается. При движении щупа назад на выступающую часть клапана давит материал, щуп закрывается, и проба остается в нем. Непременным условием правильности отбора средней пробы является прохождение щупа сквозь всю толщу материала. Если сыпучий материал рассыпан относительно тонким слоем (до 1 м) на большой площади (например, в вагоне, складе и т. п.), то нужно брать пробу в нескольких точках, располагая

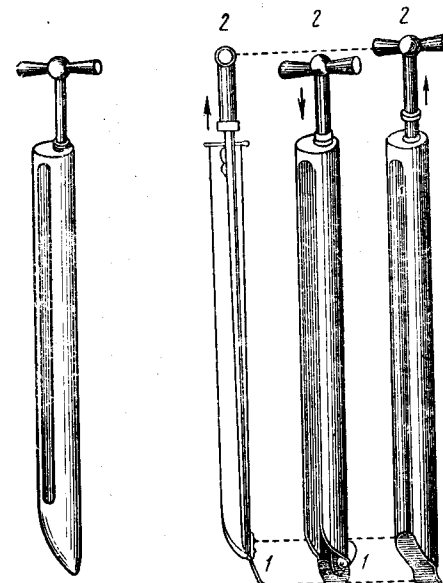


Рис. 35. Щуп

Рис. 36. Щуп конструкции Говальского

их в шахматном порядке. Труднее брать пробу из больших масс сыпучего вещества. В этом случае пробу желательно брать при погрузке или выгрузке материала.

Отбор первичной пробы металлов. Пробы от чушек, толстых листов и т. п. берут в виде стружек, получаемых сверлением электрической дрелью или на сверлильном станке. Иногда стружку снимают на фрезерном станке. Перед сверлением поверхность металла должна быть очищена от механического загрязнения, окалина или шлака. Сверлить деталь рекомендуется плоским сверлом и не до конца. Если берут пробу железного листа, то просверливают его насквозь в нескольких местах в шахматном порядке. Учитывая возможность попадания масла в пробу, стружку необходимо промывать в органическом растворителе.

Для отбора проволоки малого диаметра ее нарезают ножницами. При большом диаметре проволоку предварительно расплющивают.

При взятии пробы металлической отливки необходимо учитывать ликвацию (сегрегацию). Обычно наружный слой отливки, соприкасающийся со стенками изложницы, отвердевающей в первую очередь, бывает более чистым, примеси же скопляются в центральной части отливки. Ясно, что отбор пробы, взятой с поверхности, не отразит истинного состава металла. Поэтому необходимо сверлить так, чтобы в пробу вошли как наружные, так и внутренние слои. Более точные результаты получаются при отборе пробы металла во время плавки. Взятые пробы отливают в специальные изложницы.

Отбор первичной пробы кусковых материалов. Отбор средних проб кусковых материалов — руд, известняков, апатитов и т. п. — представляет наибольшие трудности, так как состав одного куска может резко отличаться от состава другого. При отборе пробы необходимо сохранять в ней соотношение между крупными кусками и мелочью такое же, как в исходном материале. Наиболее точной получается проба тогда, когда весь материал будет измельчен в более или менее тонкий порошок. Если для переработки исходное сырье подлечит по технологическому процессу измельчению, то целесообразно пробу брать после измельчения. Проба кускового материала должна быть тем больше по массе, чем крупнее куски. Однако отбор слишком большой пробы затрудняет, удорожает и замедляет дальнейшую ее обработку: измельчение, сокращение. Количество первичной пробы должно быть экспериментально установлено для каждого данного вида сырья на производстве. При этом учитывают степень однородности и стоимость сырья.

Первичная средняя проба сыпучих или кусковых материалов может весить несколько килограммов или даже несколько сотен килограммов. Для химического же анализа, как правило, навеска не должна превышать 0,5—2 г. Отсюда вытекает необходимость сокращения пробы. Состав сокращенной пробы должен быть тождествен составу исходной пробы. Это достигается разделкой первичной пробы.

Разделка проб состоит из следующих операций: измельчения, перемешивания и сокращения. Дробление и сокращение проводят в несколь-

ко приемов так, что эти операции чередуются друг с другом. Проба сокращается до тех пор, пока не достигнет минимально необходимой при данном измельчении массы. Необходимая масса при данном измельчении для определенной группы материалов определяется по специальным таблицам или рассчитывается по приближенным формулам.

В зависимости от размеров кусков пробы и ее массы измельчение проводят ручным или машинным способами. Для более мелкого дробления применяют стальную ступку диаметром около 150 мм. Измельчение в ступке надо чередовать с просеиванием для отделения измельченной фракции. Ручное дробление очень трудоемко и утомительно и применяется при редком отборе проб и малой их массе. Для регулярной переработки большого количества проб процесс измельчения механизуют. В зависимости от размера кусков материала, степени его дисперсности применяют тот или другой аппарат.

Дробление крупнокусковых материалов производят в щековой лабораторной дробилке Блэка, которая измельчает куски размером от 50 до 8 мм. Предварительно более крупные куски дробят вручную.

Измельчение более мелких кусков (от 10 до 1—2 мм) производят на валках, молотковых и конических дробилках. Наиболее тонкий помол достигается в шаровых мельницах.

Перемешивание зависит от массы пробы. В случае значительной массы пробы удовлетворительные результаты дает следующий способ. Пробу насыпают лопатой в виде конуса равномерно со всех сторон. Через некоторое время ее перекидывают на новое место также в виде конуса.

Чтобы лабораторная проба по составу отвечала первичной пробе, производят ее сокращение по определенным правилам. Постоянства среднего состава пробы при последовательном сокращении можно достигнуть, пользуясь правилом Ричардса: при последовательном сокращении массы проб должны относиться друг к другу, как квадраты диаметров наибольших кусков:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{d_1^2}{d_2^2},$$

где M_1 и M_2 — массы проб; d_1 и d_2 — диаметры наибольших кусков до и после сокращения пробы.

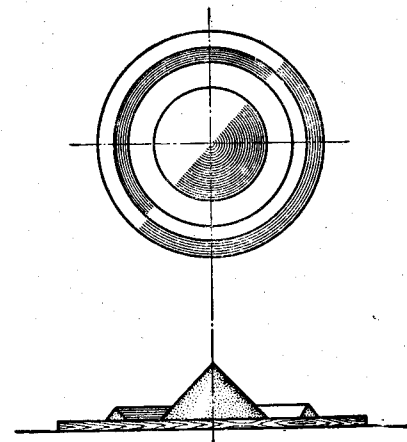


Рис. 37. Способ кольца и конуса

Наиболее надежным методом сокращения для больших количеств является способ кольца и конуса с последующим квартованием. Всю пробу высыпают на ровную поверхность — деревянный или цементный пол, железный лист, а затем насыпают ее в виде кольца треугольного сечения (рис. 37). Затем лопатой (совком) собирают пробу в виде конуса в центре кольца. Важно следить за тем, чтобы материал насыпавшийся на вершину конуса, равномерно ссыпался во все стороны и чтобы более крупные куски равномерно распределялись по конической поверхности. Когда весь материал собран в конус, его разворачивают деревянной дощечкой с острым краем, вставляя ее в вершину

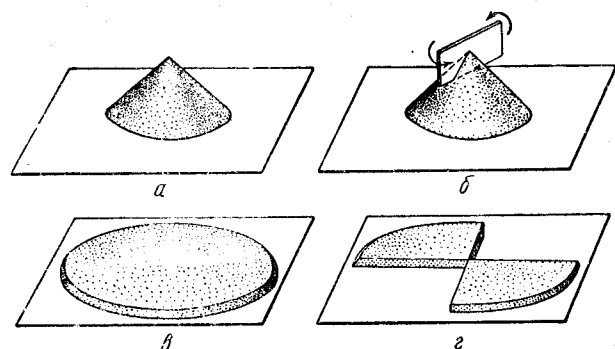


Рис. 38. Схема перемешивания и квартования первичной пробы:
а — перемешанная куча; б — расплющивание кучи;
в — расплющенная куча; г — куча, разделенная на секторы

конуса вертикально и поворачивая как показано на рис. 38. В результате получается диск из материала пробы. Операцию получения диска из конусообразной кучи повторяют 2—3 раза, после чего приступают к квартованию — делают диск на четыре равных сектора двумя перпендикулярными бороздами, проходящими через центр диска. Два противоположных сектора отбрасывают, а два оставшихся перемешивают и подвергают сокращению по описанной методике. Такое сокращение проводят до тех пор, пока не получают пробу массой около 2 кг.

Сокращение небольших проб, уже доставленных в лабораторию, проводят способом вычерпывания. Он состоит в том, что хорошо перемешанную пробу высыпают на гладкую поверхность ровным невысоким слоем и делят шпателем или специальной делительной решеткой на 15—20 квадратов со стороной 50 мм. Аналитическую пробу получают отбором материала шпателем (ложечкой) из каждого квадрата. Ложечка или шпатель при взятии пробы обязательно должны доходить до дна. Обычно берут две пробы, одна из которых является контрольной.

Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Изд-во «Химия», М. — Л., 1968.

Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по колориметрическим и спектрометрическим методам анализа. Изд-во «Химия», М. — Л., 1965.

Лазарев А. И., Харламов И. П., Лазарева В. И. Применение рациональных величин в количественном анализе. М., 1964.

Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. Изд-во «Химия», М. — Л., 1964.

Ольшанова К. М., Потапова М. А., Морозова Н. М. Практикум по хроматографическому анализу. Изд-во «Вышая школа», 1970.

ГЛАВА I ВОДА

§ 7. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВОДЕ

Вода является хорошим растворителем для многих веществ. Природная вода всегда содержит различные примеси, от концентрации и природы которых зависит пригодность ее для промышленных или бытовых целей. Различают подземные воды, поверхностные — речные, озерные и прудовые воды, воды морей и океанов, а также дождевую воду.

Дождевая вода чище других природных вод, но и она содержит небольшое количество различных примесей. Конденсация дождевых капель происходит на пылинках. Проходя через атмосферу, капли воды растворяют кислород, азот, двуокись углерода и увлекают взвешенные в воздухе частицы пыли.

Подземные воды содержат различные растворимые соли, которые попадают в почву с дождевой водой. Фильтруясь через почву, подземные воды почти всегда прозрачны. Химический состав подземных вод, извлекаемых из колодцев и артезианских скважин, не подвергается заметным изменениям на протяжении года.

Речные, озерные и прудовые воды содержат в основном примеси солей и других веществ, извлекаемых из почв. Эти воды характеризуются изменчивостью состава от жизнедеятельности растительных и животных организмов. На состав поверхностных вод влияют сточные воды населенных пунктов и отходы промышленных производств.

Вода морей и океанов содержит наибольшее количество растворенных солей. Общее содержание солей в дождевой воде не превышает 50 мг/л, в подземных и поверхностных водах оно колеблется в пределах 200—1500 мг/л, а в морских водах доходит до 15 000—100 000 мг/л. Вода океанов содержит в среднем 35 000 мг/л.

Характеристика примесей в природных водах. Содержащиеся в природных водах примеси в зависимости от степени их дисперсности делят на три группы: взвешенные вещества, коллоидно-растворенные вещества, истинно растворенные вещества.

Взвешенные вещества. К ним относятся частицы песка, глины и другие частицы минерального и органического происхождения, попадающие в поверхностные воды в результате размывания берега и дна рек, с поверхности почвы в периоды паводков, дождей. Размер взвешенных частиц более 0,1 мк.

Коллоидно-растворенные вещества. По степени дисперсности они занимают промежуточное положение между взвешенными и истинно растворенными веществами. Размер частиц их лежит в пределах от 1 до 100 нм. Если взвешенные вещества способны отстаиваться, то коллоидные частицы не оседают даже в течение длительного времени. В природных водах в коллоидно-растворенном состоянии находятся соединения кремния, алюминия, железа, а также органические вещества, образующиеся в результате распада животных и растительных организмов.

Истинно растворенные вещества. Имеют молекулярную или ионную степень дисперсности (размер частиц менее 1 нм). В природных водах в истинно растворенном состоянии находятся газы (кислород, азот, двуокись углерода и др.), минеральные соли и некоторые органические вещества. Из минеральных солей чаще всего встречаются в природных водах карбонаты, хлориды и сульфаты кальция, магния и натрия. Эти соли относятся к сильным электролитам и поэтому полностью диссоциированы на ионы. Следовательно, было бы правильнее рассматривать не солевой, а ионный состав природных вод. К наиболее распространенным положительным ионам в природных водах относят катионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^{+} , реже встречаются Fe^{2+} , NH_4^{+} и Al^{3+} . Из анионов обычно присутствуют HCO_3^{-} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , реже CO_3^{2-} , NO_3^{-} и NO_2^{-} .

§ 8. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ВОДЕ

В зависимости от назначения воды, к ней предъявляют определенные требования, которые устанавливаются ГОСТами. В тех случаях, когда вода, поступающая из водоисточника, не удовлетворяет требованиям соответствующего ГОСТа, проводят водоподготовку.

Питьевая вода. Состав и свойства воды для хозяйственно-питьевых целей должны прежде всего отвечать санитарным требованиям. Питьевая вода лишь тогда удовлетворяет санитарным требованиям, если она безопасна по бактериальному составу, безвредна по содержанию химических веществ, не обладает органолептическими свойствами. Согласно ГОСТ 2874—54 питьевая вода должна отвечать следующим нормам: запах и привкус при температуре 20° не более 2 баллов; содержание свинца не более 0,1 мг/л; мышьяка не более 0,05 мг/л; фтора не более 1,5 мг/л; меди не более 3 мг/л; цинка не более 15 мг/л; фенолсодержащих веществ в пересчете на фенол не более 0,001 мг/л. Содержание взвешенных частиц не должно превышать 1,5 мг/л, органических веществ должно быть не более 3 мг/л, pH 6,5—9,5.

Вода не должна содержать других ядовитых веществ (ртуть, шестивалентный хром, барий и др.). ГОСТ 2874—45 устанавливает также ограничение на присутствие в воде бактерий. Жесткость воды не должна превышать 7,0 мг-экв/л. Содержание хлора, вводимого для уничтожения микроорганизмов, не должно превышать 0,5 мг/л.

Вода для промышленных целей. Воду широко применяют во всех отраслях промышленности для самых различных целей. Она играет

роль рабочего агента в цикле паровых и пароводяных вакуумных холодильных машин.

Воду используют широко как теплоноситель — для подачи тепла (отопление, нагревание различных материалов, жидкостей и т. п.) и для отвода его (охлаждение реакционных аппаратов, двигателей внутреннего сгорания, компрессоров и т. п.). С добавкой солей (NaCl , CaCl_2) вода в виде рассола применяется для отвода тепла.

Вода служит в качестве рабочего тела для передачи давления при гидравлическом испытании на прочность и непроницаемость различных сосудов, для передачи работы в гидропрессах. Наконец, вода употребляется как технологический компонент в различных производственных процессах: для выщелачивания, растворения, в качестве среды при проведении химических процессов и т. п. Требования, предъявляемые к качеству воды, применяемой в промышленности, разнообразны и сводятся в основном к условию: примеси не должны препятствовать или вредить ее производственному использованию. Вода не должна вызывать коррозии котлов, труб, аппаратуры, механизмов, она не должна содержать избытка взвешенных веществ, забивающих трубки охлаждающей системы, засорять и стирать детали прессов, насосы, трубы, портить продукцию.

Соли, вызывающие жесткость воды, и другие примеси могут образовывать на рабочих поверхностях теплосиловых, водогрейных и охлаждающих установок малотеплопроводные отложения (накипи). При этом повреждается поверхность металла, снижается вакуум в конденсаторах турбин, повышается температура выходящих дымовых газов, ухудшается охлаждение в теплообменных аппаратах, что приводит к перерасходу топлива и удорожанию ремонта.

§ 9. ПОКАЗАТЕЛИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

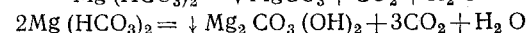
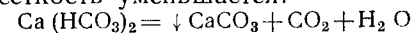
Вода, поступающая из водоисточника, должна быть подвергнута анализу до и после водоподготовки. При полном анализе определяют содержание взвешенных веществ, сухой остаток, жесткость, остаток после прокаливания, окисляемость, щелочность, кислотность, содержание HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , CO_2 , O_2 и H_2S .

Жесткость. Жесткость воды — мера содержания в воде солей (обычно солей кальция и магния). Различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость. Карбонатная жесткость J_K обуславливается содержанием гидрокарбонатов кальция и магния. Некарбонатная жесткость J_N обуславливается содержанием хлоридов, сульфатов и других (кроме гидрокарбонатов) солей кальция и магния. Общая жесткость $J_{\text{общ}}$ определяется общим содержанием солей:

$$J_{\text{общ}} = J_N + J_K.$$

При длительном кипячении воды выделяется двуокись углерода и выпадает осадок, содержащий преимущественно карбонат кальция,

вследствие чего жесткость уменьшается:



Однако кипячением нельзя устранить полностью всю карбонатную жесткость, так как CaCO_3 и $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ незначительно растворяются в воде (растворимость CaCO_3 — 0,01 г/л, $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ — 0,04 г/л).

Устранимой или временной жесткостью называют изменение концентрации двууглекислых солей кальция и магния после кипячения воды в течение 1 ч.

Оставшаяся после кипячения воды жесткость называется постоянной жесткостью.

В СССР жесткость воды выражают в миллиграмм-эквивалентах ионов кальция и магния в 1 л: 1 мг-экв Ca^{2+} = 20,04 мг, 1 мг-экв Mg^{2+} = 12,16 мг. Жесткость умягченных вод для питания паровых котлов высокого давления выражают в микрограмм-эквивалентах в 1 л.

В других странах жесткость выражают в градусах жесткости. Например, 1° жесткости выражает содержание сотых долей грамма окиси кальция в 1 л воды. 1 мг-экв жесткости соответствует 2,8° немецкой шкалы, 3,5° — английской и 5,0° — французской.

Жесткость природной воды колеблется в широких пределах. Вода с жесткостью менее 4 мг-экв/л характеризуется как мягкая, от 4 до 8 мг-экв — средняя жесткость, от 8 до 12 мг-экв — жесткая и выше 12 мг-экв/л — очень жесткая.

Применение жесткой воды в промышленности, в коммунальном хозяйстве и быту приводит к перерасходу топлива, мыла, щелочей, а в ряде случаев ухудшает продукцию. Жесткая вода вызывает образование накипи, что может вызвать аварию котла.

Общую жесткость определяют ГОСТ 4151—48 комплекснометрическим методом; титрованием спиртово-глицериновым раствором пальмитиновокислого калия (при общей жесткости более 1 мг-экв/л); титрованием спиртовым раствором олеиновокислого калия при общей жесткости воды менее 1 мг-экв/л и рассчитывают по формуле

$$J_{\text{общ}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16} \text{ мг-экв/л}, \quad (1, 1)$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ — концентрация ионов кальция и магния в исследуемой воде, мг/л.

Окисляемость. Косвенным показателем содержания в воде органических веществ является ее окисляемость, показывающая расход кислорода (или KMnO_4) на окисление органических веществ в определенных условиях. Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода или перманганата калия на 1 л воды.

Щелочность. Общая щелочность воды обуславливается присутствием в ней анионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- , образующихся в результате растворения и диссоциации оснований (гидратов) и карбонатов. В соответствии с этим различают гидратную, карбонатную и би-

карбонатную щелочность. Щелочность воды обуславливают также соли других кислот: кремниевой, гуминовых и др. Щелочность воды определяют нейтрализацией отмеренной пробы воды титрованным раствором соляной или серной кислоты и выражают ее в миллиграмм-эквивалентах на литр (*мг-экв/л*).

Кислотность. Кислотность воды обусловлена присутствием серной и соляной кислот. Кислоты образуются в результате обмена катионов кальция, магния и натрия в обрабатываемой воде на содержащийся в катионите обменный катион водорода. Кислотность количественно выражают в миллиграмм-эквивалентах на литр (*мг-экв/л*).

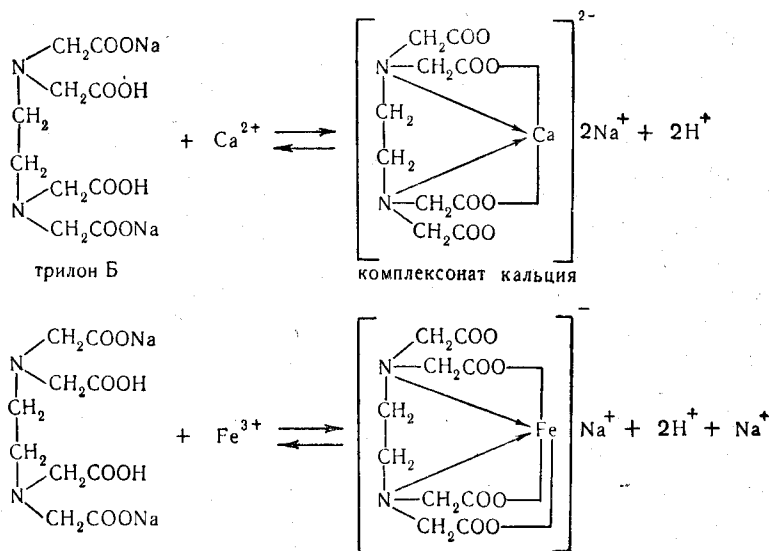
Содержание хлоридов и силикатов. Концентрации хлоридов в воде выражают содержанием ионов хлора Cl^- в миллиграммах на литр и определяют обычно ртутным (меркуриметрическим) методом, основанным на образовании HgCl_2 при добавлении к пробе воды азотнокислой ртути в присутствии нитропруссид натрия.

Концентрацию силикатов в воде выражают содержанием ионов кремниевой кислоты SiO_3^{2-} в миллиграммах на литр и определяют фотоколориметрическим методом.

§ 10. АНАЛИЗ ВОДЫ

Определение общей жесткости комплексонометрическим методом.

В основе комплексонометрического метода лежит способность ряда катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и некоторых других образовывать достаточно прочные растворимые комплексные соединения с комплексоном — органическими реактивами, являющимися производными иминодиуксусной кислоты $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Наибольшее применение в комплексонометрии получил титрованный раствор двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), образующий различной прочности комплексы с катионами двух- и трехвалентных металлов:



Формулу трилона Б можно изобразить $\text{Na}_2\text{H}_2\text{R}$, где H_2R^{2-} — анион комплексона.

Из уравнений видно, что 1 *г-моль* комплексона (трилона Б) связывает 1 *г-моль* металла независимо от его валентности. При этом освобождаются 2 *г-ион* водорода, которые могут быть оттитрованы алкалметрически в присутствии кислотно-основного индикатора. Это один из вариантов трилонометрического анализа.

Комплексные соединения, образуемые трилоном Б с различными ионами, — *комплексонаты* — имеют различную прочность, которую количественно принято выражать константой нестойкости. Константой нестойкости K называют константу диссоциации комплексного иона. Чем меньше ее величина, тем устойчивее комплекс. Прочность комплексного соединения удобнее выражать величиной, равной отрицательному логарифму константы нестойкости (pK). В этом случае получаются целые положительные числа: чем больше значение pK , тем выше прочность соответствующего комплекса. В табл. 4 приведены значения констант нестойкости (pK) для некоторых комплексонатов.

Таблица 4

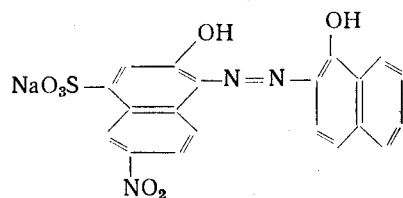
Значения pK некоторых комплексонатов при температуре 20° и ионной силе 0,1

Катион	pK	Катион	pK
Ag^+	7,30	Zn^{2+}	16,50
Ba^{2+}	7,76	Cd^{2+}	16,46
Sr^{2+}	8,63	Pb^{2+}	18,04
Mg^{2+}	8,69	Ni^{2+}	18,62
Ca^{2+}	10,70	Cu^{2+}	18,80
Mn^{2+}	13,79	Hg^{2+}	21,80
Fe^{2+}	14,33	Al^{3+}	16,13
Co^{2+}	16,31	Fe^{3+}	25,10

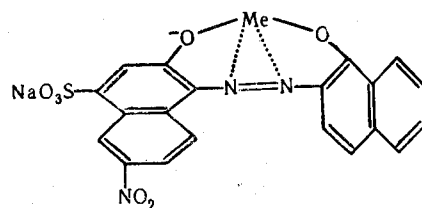
Значения pK зависят от pH раствора и температуры. Сопутствующие катионы, имеющие большее значение pK , чем определяемый ион, а, следовательно, образующие более прочные комплексы, будут мешать при титровании анализируемого раствора трилоном Б. Так, например, при наличии в воде ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} , pK которых соответственно равны 16,50 и 18,80, определение иона Ca^{2+} , имеющего pK 10,7, произвести нельзя.

Катионы, мешающие определению анализируемого катиона, должны быть удалены из сферы реакции осаждением или маскированы переводом в бесцветные комплексы, более устойчивые, чем комплексонаты. Для избирательной (селективной) маскировки катионов применяют гидроксилламин (Mn^{2+}), триэтанолламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (Fe^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+}), фторид натрия и др. При определении например, кальция в присутствии марганца ионы меди и цинка осаждают в виде сульфидов, добавляя к пробе сульфид натрия, а марганец маскируют, добавляя солянокислый гидроксилламин.

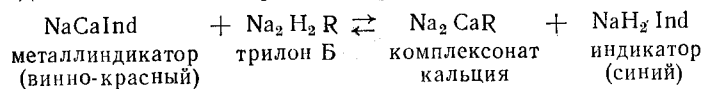
В качестве индикаторов при комплексонометрическом титровании применяют различные органические вещества, в основном красители, образующие комплексы с ионами определяемых металлов (металлиндикаторы). Наибольшее распространение получили индикаторы хромоген синий и хромоген черный ЕТ-00, представляющий собой моноазо-краситель:



Хромоген черный ЕТ-00 реагирует с катионами многих металлов. При $pH < 6$ он имеет винно-красный цвет, при $pH 7 \div 11$ — синий, а при $pH > 12$ — желто-оранжевый. С кальцием, магнием, цинком, кадмием и свинцом этот индикатор образует окрашенные в винно-красный цвет устойчивые комплексы следующего строения



Сокращенная формула этого индикатора NaH_2Ind , где Ind — анион индикатора. Прочность металлиндикатора меньше прочности соответствующего комплексопата. Окраска металлиндикатора отличается от окраски самого индикатора. При добавлении к анализируемому раствору титрованного раствора трилона Б в эквивалентной точке, когда металлиндикатор полностью разрушается за счет образования комплексопата, появляется окраска самого индикатора. Например, при определении кальция протекает реакция



Трилонометрическое определение каждого иона производится при том значении pH , при котором этот ион образует с трилоном Б соединение более прочное, чем с индикатором. Для поддержания заданного значения pH при определении того или иного катиона к титруемому раствору добавляются буферные растворы. Кроме того, поддержание заданной величины pH обеспечивает определенную окраску индикатора.

Жесткость воды определяют при $pH > 9$, железо — при $pH 1-2$, кальций с индикатором мурексидом — при $pH 12$, медь — при $pH 3,5-12$. В табл. 5 приведены характеристики основных индикаторов, применяемых при трилонометрическом титровании.

Таблица 5

Индикаторы, применяемые для трилонометрического определения катионов

Индикатор	Химическая формула	Определяемые катионы	Окраска	
			свободного индикатора	металлиндикатора
Хромоген черный ЕТ-00		Ca^{2+}, Mg^{2+}	синий	винно-красный
Кислотный хром синий К		Ca^{2+}, Mg^{2+}	сине-фиолетовый	красный
Кислотный хром темно-синий		Ca^{2+}, Mg^{2+}	сине-фиолетовый	красный

Продолжение				
Индикатор	Химическая формула	Определенные катионы	Окраска	
			свободного индикатора	металл-индикатор
Мурекид (аммонийная соль пурпуровой кислоты)		$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ и др.	сине-фиолетовый и лиловый	красный, оранжево-розовый
Сульфосалициловая кислота		Fe^{3+}	бесцветный	буровато-розовый при pH 1,8÷2,5; бурый при pH 4÷8; желтый при pH 8÷11,5
Пирокатехиновый фиолетовый		$\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	красно-фиолетовый (в щелочных растворах)	

Р е а к т и в ы:

1) титрованный раствор трилона Б*.

Для приготовления растворов трилона Б берут следующие навески: для 0,1 н. раствора—18,6 г трилона Б, 0,05 н. — 9,3 г и 0,01 н. — 1,86 г. Отвешенное количество трилона Б растворяют в дистиллированной воде и фильтруют, если раствор получится мутным. Объем раствора затем доводят до 1 л. Для приготовления рабочих растворов и разбавления проб необходимо применять бидистиллят.

Для установки титров растворов трилона Б разной концентрации берут различные объемы 0,01 н. раствора сульфата магния, приготовленного из фиксанала. Для установления титра 0,1 н. раствора трилона Б нужно оттитровать 100 мл раствора MgSO_4 ; для 0,05 н. раствора — 50 мл и 0,01 н. — 10 мл. Поправочный коэффициент раствора трилона Б к данной нормальности вычисляют по формуле

$$K = \frac{10 \cdot K_{\text{Mg}}}{v},$$

где v — расход раствора трилона Б, мл; K_{Mg} — поправочный коэффициент соли магния (при точно 0,01 н. растворе $K_{\text{Mg}} = 1$).

Раствор трилона Б устойчив и сохраняется без изменения концентрации 3—4 месяца. Предохранять его от CO_2 воздуха нет необходимости;

2) буферный раствор: 20 г хлористого аммония (х. ч.) растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 мл 25%-ного раствора аммиака и доводят до 1 л дистиллированной водой;

3) растворы индикаторов: хромоген черный ЕТ-00, кислотный хром темносиний готовят растворением 0,5 г индикатора в 20 мл аммиачного буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом. Раствор хромогена черного ЕТ-00 можно хранить не более 10 суток.

Мурекид готовят растворением 0,03 г его в 10 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в темном месте. Срок годности 4 дня. Вместо раствора металл-индикатора можно применять индикаторную смесь следующего состава: 0,25 г индикатора и 25 г хлорида натрия (х. ч.) растирают в ступке и перемешивают. На 50 мл титруемой жидкости берут около 0,1 г индикаторной смеси.

Преимущество индикаторной смеси перед раствором индикатора состоит в том, что индикаторная смесь сохраняется долгое время.

Выполнение анализа при отсутствии ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . Для определения общей жесткости воды отмеривают пипеткой 100 мл анализируемой прозрачной пробы воды, переносят ее в коническую колбу емкостью 250—300 мл, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и 7—8 капель индикатора хромогена черного ЕТ-00. Пробу титруют раствором трилона Б из микробюретки до изменения окраски. Титрование проводят медленно, непрерывно перемешивая анализируемую пробу воды. Жесткость воды (мг-экв/л) рассчитывают по формуле

$$Ж_{\text{общ}} = \frac{v_2 K N}{v_1} 1000,$$

где v_1 — объем пробы воды, мл; N — нормальность раствора трилона Б; v_2 — расход раствора трилона Б, мл; K — поправочный коэффициент раствора трилона Б к данной нормальности.

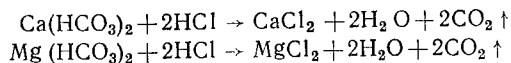
* При жесткости воды выше 20 мг-экв/л титрование пробы производят 0,1 н. раствором трилона Б, при жесткости 0,5—20 мг-экв/л следует пользоваться 0,05 н. раствором и при жесткости ниже 0,5 мг-экв/л — 0,01 н. раствором.

Примечание. Определение жесткости воды, загрязненной маслами, может быть выполнено только с индикатором хромом темно-синим. Кислые воды должны быть предварительно нейтрализованы по метиловому оранжевому.

Выполнение анализа в присутствии ионов меди и цинка. Пипеткой отмеривают 100 мл пробы воды и помещают ее в коническую колбу емкостью 250—300 мл. Затем прибавляют 1 мл 2—5%-ного раствора сульфида натрия, который хранят в склянке, покрытой парафином, в сосуде из полиэтилена высокого давления или органического стекла. Раствор Na_2S можно хранить не более двух недель. При этом выпадают в осадок CuS и ZnS . Добавив 5 мл аммиачного буферного раствора, 7—8 капель индикатора хромогена черного ЕТ-00, титруют пробу воды раствором трилона Б. Нормальность раствора трилона Б выбирают в зависимости от величины жесткости воды.

Выполнение анализа в присутствии ионов марганца. К пробе воды (100 мл) до введения реактивов (буферного раствора, индикатора) добавляют 3 капли раствора солянокислого гидроксилamina ($1 \text{ г } \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды). При этом происходит маскировка катиона марганца. Затем в обычной последовательности прибавляют буферный раствор, индикатор и титруют раствором трилона Б соответствующей концентрации. Точка перехода отчетлива. Расчет выполняют, как в предыдущих анализах.

Определение карбонатной, устранимой (временной) и некарбонатной жесткости. Карбонатную жесткость, обусловленную присутствием в воде растворимых двууглекислых солей кальция и магния, определяют титрованием пробы воды соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого:



Устранимую жесткость определяют по разности содержания ионов HCO_3^- до и после кипячения пробы воды, некарбонатную — по разности между общей жесткостью и карбонатной.

Реактивы:

- 1) титрованные 0,1 н. и 0,01 н. растворы соляной кислоты;
- 2) индикатор метиловый оранжевый;
- 3) реактивы для определения общей жесткости (см. стр. 65).

Выполнение анализа. Для определения общей карбонатной жесткости отмеренную пипеткой пробу воды 100 мл переносят в коническую колбу емкостью 250—300 мл, добавляют 2—3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. соляной кислотой до перехода желтой окраски в устойчивую оранжевую (но не красную), не исчезающую при кипячении.

Карбонатную жесткость (мг-экв/л) рассчитывают по формуле

$$J_K = vK, \quad (1, 2)$$

где v — расход 0,1 н. кислоты, мл; K — поправочный коэффициент 0,1 н. кислоты. Затем определяют остаточную карбонатную жесткость.

Пробу воды 200 мл кипятят в конической колбе в течение 1 ч. После охлаждения переносят ее в мерную колбу емкостью 200 мл, доводят дистиллированной водой до метки и фильтруют. В коническую колбу помещают 100 мл фильтрата и титруют 0,01 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Остаточную жесткость (мг-экв/л) рассчитывают по формуле

$$J_{\text{ост}} = 0,1vK, \quad (1, 3)$$

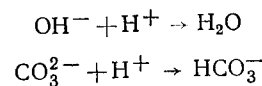
где v — расход 0,01 н. кислоты, мл; K — поправочный коэффициент.

По разности между всей карбонатной и остаточной жесткостью находят устранимую жесткость.

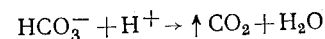
$$J_y = J_K - J_{\text{ост}}.$$

Методом комплексонометрии определяют общую жесткость и по разности между общей и карбонатной жесткостью определяют некарбонатную жесткость.

Определение общей щелочности. Определение общей щелочности основано на реакции образования нейтральных солей при титровании воды кислотой в присутствии индикатора, меняющего свою окраску при pH 3,7. Раздельное определение содержания бикарбонатов, карбонатов и гидратов согласно ГОСТ 3687—47 выполняют последовательным титрованием воды соляной кислотой, сначала в присутствии индикатора фенолфталеина, меняющего окраску при pH 8,3, а затем в присутствии смешанного индикатора (например, смесь метилового оранжевого с индигокармином). При титровании кислотой в присутствии фенолфталеина протекают реакции



При дальнейшем титровании в присутствии смешанного индикатора протекает реакция



На основе титрования в присутствии фенолфталеина и смешанного индикатора можно рассчитать содержание в воде бикарбонатов и карбонатов при pH < 9,5, если удвоенное количество кислоты, израсходованное на титрование воды с фенолфталеином, менее общего количества кислоты, израсходованного от начала определения до перехода окраски смешанного индикатора. В остальных случаях определение бикарбонатов, карбонатов, гидратов следует производить по номограмме (рис. 39) на основе данных pH и щелочности воды.

Реактивы:

- 1) 0,1 н. соляная кислота; концентрацию соляной кислоты устанавливают по дважды перекристаллизованной буре со смешанным индикатором, взятым в количестве 5 капель на 25 мл раствора;
- 2) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор;
- 3) смешанный индикатор. Приготавливается раствором в 1 л дистиллированной воды 1 г метилового оранжевого и 2,5 г индигокармина. Индикатор изменяет свою окраску при pH 3,7 от зеленого цвета, через серый в фиолетовый.

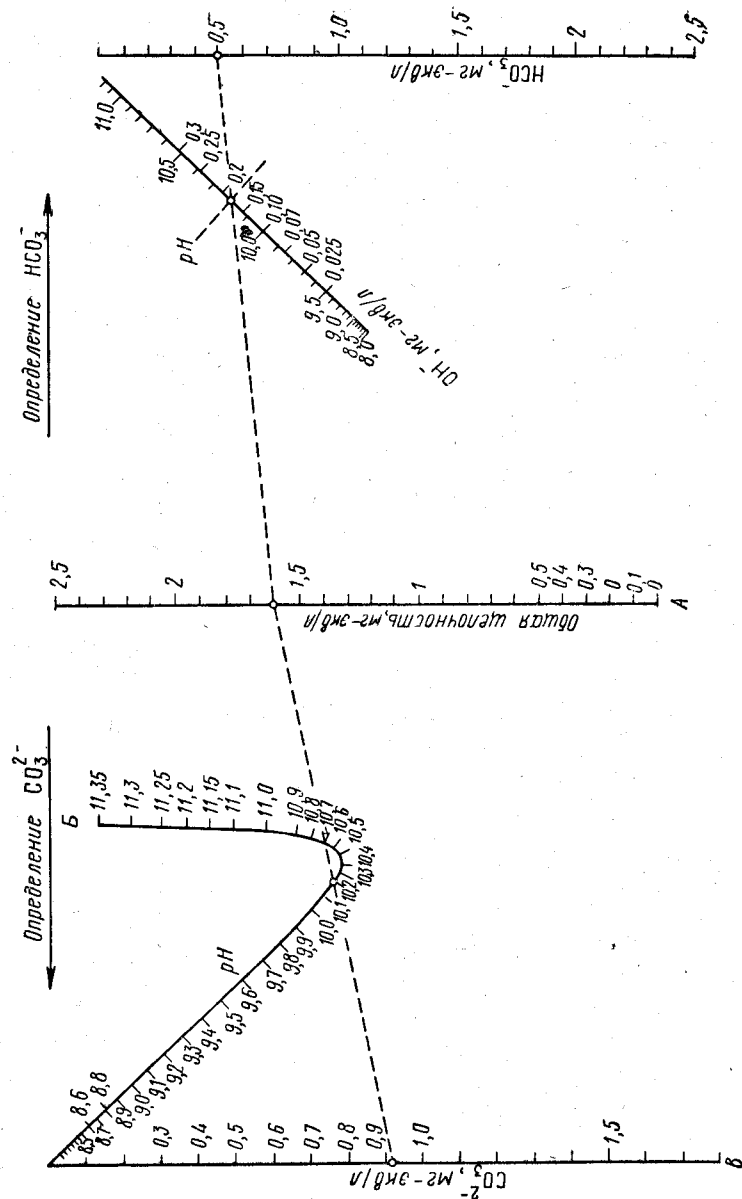


Рис. 39. Номограмма для определения трех форм щелочности воды (HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^-) при температуре 25° и общем содержании плотного остатка 20 мг/л

Выполнение анализа. К 100 мл испытуемой воды, отмеренной пипеткой в коническую колбу, добавляют три капли раствора фенолфталеина. Если появится розовая окраска, воду титруют $0,1 \text{ н.}$ раствором соляной кислоты до обесцвечивания. Затем в эту же пробу добавляют пять капель смешанного индикатора и продолжают титрование $0,1 \text{ н.}$ раствором соляной кислоты до перехода окраски из зеленой в фиолетовую. В конце титрования зеленый цвет от одной капли кислоты переходит сначала в серый, а затем от следующей капли — в фиолетовый. При этом титрование считается законченным. Записывают число миллилитров $0,1 \text{ н.}$ раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование с фенолфталеином, и общее число миллилитров, израсходованное на все титрование (с фенолфталеином и смешанным индикатором). Если при титровании расходуется менее $0,4 \text{ мл}$ $0,1 \text{ н.}$ соляной кислоты, то титрование повторяют с $0,04 \text{ н.}$ раствором соляной кислоты. Для раздельного определения по номограмме бикарбонатной, карбонатной и гидратной щелочности предварительно находят pH воды при помощи потенциометра или колориметрическим методом.

Общую щелочность (мг-экв/л) при титровании $0,1 \text{ н.}$ раствором соляной кислоты вычисляют по формуле

$$\text{О. Щ.} = 10NKv, \quad (\text{I}, 4)$$

где N — концентрация (нормальность) соляной кислоты; K — поправочный коэффициент к $0,1 \text{ н.}$ соляной кислоте; v — общее количество $0,1 \text{ н.}$ раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование 100 мл воды, мл .

По величине общей щелочности и значению pH по номограмме (см. рис. 39) можно определить бикарбонатную, карбонатную и гидратную щелочность. Ключ к пользованию номограммой дан на самой номограмме.

Определение карбонатной щелочности. На шкале A находят точку, соответствующую общей щелочности, а на шкале B — точку, отвечающую найденному значению pH. Через эти точки проводят прямую до пересечения со шкалой B . Точка пересечения этой прямой со шкалой B соответствует карбонатной щелочности воды.

Определение гидратной и бикарбонатной щелочности. Точку, соответствующую общей щелочности воды на шкале A , соединяют прямой с точкой на шкале Γ , отвечающей значению pH воды (верхняя шкала) и продолжают прямую до пересечения со шкалой Δ . На шкале Δ определяют значение бикарбонатной щелочности воды, а на шкале Γ (нижняя шкала) — гидратную щелочность.

Пример. Экспериментально найдено, что общая щелочность составляет $1,6 \text{ мг-экв/л}$ при pH $10,2$. Определить $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{OH}^-]$, т. е. Б. Щ., К. Щ. и Г. Щ.

Решение. По номограмме получают $[\text{HCO}_3^-] = 0,53 \text{ мг-экв/л}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,9 \text{ мг-экв/л}$; $[\text{OH}^-] = 0,16 \text{ мг-экв/л}$.

Если содержание солей в воде (плотный остаток) более 20 мг/л , то значения, полученные непосредственно по номограмме, корректи-

руют, умножая их на коэффициенты из табл. 6, 7 и 8. Окончательные значения щелочности находят по формулам:

$$\text{Б. Щ.} = \beta (\text{Б. Щ.})_T, \quad \text{К. Щ.} = \gamma (\text{К. Щ.})_T, \quad \text{Г. Щ.} = \delta (\text{Г. Щ.})_T.$$

Таблица 6

Значения коэффициента β						
рН	β при плотном остатке, мг/л					
	50	100	200	300	400	500
8	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
9	0,99	0,99	0,98	0,97	0,97	0,96
10	0,98	0,95	0,90	0,87	0,85	0,83
11	0,96	0,91	0,84	0,80	0,76	0,73

Таблица 7

Значения коэффициента γ						
рН	γ при плотном остатке, мг/л					
	50	100	200	300	400	500
8	1,04	1,11	1,20	1,28	1,34	1,39
9	1,04	1,09	1,18	1,24	1,30	1,34
10	1,02	1,05	1,09	1,12	1,14	1,16
11	1,00	1,00	1,01	1,02	1,02	1,02

Таблица 8

Значения коэффициента δ			
Плотный остаток, мг/л	δ	Плотный остаток, мг/л	δ
50	1,03	300	1,13
100	1,06	400	1,16
200	1,10	500	1,19

Пример. На титрование 100 мл воды с фенолфталеином израсходовано 1,2 мл 0,1 н. соляной кислоты; на титрование с метиловым оранжевым — 0,4 мл. Плотный остаток 200 мг/л; рН 10,2.

Решение. $\text{О. Щ.} = 0,1 (1,2 + 0,4) 10 = 1,6 \text{ мг-экв/л};$

$$\Phi = 0,1 \cdot 1,2 \cdot 10 = 1,2 \text{ мг-экв/л};$$

$$2\Phi = 1,2 \cdot 2 = 2,4 \text{ мг-экв/л},$$

где Φ — щелочность по фенолфталеину.

Поскольку $2\Phi > \text{О. Щ.}$, рН $> 9,5$ и плотный остаток более 20 мг/л, расчет щелочности ведут по номограмме с внесением поправок по табличным коэффициентам.

По номограмме находят

$$\text{К. Щ.} = 0,9 \text{ мг-экв/л}, \quad \text{Б. Щ.} = 0,53 \quad \text{и} \quad \text{Г. Щ.} = 0,16 \text{ мг-экв/л}.$$

С учетом поправок:

$$\text{Б. Щ.} = \beta (\text{Б. Щ.})_T = 0,9 \cdot 0,13 = 0,117 \text{ мг-экв/л},$$

$$\text{К. Щ.} = \gamma (\text{К. Щ.})_T = 1,09 \cdot 0,9 = 0,98 \text{ мг-экв/л},$$

$$\text{Г. Щ.} = \delta (\text{Г. Щ.})_T = 1,1 \cdot 0,16 = 0,17 \text{ мг-экв/л}.$$

Определение содержания кальция. Ионы кальция в щелочной среде образуют с мурексидом (пурпуреатом аммония) комплексное соединение, окрашенное в оранжево-розовый цвет. При титровании раствором трилона Б происходит разрушение менее прочного металлдиндикатора и образование комплексоната кальция. В эквивалентной точке, когда выделяется индикатор, происходит изменение окраски. В отсутствие ионов кальция цвет раствора мурексида при рН > 10 — лиловый. Определение кальция возможно при содержании его не менее 0,03 мг-экв/л. Устранение ионов, мешающих определению кальция, производится способами, указанными на стр. 61.

Реактивы:

- 1) 2 н. раствор NaOH;
- 2) индикатор раствор мурексида;
- 3) титрованный раствор трилона Б.

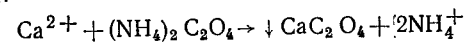
Выполнение анализа. Пипеткой берут 100 мл пробы воды, переносят в коническую колбу, добавляют 5 мл 2 н. раствора едкого натра для создания необходимого рН и 2—5 капель раствора мурексида. Затем из микробюретки титруют пробу воды раствором трилона Б до изменения окраски анализируемой пробы. Анализ рекомендуется проводить в двух пробах, причем первую пробу, после определения расхода трилона Б на титрование, слегка перетитровывают и используют в качестве свидетеля при титровании второй пробы. Содержание кальция (мг-экв/л) вычисляют по формуле

$$\text{Ж}_{\text{Ca}} = \frac{v_2 NK}{v_1} 1000,$$

где v_1 — объем пробы воды, мл; N — нормальность раствора трилона Б; K — поправочный коэффициент трилона Б данной нормальности; v_2 — расход раствора трилона Б, мл.

По разности между общей жесткостью и содержанием кальция можно рассчитать содержание магния.

Определение содержания магния. Величины рК (см. табл. 4, стр. 61) для кальция и магния близки, поэтому для раздельного их определения необходимо создать определенные условия или выводить один из ионов из сферы реакции. При анализе магния комплексометрическим методом ион кальция, мешающий определению, осаждают в виде оксалата:



Реактивы:

- 1) титрованный раствор трилона Б (0,05 н.);
- 2) индикатор хромоген, черный ЕТ-00;
- 3) раствор оксалата аммония: 50 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ растворяют в 1 л дистиллированной воды;
- 4) аммиачный буферный раствор.

Выполнение анализа. Пипеткой 100 мл исследуемой воды переносят в колбу емкостью 250—300 мл. Добавляют 1 мл буферного раствора и раствор оксалата аммония. Количество миллилитров оксалата аммония численно должно быть равно полуторному значению общей жесткости данной воды (мг-экв/л). Затем пробу фильтруют через плотный беззольный фильтр, осадок промывают два раза небольшим количеством дистиллированной воды, присоединяя промывные воды к фильтрату. Добавив 5 мл буферного раствора, 7—8 капель индикатора, титруют пробу воды раствором трилона Б из микробюретки.

Содержание магния (мг-экв/л) рассчитывают по формуле

$$Ж_{Mg} = \frac{0,05vK}{100} \cdot 1000 = 0,5vK, \quad (I, 5)$$

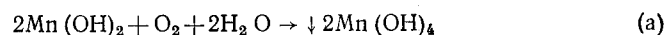
где v — расход раствора трилона Б, мл; K — поправочный коэффициент к 0,05 н. раствору трилона Б.

В параллельной пробе определяют общую жесткость. Содержание кальция можно рассчитать по разности между общей жесткостью и содержанием магния.

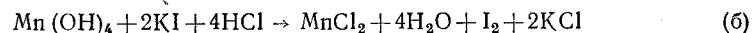
Определение содержания кислорода иодометрическим методом. Содержание кислорода, растворенного в воде, может быть определено иодометрическим или колориметрическим методом. Последний рекомендуется для определения малых количеств кислорода.

Иодид-иодатный метод основан на окислении свежееосажденной гидроокиси марганца в щелочной среде кислородом, растворенным в воде. Для анализа берут две пробы воды одинакового объема и добавляют в одну из них последовательно раствор сульфата марганца и щелочной раствор иодид-иодата.

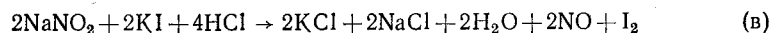
Растворенный в воде кислород окисляет двухвалентный марганец в четырехвалентный. В результате выделяется гидроокись марганца:



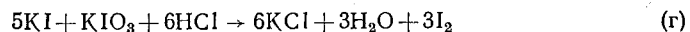
Затем к раствору прибавляют кислоту. Иодид при этом восстанавливает четырехвалентный марганец до двухвалентного; иод выделяется в количестве, эквивалентном кислороду, растворенному в воде:



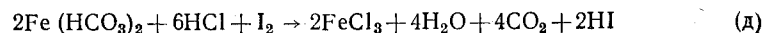
Если в воде будут содержаться и другие окислители, то они в кислой среде также будут окислять иодид. Например



В кислой среде протекает и реакция взаимодействия иодида с иодатом:



В случае присутствия в воде восстановителей часть выделившегося по реакциям (б), (в) и (г) иода реагирует с ними. Например,



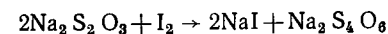
Таким образом, количество выделившегося иода эквивалентно сумме растворенного в воде кислорода, окислителей, иодата минус расход иода на взаимодействие с восстановителями:

$$[I_2]_1 = [O_2] + [\text{окислители}] + [IO_3^-] - [\text{восстановители}]$$

Эти же реактивы, но в обратной последовательности, вводят во вторую пробу воды. Но, поскольку в нее сразу добавляют кислоту, реакции (а) и (б) не протекают. Во второй пробе количество выделившегося иода будет эквивалентно суммарному количеству окислителей и иодата минус расход иода на взаимодействие с восстановителями:

$$[I_2]_2 = [\text{окислители}] + [IO_3^-] - [\text{восстановители}]$$

Разность $[I_2]_1 - [I_2]_2$, эквивалентную количеству растворенного в воде кислорода, можно определить титрованием раствором тиосульфата первой и второй проб воды:



Содержание растворенного кислорода мг/л определяют по формуле

$$x_{O_2} = \frac{8 \cdot N(v_1 - v_2) - 0,005}{v} \cdot 1000, \quad (I, 6)$$

где N — нормальность раствора тиосульфата; v_1 и v_2 — количество раствора тиосульфата, израсходованное на титрование выделившегося иода в первой и второй склянке, мл; v — объем пробы, мл; 0,005 — поправка на содержание кислорода в реактивах, мг.

Р е а к т и в ы:

1) щелочной раствор иодид-иодата: в 100 мл дистиллированной воды растворяют 36 г NaOH, 20 г KI и 0,05 г KIO₃;

2) раствор соли марганца: 45 г MnCl₂ · 4H₂O или 55 г MnSO₄ · 5H₂O растворяют в 100 мл дистиллированной воды (если появляется муть, фильтруют), к раствору добавляют 1 мл H₂SO₄ (пл. 1,84). Раствор хранят в склянке с притертой стеклянной пробкой.

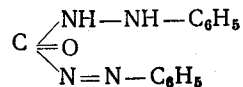
В ы п о л н е н и е а н а л и з а. Для анализа берут две пробы воды по 500 мл. В первую пробу 1-мл пипеткой (опускают ее до середины колбы) вносят раствор соли марганца и другой пипеткой точно 3 мл щелочного раствора иодид-иодата. Во вторую пробу воды вводят сначала 5 мл соляной кислоты (пл. 1, 19) и точно 3 мл щелочного раствора иодид-иодата. Затем приливают 1 мл раствора соли марганца. Пробы перемешивают взбалтыванием и выдерживают в течение 15 мин в закрытых колбах с притертыми пробками.

После того как в первый пробе выпадет осадок, вводят 5 мл соляной кислоты (пл. 1,19). Раствор взбалтывают до растворения осадка. Обе пробы окрашиваются выделившимся иодом в желтый цвет. Если окрашивания не произошло или осадок полностью не растворился, анализ необходимо провести заново, увеличив количество кислоты. Для титрования отбирают 200—250 мл раствора в конические колбы емкостью 500 мл. Отбор раствора проводят при помощи мерных колб, калиброванных на выливание. Растворы охлаждают до температуры,

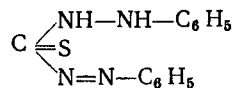
не превышающей 15°, и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора (1 мл 1%-ного раствора крахмала). Содержание растворенного кислорода рассчитывают по формуле (1, 6).

Определение ионов SO_4^{2-} . Определение SO_4^{2-} титрованием нитратом свинца отличается высокой чувствительностью. В зависимости от концентрации титрованных растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и условий титрования можно определять от 10 мкг до 100 мг SO_4^{2-} в пробе.

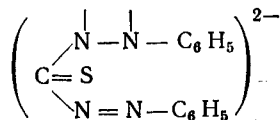
Метод основан на двух реакциях: осаждение сульфат-ионов в виде труднорастворимого сульфата свинца и взаимодействии избытка ионов свинца с индикатором (дифенилкарбазоном или дитизоном) с образованием ярко-красных внутрикомплексных соединений свинца. Являясь слабыми двухосновными кислотами, дифенилкарбазон



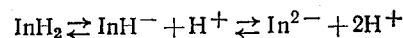
и дитизон



диссоциируют в две ступени. Обозначив кислотный остаток



через In, можно записать



Так как константа диссоциации второй ступени диссоциации меньше первой, свинец с указанными индикаторами дает кислые соли. Изменяя pH среды, можно регулировать условия титрования таким образом, чтобы изменение окраски индикатора вызывалось малым избытком ионов свинца после осаждения SO_4^{2-} . Интервал оптимальных значений pH для дитизона 3,5—5 и для дифенилкарбазона 4,5—6. При понижении pH дифенилкарбазон меняет окраску от оранжевой до бледно-желтой, а дитизон — от оранжевой до зеленой.

Растворимость PbSO_4 в воде составляет $4 \cdot 10^{-2}$ г/л, поэтому для количественного осаждения титрование необходимо проводить с добавками органических веществ, снижающих растворимость PbSO_4 . При титровании с дифенилкарбазоном используют спирт, а с дитизоном — ацетон. Ионы некоторых тяжелых металлов реагируют с дифенилкарбазоном и дитизоном, как и ионы свинца, т. е. с образованием ярко окрашенных комплексных соединений. Для удаления ионов кальция и тяжелых металлов пробу воды перед определением сульфатных ионов необходимо катионировать.

Выбор индикатора определяется содержанием сульфатных ионов в пробе и составом исследуемой воды. При содержании до 100 мг/л

SO_4^{2-} рекомендуется дифенилкарбазоновый метод с обязательным катионированием, так как обычно в таких водах содержится много кальция. При содержании в пробе более 100 мг/л сульфат-ионов рекомендуется дитизиновый метод. Содержание кальция в таких водах редко превышает допустимую норму.

Реактивы:

1) титрованный 0,02 н. раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Растворы с концентрациями выше 0,01 н. готовят по приблизительным навескам $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, оставляют для отстаивания на 1—2 дня и фильтруют. Точную концентрацию устанавливают по стандартным растворам сульфата калия. Растворы с концентрациями ниже 0,01 н. получают разбавлением растворов более высоких концентраций.

Стандартные растворы K_2SO_4 готовят из точных навесок перекристаллизованного и высушенного при 200° С сульфата калия (х. ч.);

2) 0,02 н. раствор CH_3COOH ;

3) спирт этиловый;

4) 0,05 н. раствор NaOH ;

5) индикатор — 1%-ный раствор дифенилкарбазона в этиловом спирте;

6) катиониты марок КУ-2, КУ-6 или КФ-1;

7) ацетон;

8) 0,1 н. раствор HNO_3 ;

9) индикатор — насыщенный раствор дитизона в ацетоне. Перед растворением дитизон очищают от продуктов окисления. Для этого помещают его на фильтр и промывают ацетоном до тех пор, пока окраска фильтрата не изменится от грязно-бурой до зеленой.

Выполнение анализа с дифенилкарбазоном. Метод применим при содержании сульфат-ионов более 10 мг/л. В цилиндр с резиновой пробкой емкостью 200 мл берут 150 мл анализируемой воды и вносят 2—3 г катионита в Н-форме для поглощения катионов кальция и тяжелых металлов, мешающих определению. Цилиндр со смолой встряхивают в течение 10 мин, затем оставляют в вертикальном положении на 5—10 мин до оседания смолы.

Осторожно, не взмучивая осадка, отбирают 100 мл воды и переносят в стакан емкостью 200 мл. Пробу выпаривают до 30—50 мл и нейтрализуют 0,05 н. раствором NaOH в присутствии дифенилкарбазона (3—5 капель) до появления оранжевой окраски. Избыток NaOH оттитровывают несколькими каплями 0,02 н. раствора CH_3COOH до перехода окраски из оранжевой в бледно-желтую. После этого пробу дополнительно упаривают до 10 мл, добавляют 10 мл спирта, 10 капель индикатора и титруют 0,02 н. раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ до появления бледно-розовой окраски. При добавлении избытка ионов свинца интенсивность окраски усиливается. Содержание SO_4^{2-} (мг/л) рассчитывают по формуле

$$x_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{960KNv_1}{v_2}, \quad (1, 7)$$

где v_1 — объем раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на титрование, мл; v_2 — объем пробы воды, мл; N — нормальность раствора; K — поправочный коэффициент к 0,02 н. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Выполнение анализа с дитизоном. В зависимости от концентрации SO_4^{2-} выбирают условия анализа, которые приведены в табл. 9.

Таблица 9

Условия определения ионов SO_4^{2-} при помощи дитизона

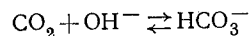
Ожидаемая концентрация SO_4^{2-} , мг/л	Нормальность раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, г-экв/л	Объем пробы воды, мл	Количество добавляемых реактивов, мл		Максимальный объем пробы в конце титрования, мл
			ацетон	0,1 н. раствор HNO_3	
500	0,1	10—20	8—15	1—3	45
100—5000	0,025	5—10	5—10	0,2—0,5	25
50—2000	0,01	5—10	6—12	0,08—0,1	20
25—500	0,005	2—5	5—10	0,05—0,1	15

К анализируемой пробе воды добавляют ацетон (см. табл. 9) и 10 капель индикатора дитизона. Проба окрашивается в желтый цвет ($\text{pH} > 4$). Добавляют по каплям 0,1 н. раствор HNO_3 до перехода окраски в ярко-зеленую. Если при этом кислоты расходуется больше 3 мл для 0,1 н. раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 2 мл для 0,025 н., 1 мл для 0,01 н. и 0,5 мл для 0,005 н., то определение следует повторить (без добавления к пробе ацетона и дитизона), добавив сразу необходимое количество кислоты и удалив образовавшуюся CO_2 кипячением. После кипячения и охлаждения раствора приливают (см. табл. 9) ацетон, индикатор, кислоту и титруют раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ до перехода окраски из зеленой в красную. Для титрования 0,01 н. растворами $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ применяют микробюретки.

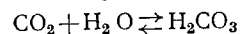
Примечание. При большом расходе раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ объем пробы с учетом добавок ацетона может превысить допустимый объем (см. табл. 9), и переход окраски станет менее отчетливым. В этом случае следует повторить определение, взяв меньший объем воды или большую концентрацию раствора.

Содержание ионов SO_4^{2-} рассчитывают по формуле (I, 7) аналогично приведенному в дифенилкарбазоновом методе.

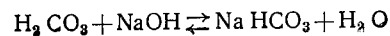
Определение двуокиси углерода. Свободную двуокись углерода, содержащуюся в природных водах и часто в дистиллированной воде, можно определять титрованием пробы воды с применением в качестве индикатора фенолфталеина или тимола синего. Свободная CO_2 может титроваться как одноосновная кислота:



При этом цвет индикатора показывает щелочную реакцию раньше, чем заканчивается титрование. Это является следствием того, что большая часть CO_2 находится в воде в свободном состоянии и только менее 1 % связано с водой в H_2CO_3 :



Угольная кислота реагирует со щелочью, равновесие при этом смещается вправо и свободная CO_2 превращается в H_2CO_3 :



Этот процесс протекает медленно, и поэтому при титровании двуокиси углерода титрованным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина цвет раствора становится розовым в самом начале титрования, когда еще большая часть CO_2 находится в растворе в свободном состоянии. Через 0,5—1 мин розовая окраска исчезает. Это явление наблюдается при титровании до тех пор, пока вся двуокись углерода не превратится в бикарбонат. Титрование считается законченным, если индикатор показывает щелочную реакцию в течение 5 мин.

Во время титрования часть двуокиси углерода может улетучиваться. Поэтому рекомендуется проводить предварительное титрование. Определив примерно необходимое количество едкого натра, при втором титровании почти все это количество приливают сразу и только потом титруют по каплям до конечной точки. Так как содержание CO_2 в воде обычно невелико, то применяют 0,01 н. раствор щелочи. При титровании двуокиси углерода используют «свидетель», что облегчает установление точки эквивалентности. В качестве свидетеля можно применять фосфатный буферный раствор.

Р е а к т и в ы:

- 1) 0,01 н. раствор NaOH ;
- 2) индикатор — 0,01%-ный раствор фенолфталеина: готовят разбавлением 1 мл 1%-ного раствора фенолфталеина до 100 мл;
- 3) фосфатный буферный раствор: готовят из 2,5 мл 0,06 М раствора KH_2PO_4 (9,078 г/л) и 97,5 мл 0,2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11,876 г/л); pH такого раствора 8,34.

В ы п о л н е н и е а н а л и з а. В бесцветную склянку берут 200 мл пробы воды и прибавляют 0,2 мл 1%-ного раствора фенолфталеина, после чего раствор перемешивают. Во второй склянке, которая должна быть из такого же стекла по цвету, готовят свидетель. Окраску анализируемой пробы воды сравнивают с окраской свидетеля.

Для приготовления свидетеля берут в колбу 200 мл анализируемой воды, 2,5 мл буферного раствора и 0,2 мл 0,01%-ного раствора фенолфталеина. При этом возможны два случая: при внесении фенолфталеина проба воды не окрашивается вовсе или окрашивается слабее свидетеля, что указывает на присутствие в ней свободной CO_2 ; проба воды окрашивается сильнее, чем свидетель; это говорит об отсутствии в ней свободной CO_2 . При наличии свободной CO_2 пробу воды титруют 0,01 н. раствором NaOH . Число миллиграмм-эквивалентов NaOH , необходимое для титрования, равно числу миллиграмм-эквивалентов свободной CO_2 в 200 мл пробы воды. Содержание CO_2 (мг) в 1 л воды рассчитывают по формуле

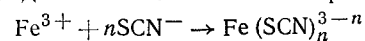
$$x_{\text{CO}_2} = 44vN \frac{1000}{200},$$

где v — объем израсходованного раствора NaOH , мл; N — нормальность раствора NaOH .

Определение железа роданидным методом. В природных водах железо содержится в небольших количествах, в основном в виде бикарбоната $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. В результате действия кислорода часть Fe^{2+} переходит в Fe^{3+} . Железо определяют колориметрическими методами.

Можно определить как общее содержание железа, так и содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} отдельно.

В основе метода лежит свойство ионов железа Fe^{3+} образовывать с ионами роданида ряд комплексных ионов кроваво-красного цвета:



где $n = 1 \div 6$.

Для колориметрирования необходимы строго определенные соотношения в растворе между концентрацией различных комплексных ионов. Это достигается добавлением роданида аммония в количестве, дающем возможность создавать постоянный избыток ионов роданида. При избытке 0,13 моль/л роданида преимущественно образуются комплексные ионы $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$. Красная окраска раствора, вызываемая недиссоциированной солью и комплексными соединениями, неустойчива. Раствор бледнеет вследствие восстановления ионов железа ионами роданида, особенно в присутствии некоторых катализаторов. Поэтому колориметрировать раствор необходимо сразу же после приготовления.

Вследствие сильного гидролиза солей трехвалентного железа уменьшается концентрация ионов Fe^{3+} может образоваться муть. Для подавления гидролиза в исследуемый раствор добавляют небольшое количество кислоты (H_2SO_4 не рекомендуется). Определению железа в виде роданида мешают ионы, образующие комплексные соединения с ионами Fe^{3+} . Например, ионы Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, AsO_4^{3-} ослабляют окраску даже в кислой среде, а ионы SO_4^{2-} , CH_3COO^- — в слабокислой. Мешают также восстановители: S^{2-} , SO_3^{2-} , I^- , Sn^{2+} , восстанавливающие Fe^{3+} до Fe^{2+} , и окислители: MnO_4^- , NO_2^- , Cu^{2+} , H_2O_2 , концентрированная H_2SO_4 , разрушающие роданид-ион.

Данным методом можно определить только ионы Fe^{3+} , так как ионы Fe^{2+} с роданидом не дают окрашенных соединений. Для определения общего содержания железа ионы Fe^{2+} необходимо окислить в ионы Fe^{3+} .

Чувствительность метода равна 2,5 мкг железа в 50 мл раствора при толщине слоя окрашенного раствора 5 см.

Реактивы:

- 1) 10%-ный раствор роданида аммония или роданида калия;
- 2) эталонный раствор соли железа: навеску 0,864 г (х. ч.) не выветренных железосамонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде подкисляют 5 мл серной кислоты (пл. 1,84) и доводят объем раствора водой до 1 л. Раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл;
- 3) персульфат аммония или H_2O_2 ;
- 4) кислота соляная, разбавленная водой (1 : 1).

Выполнение анализа. Перед проведением анализа строят градуировочную кривую $D = f(c)$ по эталонному раствору железа, выражающую зависимость оптической плотности окрашенного раствора от его концентрации.

В мерные колбы емкостью по 50 мл последовательно вливают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл эталонного раствора соли железа; добавляют в каждую колбу по 1 мл разбавленной (1 : 1) HCl (или HNO_3) и по 5 мл 10%-ного раствора роданида аммония (или калия). Во всех кол-

бах объем растворов доводят водой до метки и измеряют оптические плотности растворов с синим светофильтром в кюветах с толщиной слоя 1 см. Оптическую плотность каждого раствора измеряют 4—5 раз и вычисляют средние арифметические значения, которые откладывают по оси ординат при построении градуировочной кривой; по оси абсцисс откладывают концентрацию.

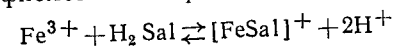
Вследствие сравнительно быстрого разрушения окраски колориметрического раствора роданида аммония следует приливать в колбу непосредственно перед измерением.

После этого колориметрируют пробу воды на фотоэлектроколориметре ФЭК-М. Для этого берут 25 мл пробы воды и переносят в колбу емкостью 50 мл. Приливают 1 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты и вносят 2—3 кристалла персульфата аммония или 1 мл 3%-ной перекиси водорода для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} . Раствор нагревают до кипения на водяной бане, выдерживают 10 мин и охлаждают. Затем в колбу добавляют 5 мл 10%-ного раствора роданида аммония, при этом исследуемая проба воды окрашивается в красный цвет. Полученный раствор колориметрируют.

Получив среднеарифметическое значение оптической плотности из 4—5 измерений, находят это значение на ординате графика, проводят из этой точки горизонтальную линию до пересечения с градуировочной кривой и опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Точка пересечения дает значение искомой концентрации железа в пробе воды.

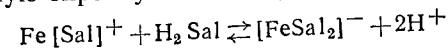
Примечание. Градуировочную кривую следует время от времени проверять.

Определение железа салициловокислым методом. Метод основан на реакции образования окрашенных внутрикомплексных соединений при взаимодействии ионов железа с салициловой или сульфосалициловой кислотами. Поскольку возможно образование трех комплексных ионов, имеющих различную окраску, реакцию следует проводить в строго определенных условиях. В слабокислом растворе при pH 2—4 в реакцию вступает одна молекула салициловой кислоты и образуется комплекс фиолетовой окраски:

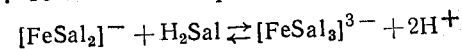


Sal — сокращенное обозначение остатка салициловой кислоты или сульфосалициловой кислоты.

В более кислой среде при pH < 2 реакция смещается влево и вследствие разрушения комплекса $[\text{FeSal}]^+$ уменьшается интенсивность окраски раствора. При уменьшении кислотности раствора (pH > 4) в реакцию вступает вторая молекула салициловой кислоты, и раствор приобретает красную окраску за счет образования комплекса $[\text{FeSal}_2]^-$:



Комплекс $[\text{FeSal}_2]^-$ устойчив при pH 4 ÷ 8 и имеет более интенсивную окраску, поэтому удобен для колориметрирования. В щелочной среде при pH 8 ÷ 10 возникает третий комплекс желтого цвета:



Подобные комплексы дает и сульфосалициловая кислота: $[\text{FeSal}]^+$ — красного цвета при $\text{pH } 1,8 \div 2,5$; $[\text{FeSal}_2]^-$ — бурого цвета при $\text{pH } 4 \div 8$; $[\text{FeSal}_3]^{3-}$ — желтого цвета при $\text{pH } 8 \div 11,5$. Поскольку салициловая кислота имеет небольшую растворимость в воде (0,18 г в 100 мл воды), для колориметрирования удобнее применять хорошо растворимую сульфосалициловую кислоту. Окраска исследуемого раствора при прибавлении реактива возникает не сразу, поэтому колориметрировать надо через 10 мин. Эталонный раствор железа готовят так же, как и при определении роданидным методом.

Данный метод дает возможность определять содержание ионов Fe^{3+} в присутствии Fe^{2+} или тех и других ионов вместе. Ионы Fe^{3+} образуют комплексы в кислой и щелочной средах, а ионы Fe^{2+} — только в слабощелочной. Концентрация железа в испытуемой воде не должна превышать 2 мг/л, иначе окраска будет слишком темной, что затруднит определение. При концентрации меньше 0,05 мг/л окраска слишком слаба. Оптимальная концентрация железа для данного метода 0,2—0,3 мг/л.

Реактивы:

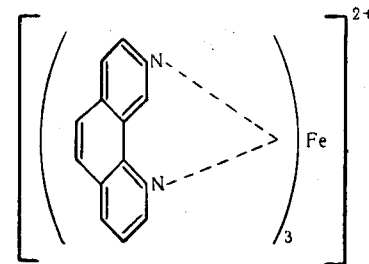
- 1) эталонный раствор соли железа (см. роданидный метод);
- 2) 10%-ный раствор сульфосалициловой кислоты (или насыщенный раствор салициловой кислоты);
- 3) 25%-ный раствор аммиака;
- 4) соляная кислота, разбавленная (1 : 1).

Выполнение определения. В колбу емкостью 50 мл помещают 25 мл пробы воды, приливают 15 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 5 мл 25%-ного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Чтобы определить общее содержание железа (двух- и трехвалентного) аммиаком создают щелочную среду. Затем приготавливают эталонный раствор. В колбу наливают 25 мл дистиллированной воды и те же реактивы в указанных количествах. Из бюретки приливают замеренное количество стандартного раствора соли железа. Для получения более точного результата рекомендуется добавить такое количество стандартного раствора, чтобы эталонный раствор по интенсивности окраски приближался к испытуемому. Через 10 мин после приготовления растворов приступают к колориметрированию на фотоэлектроколориметре ФЭК-М. Для определения содержания ионов Fe^{3+} в обе колбы вместо раствора аммиака приливают по 1 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Расчет ведут по формуле

$$c_1 = \frac{c_2 D_1}{D_2},$$

где c_1 — концентрация железа в пробе воды; c_2 — концентрация железа в эталонном растворе; D_1 и D_2 — соответственно оптические плотности испытуемого и эталонного растворов.

Определение железа (2) с о-фенантролином. Определение железа при помощи о-фенантролина основано на образовании оранжево-красного комплексного иона при взаимодействии иона Fe^{2+} с тремя молекулами



Соединение образуется в широком диапазоне $\text{pH } 2,0 \div 9,0$. Растворы этого соединения отличаются большой устойчивостью. При определении железа (III) его нужно предварительно восстановить до двухвалентного гидроксиламином или гидразином.

Приготавливают исследуемый и стандартный окрашенные растворы с о-фенантролином и измеряют их оптические плотности по отношению к нулевому раствору на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром. В качестве нулевого раствора берется раствор, содержащий все реактивы, кроме соединений железа.

Реактивы:

- 1) солянокислый гидроксилламин, 10%-ный раствор;
- 2) 0,2 М раствор ацетата натрия;
- 3) о-фенантролин, 0,5%-ный водный раствор моногидрата (растворяют в воде при нагревании);
- 4) стандартный раствор соли двухвалентного железа, содержащий 0,1 мг/мл железа: навеску 0,8650 г х. ч., невяветренных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ растворяют в мерной колбе емкостью 1 л, подкислив 5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), и доводят объем водой до метки.

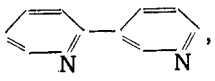
Выполнение анализа. В мерную колбу емкостью 25 мл помещают 20 мл раствора, содержащего от 0,05 до 1,00 мг железа, добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксилламина.

В другой колбе при помощи универсальной индикаторной бумаги определяют объем ацетата натрия, необходимый для того, чтобы довести величину pH до 4—6 в 20 мл исследуемого раствора. Найденный объем ацетата натрия добавляют к анализируемому раствору, прибавляют 1 мл 0,5%-ного о-фенантролина и доводят объем водой до 25 мл. Через 10 мин раствор колориметрируют на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром в кювете толщиной слоя 5 см. Одновременно в мерных колбах объемом 25 мл аналогично готовят два стандартных раствора так, чтобы оптическая плотность одного из них была немного меньше, а другого несколько больше оптической плотности исследуемого раствора.

Содержание железа определяют методом сравнения по следующим формулам:

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{D_x}{D_{\text{ст}}} \quad \text{или} \quad c_x = C_1 + \frac{c_2 - c_1}{D_2 - D_1} (D_x - D_1),$$

где c_1 и c_2 — концентрации стандартных растворов железа; D_1 и D_2 — оптические плотности этих растворов (причем $c_1 < c_x < c_2$ и $D_1 < D_x < D_2$).

Примечание. Для колориметрического определения железа (II) можно применять 2,2'-дипиридил , который с солями Fe^{2+} образует комплексный ион $Fe(C_{10}H_8N_2)_3^{2+}$, окрашенный в красный цвет.

Определение сухого остатка в воде. Общее содержание растворенных в воде минеральных и органических веществ, нелетучих при $110-120^\circ$, характеризуется величиной сухого остатка. Показатель сухого остатка выражается количеством миллиграммов сухого вещества, содержащегося в 1 л воды, и составляет для большинства речных вод $100-600$ мг/л. Сухой остаток вод Черного моря $17\ 700$ мг/л. Термин «сухой остаток» не идентичен понятию «плотный остаток». Плотный остаток — остаток после выпаривания нефильтрованной воды, высушенный при 120° до постоянной массы (мг/л). Сухой остаток получают, выпаривая отфильтрованную пробу воды и высушенную до постоянной массы при $110-120^\circ$. При определении сухого остатка некоторые растворенные в воде вещества претерпевают изменения. Бикарбонаты кальция и магния превращаются в карбонаты, хлористый магний гидролизует, в результате чего образуется хлористый водород, а некоторые органические вещества окисляются. Поскольку мелкие коллоидные частицы проходят сквозь фильтр, а сульфаты магния и кальция удерживают кристаллизационную воду, по величине сухого остатка можно только приблизительно судить о количестве растворенных в воде веществ.

Выполнение анализа. Чтобы получить осадок около 100 мг, в мерную колбу емкостью $250-1000$ мл наливают анализируемую профильтрованную воду. Часть пробы помещают во взвешенную кварцевую или тонкостенную никелевую чашечку и устанавливают на кипящую водяную баню. Под чашечку подкладывают несколько слоев фильтровальной бумаги, чтобы дно чашечки не загрязнялось осадками от брызг кипящей воды. По мере выпаривания в чашечку доливают отмеренную воду. После выпаривания всего количества воды чашечку с осадком высушивают в течение $2-3$ ч в сушильном шкафу при $110-120^\circ$ до постоянной массы.

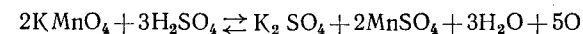
Количество сухого остатка x (мг/л) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(G_2 - G_1) 1000 \cdot 1000}{v}, \quad (I, 8)$$

где G_2 — масса чашки с сухим остатком, г; G_1 — масса чашки, г; v — объем анализируемой воды, мл.

Определение окисляемости воды. Анализ на окисляемость воды проводят для определения содержания в воде органических и легко окисляющихся неорганических веществ, способных реагировать с окислителями.

Метод основан на обработке воды перманганатом калия в кислой среде



Выделяющийся кислород окисляет органические и неорганические вещества. Количество кислорода, израсходованное на окисление, определяют, восстанавливая избыток перманганата калия щавелевой кислотой:



Окисляемость выражают в миллиграммах израсходованного кислорода на 1 л испытуемой воды.

Реактивы:

- 1) серная кислота, 25%-ный раствор;
- 2) 0,01 н. раствор перманганата калия;
- 3) 0,01 н. раствор щавелевой кислоты.

Выполнение определения. В коническую колбу пипеткой наливают от 5 до 100 мл исследуемой воды, в зависимости от концентрации растворенных в ней окисляющихся веществ. Если испытуемой воды будет менее 100 мл, то добавляют дистиллированную воду до общего объема 100 мл. Затем вносят 5 мл 25%-ного раствора серной кислоты и, нагрев раствор на плитке до кипения, прибавляют 10 мл 0,01 н. раствора перманганата калия. Раствор кипятят 10 мин с момента появления первого пузырька пара. После кипячения жидкость должна иметь красную окраску, что гарантирует необходимый избыток окислителя. В случае исчезновения окраски следует повторить определение, взяв для анализа меньшее количество воды. К горячей жидкости приливают из бюретки 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты; при этом раствор обесцвечивается. Избыток щавелевой кислоты оттитровывают 0,01 н. раствором $KMnO_4$.

Литература

Алексин О. А. Химический анализ вод суши. Л., Гидрометеиздат 1954.

Резников А. А., Муликовская Е. П. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1954.

Современные методы анализа природных вод, сб. статей. Изд-во АН СССР. 1962.

ГЛАВА II ГАЗЫ

§ 11. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГАЗАХ

Анализ газовых смесей и количественное определение содержания отдельных газообразных веществ имеют большое практическое значение во многих отраслях промышленности. Газовый анализ широко применяют при контроле и регулировании производственных процессов, связанных с переработкой, выделением или поглощением газов. Его используют для технологического контроля процессов горения, металлургических производств, почти всех процессов химической, газовой и нефтяной промышленности. Разведка нефтяных месторождений методом газовой съемки связана с анализом газов. Самостоятельным разделом газового анализа является анализ воздуха промышленных предприятий на содержание вредных для здоровья и взрывоопасных примесей.

Методы анализа газов разнообразны и основаны на химических или физических свойствах газов. Так, например, термохимический метод газового анализа основан на измерении теплового эффекта химической реакции, вискозиметрический — на измерении вязкости газов, денсиметрический — на измерении плотности газов, и т. п. Для количественного анализа газовых смесей наиболее часто применяют газообъемный (волюмометрический) метод, основанный на измерении сокращения объема пробы газа при поглощении отдельных составных частей жидкими или твердыми поглотителями.

Волюмометрические методы газового анализа применимы при сравнительно высоких концентрациях газов в смеси. Для определения малых концентраций объем исследуемой пробы газа увеличивают и пропускают через соответствующий поглотительный раствор. В зависимости от протекающей реакции определяют остаток реактива (поглотительного раствора), интенсивность окрашивания и др. Титрованием избытка поглотительного раствора можно также определить весьма малые концентрации. На этом принципе в СССР разработаны приборы: титрометрические газоанализаторы, чувствительность которых составляет $5 \cdot 10^{-5} \%$.

Для анализа многокомпонентных газовых смесей, не поддающихся химическому разделению, например смесей углеводородов или благородных (инертных) газов, применяют конденсационные, а также сорбционные методы. Конденсационные методы основаны на конденсации

анализируемой газовой смеси при низких температурах, например при температуре жидкого воздуха; смесь затем подвергают разгонке.

В последнее время широко применяется хроматографический метод анализа, основанный на адсорбции веществ каким-либо сорбентом (смеси углеводородов, благородных газов и др.) и их последующей фракционированной десорбции. В процессе десорбции вытесняются более легкие, а затем более тяжелые компоненты, концентрация которых может быть определена, например, по теплопроводности.

Весьма точные результаты дает интерферометрический метод анализа газов, основанный на различии коэффициентов преломления газов.

§ 12. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ГАЗЫ

Промышленные газы делят на четыре группы.

Горючие газовые смеси. К этой группе газов относят природный газ, газы коксования после улавливания химических продуктов (бензол, аммиак и др.); генераторные газы, образующиеся при неполном окислении углей кислородом воздуха; колошниковый газ — отходный газ доменного процесса. Некоторые из этих газов (водяной газ) используют и как химическое сырье.

Газы, применяемые как химическое сырье. В качестве сырья в химической промышленности используют различные газы и их смеси. Этилен применяют в производстве полиэтилена, газ колчеданных печей, содержащий 6—9% SO_2 , кислород, азот — в производстве серной кислоты, азото-водородную смесь — в синтезе аммиака и др.

Отбросные газы. Отбросными газами являются дымовые газы различных промышленных топков и печей и отработанные газы многих химических и других производств. Дымовые газы — это продукты сгорания топлива; они содержат азот, кислород, двуокись углерода, пары воды и другие газы. К отработанным газам относятся газы, выбрасываемые в атмосферу в конце технологического процесса в производстве серной и азотной кислот; газы содового производства и др.

Воздух производственных помещений. Воздух промышленных помещений, выбрасываемый вытяжной вентиляцией в атмосферу, содержит примеси газов или паров, применяемых или образующихся в данном производстве.

Измерение расхода газа. Для анализа относительно больших концентраций газа достаточно взять небольшой объем газовой смеси, измеряемый газовой бюреткой. При малых концентрациях определяемого газового компонента через поглотительные сосуды пропускают значительные количества анализируемого газа. Для измерения больших объемов газа пользуются газовыми часами, реометрами и ротаметрами. Газовые часы дают более точные результаты.

Отбор пробы газа для анализа при помощи газовой пипетки. Извлечение пробы газа из пипетки проводится следующим образом (рис. 40). Из соединительной

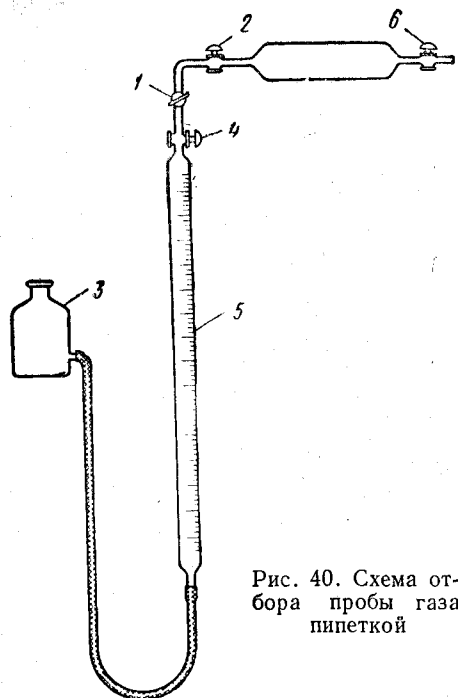


Рис. 40. Схема отбора пробы газа пипеткой

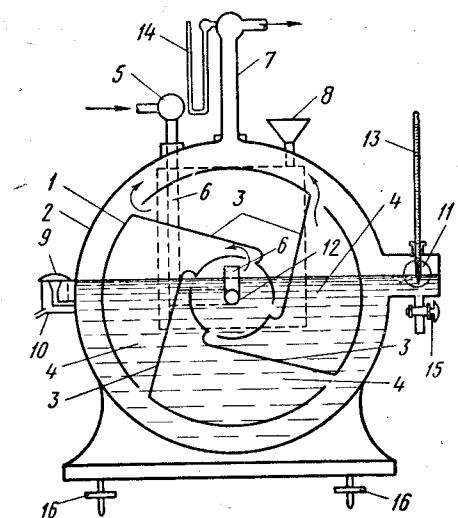


Рис. 41. Схема устройства газовых часов:

1 — барабан; 2 — кожух; 3 — перегородки; 4 — камеры; 5, 7 — штуцера; 6 — трубка; 8, 9 — воронки; 10 — желобок; 11 — смотровое окно; 12 — цилиндрическая камера; 13 — термометр; 14 — манометр; 15 — кран; 16 — установочные винты

трубки откачивают воздух, подключая насос к трехходовому крану 1. Открыв кран 2 газовой пипетки, опускают уравнительный сосуд 3, открывают кран 4 и при этом газ поступает в газовую бюретку 5. Другой конец пипетки соединяют, открыв кран 6, с солевым раствором.

Газовые часы. Часы представляют собой непрерывно работающий прибор для измерения больших объемов газа. Действие газовых часов с водяным затвором заключается в непрерывном отмеривании одинаковых объемов газа. Расход газа указывается стрелкой на циферблате и счетчиком. Конструкция часов показана на рис. 41. Внутри цилиндрического герметического кожуха 2 вращается барабан 1, разделенный перегородками 3 на четыре равные камеры 4. Каждая камера имеет два отверстия, через которые она сообщается с цилиндрической камерой 12 и с полостью между кожухом и барабаном.

Перед пуском часов, установленных горизонтально по уровню, в воронку 8 заливают воду до тех пор, пока она не начнет выливаться через воронку 9 и желобок 10. Газ поступает в часы через штуцер 5 и по трубке 6 попадает в камеру 12, а затем в ту из камер барабана, внутреннее отверстие которой в это время находится над водой. Под давлением газа на стенку камеры барабан вращается по часовой стрелке. Когда заполненная газом камера погружается в воду, вода вытесняет газ, поступающий в

пространство между кожухом и барабаном, а затем в штуцер 7. Термометр 13 и манометр 14 показывают температуру воды и давление газа в часах. Погрешность измерений газовыми часами около 5%.

Количество газа, пропущенного через часы, указывается стрелкой на циферблате. Стрелки соединены при помощи системы зубчатых колес с вращающимся валом барабана. Большинство газовых часов имеют четыре циферблата: на большом циферблате стрелка показывает литры и десятые доли литра, на малых циферблатах — десятки сотни и тысячи литров. Количество газа определяют по разности показаний часов в начале и конце опыта и приводят к нормальным условиям.

Реометр. Применяется для измерения скорости газового потока. Реометры изготовляют различных конструкций. Обычно это трубка, диаметр которой на небольшом участке уменьшен до капилляра. При пропускании газа через такую трубку на концах ее создается разность давлений. Эта разность давлений отмечает манометр, одно колено которого включено в систему до капилляра, а другое — после капилляра (рис. 42). С увеличением скорости пропускания газа возрастает разность уровней жидкости в манометрической трубке.

Капиллярные реометры имеют съемные капилляры. Это позволяет измерять в зависимости от диаметра установленного капилляра газовый поток от 0,1 мл/мин до 100 л/мин. Реометр калибруют для каждого газа измерением объема газа, проходящего в единицу времени.

Ротаметр. Представляет собой трубку (рис. 43), сужающуюся книзу и тщательно отшлифованную внутри. Газ поступает в ротаметр снизу и выходит в верхней его части. В зависимости от скорости газового потока поплавков, находящийся внутри трубки ротаметра, поднимается на определенную высоту, показывая расход газа.

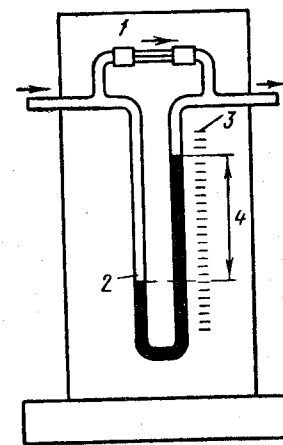


Рис. 42. Реометр:
1 — капилляр; 2 — манометр;
3 — градуировочная шкала;
4 — разность давлений

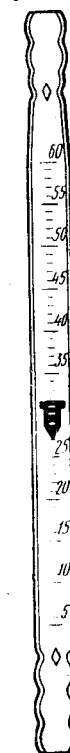


Рис. 43. Ротаметр

§ 13. РАСЧЕТЫ В ГАЗОВОМ АНАЛИЗЕ

Конечный результат газового анализа выражают обычно в объемных процентах. Поскольку объем газа зависит от температуры и давления, то измеренный объем газа необходимо привести к нормальным условиям, т. е. вычислить объем сухого газа при 0° С и давлении 101,3 кн/м² (760 мм рт. ст.).

Объем газа приводят к нормальным условиям по уравнению Менделеева—Клапейрона с учетом (если газ собран над водой) поправки на упругость водяного пара (согласно закону Дальтона):

$$v_0 = \frac{v 273 (p_1 - p_2)}{(273 + t) 760}, \quad (\text{II.1})$$

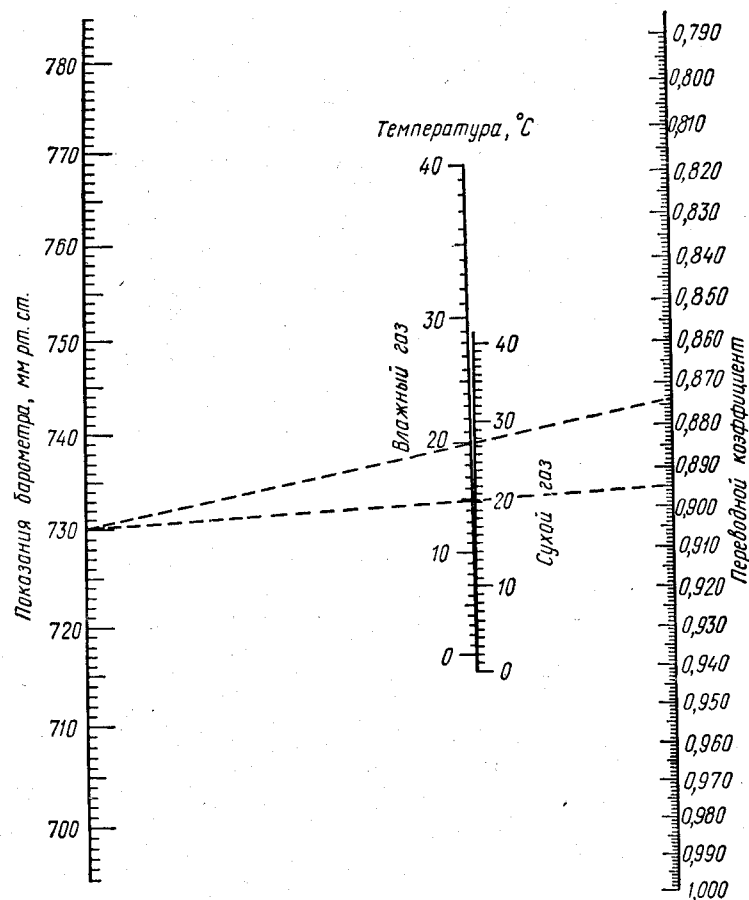


Рис. 44. Номограмма для приведения объемов газа к нормальным условиям

где v_0 — объем газа при нормальных условиях; v — измеренный объем газа; p_1 — барометрическое давление, мм рт. ст.; p_2 — упругость водяного пара при $t^\circ \text{C}$, мм рт. ст.

Уравнение можно упростить:

$$\frac{273 (p_1 - p_2)}{(273 + t) 760} = f, \quad (\text{II.2})$$

$$v_0 = f v.$$

Пользуясь номограммой (рис. 44), можно быстро найти значение фактора f . При помощи линейки соединяют точки, соответствующие данному давлению и температуре; точка пересечения их со шкалой, находящейся справа, показывает значение искомого переводного коэффициента.

Пример. Найти по номограмме значение f для сухого и влажного газа при давлении 730 мм рт. ст. и 20° .

Для сухого газа $f = 0,8949$; а для влажного газа $f = 0,8735$.

В непосредственно сделанные отсчеты по ртутному барометру необходимо вводить поправки, учитывающие изменение плотности ртути от температуры, капиллярную депрессию и др.

§ 14. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗОВ

Поглотители. В основе абсорбционного метода газового анализа лежит избирательное поглощение того или иного компонента газовой смеси жидким или реже твердым реактивом — поглотителем. В результате химического взаимодействия между данным газообразным компонентом смеси и поглотителем образуется новое вещество. Если в газовой смеси надо определить несколько компонентов, то их удаляют последовательно (так, чтобы ни один из поглотителей не мешал действию другого) и после каждого поглощения измеряют объем газа. Разность между начальным и конечным объемами соответствует количеству абсорбированного газа. Для каждой составной части газовой смеси применяют специфический поглотитель, химически взаимодействующий только с данным газом.

Жидкие поглотители двуокиси углерода CO_2 . Двуокись углерода легко поглощается 20—30%-ными растворами едких щелочей (KOH или NaOH):



Поскольку карбонат натрия мало растворим в концентрированных растворах едкого натра и забивает отверстия кранов и капилляров, желательно применять растворы едкого кали. Надо иметь в виду, что присутствующие в газовой смеси Cl_2 , SO_2 , HCl , H_2S тоже будут поглощаться едкими щелочами.

Газ, содержащий до 1% двуокиси углерода, пропускают через титрованный раствор гидроокиси бария и по количеству образовавшегося карбоната бария рассчитывают содержание CO_2 в смеси.

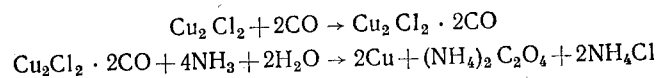
Твердые поглотители двуокиси углерода CO_2 . В качестве твердых поглотителей CO_2 применяют натронную известь и натронный асбест (аскарит). Натронная известь представляет собой смесь 1 вес. ч. NaOH и 2 вес. ч. CaO. Готовят ее смешением раствора едкого натра с окисью кальция. Смесь выпаривают и прокаливают. Охлажденный продукт измельчают. При наполнении поглотительных сосудов натронную известь нельзя набивать плотно, так

как при взаимодействии с двуокисью углерода выделяется вода и поглотитель набухает.

Для приготовления аскарита к 0,5 л 50%-ного раствора NaOH добавляют 1 кг порошкообразного NaOH и при размешивании добавляют асбест до получения густой массы. Полученную массу в течение 4 ч выдерживают при 150—180°. Охлажденную массу разбивают на куски и хранят в плотно закрытых банках.

Поглотители окиси углерода. Для поглощения окиси углерода применяют аммиачный раствор хлорида меди Cu_2Cl_2 ; взвесь иодноватого ангидрида в дымящей H_2SO_4 ; взвесь Cu_2SO_4 с β -нафтолом в серной кислоте и гопкалит.

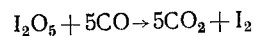
В газовом анализе из поглотителей наиболее распространен аммиачный раствор Cu_2Cl_2 , который адсорбирует окись углерода с образованием комплексного соединения:



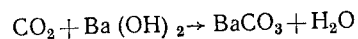
Поглотитель готовят растворением 250 г NH_4Cl в 750 мл воды и прибавлением к этому раствору 200 г технической соли Cu_2Cl_2 . Однохлористая медь легко окисляется кислородом воздуха. В склянку с медно-аммиачным раствором помещают металлическую медь в виде спирали или стружек. В присутствии металлической меди ион Cu^{2+} восстанавливается в ион Cu^+ . В герметически закрытой склянке раствор сохраняется продолжительное время. Обычно его хранят под слоем вазелинового масла 2—3 см. Перед анализом к раствору добавляют третью часть объема концентрированного аммиака (пл. 0,910).

Аммиачные растворы Cu_2Cl_2 поглощают также ацетилен, этилен и другие тяжелые углеводороды, кислород и двуокись углерода. Поэтому перед определением окиси углерода указанные газы должны быть удалены. При содержании сотых долей процента CO газ пропускают через сосуд, содержащий 5%-ный раствор хлорида палладия PdCl_2 : $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Pd} + 2\text{HCl}$

Содержание окиси углерода можно определить окислением его иодноватым ангидридом:



Содержание окиси углерода рассчитывают в данном случае по результатам титрования выделившегося иода или поглощения двуокиси углерода в пипетке титрованным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

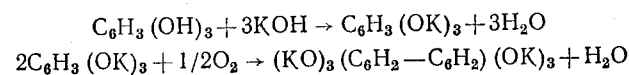


Поглотитель для CO готовят в виде взвеси иодноватого ангидрида в H_2SO_4 . Навеску 25 г тонко измельченного иодноватого ангидрида тщательно растирают с 100—150 г 10%-ной H_2SO_4 , которую прибавляют 3—4 раза, пока не получится кашица. Затем приливают еще 120 г 10%-ной H_2SO_4 и взбалтывают в течение нескольких часов.

В ряде случаев применяют гопкалит для непрерывного и автоматического анализа воздушной среды на содержание CO. Гопкалит

представляет собой смесь активных окислов металлов, которые вызывают окисление CO в CO_2 кислородом воздуха при низких температурах. Полученная двуокись углерода поглощается титрованным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Содержание окиси углерода рассчитывается по обратному титрованию неизрасходованной щелочи. Гопкалит имеет состав: 60 вес. ч. активной MnO_2 и 40 вес. ч. CuO .

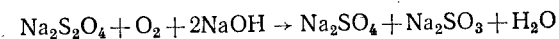
Жидкие поглотители кислорода. Наиболее распространенным поглотителем кислорода является щелочной раствор пирогаллола — 1, 2, 3-триоксибензола $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$. Поглотитель готовят растворением 28 г пирогаллола в 50 мл горячей воды. После охлаждения прибавляют 130 мл 33%-ного раствора едкого кали. Продуктом поглощения щелочным раствором пирогаллола является гексаоксифенолят калия $(\text{KO})_3(\text{C}_6\text{H}_2 - \text{C}_6\text{H}_2)(\text{OK})_3$:



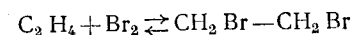
Рекомендуется также щелочной раствор пирогаллола А (триацетат триоксибензола).

В колбе емкостью 250 мл, снабженной обратным воздушным холодильником, растворяют при помешивании 24 г пирогаллола А в 160 мл 21%-ного раствора едкого кали. При растворении колба нагревается до 50°. После охлаждения колба закрывается корковой или полиэтиленовой пробкой. Определение необходимо проводить при температуре не ниже 15°, иначе реакция протекает очень медленно.

Пирогаллол нельзя применять для анализа чистого кислорода, так как при этом выделяется окись углерода. Для поглощения кислорода применяют раствор гидросульфита натрия. Для этого 50 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ растворяют в 250 мл воды и добавляют 40 мл раствора щелочи (500 г KOH в 700 мл воды); 1 объем раствора поглощает 7 объемов кислорода:



Поглотители для тяжелых углеводородов. Тяжелыми углеводородами в газовом анализе принято называть непредельные углеводороды жирного ряда и углеводороды ряда этилена, ацетилена, бензола и его производных. Наиболее часто в газовом лабораторном анализе для поглощения непредельных углеводородов применяют 20%-ный водный раствор KBr, насыщенный бромом:



Вследствие высокой упругости паров бром в значительной степени улетучивается. Поэтому оставшиеся в газе пары брома поглощают раствором KOH. Рекомендуются следующие составы растворов. Для анализа газа, содержащего небольшое количество непредельных углеводородов, на 100 мл 20%-ного раствора KBr добавляют 1 мл жидкого Br_2 (пл. 3,12 при 20°); при большом количестве непредельных углеводородов на 100 мл 20%-ного раствора KBr — 1,5 мл жидкого Br_2 .

В качестве поглотителя также хотя и реже применяется дымящая серная кислота. При поглощении этилена образуется этиленсерная

кислота $C_2H_6S_2O_8$, ацетилен — ацетиленсерная $C_2H_4SO_4$, бензола — бензолсульфокислота $C_6H_5 \cdot SO_3H$.

Катализаторы. Когда для определяемого газа нельзя подобрать необходимый поглотитель, его приходится удалять из анализируемой смеси каким-либо другим способом. Например, горючие газы сжигают. При этом образуются CO_2 и H_2O . По уменьшению объема газа вследствие конденсации паров воды и по содержанию двуокиси углерода рассчитывают содержание определяемых компонентов. Способ сжигания газов применяют в основном для определения водорода, метана и его гомологов.

Применение катализаторов значительно понижает температуру сгорания газов, создает более благоприятные условия для их разделения и ускоряет процесс. Наиболее распространенными катализаторами являются платина и палладий. Их применяют в виде проволоки, капилляров или же наносят на носитель. От воздействия следов аммиака активность платинового катализатора со временем падает. Активность платины восстанавливают обработкой ее концентрированной азотной кислотой.

Платиновый катализатор. Носитель (силикагель, пемза) пропитывают раствором платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 , содержащим 15% платины от массы носителя, в течение 12—14 ч. Затем раствор сливают, носитель сушат на водяной бане и, пропуская через него водород, восстанавливают платину при температуре 120—140°. Охлаждение ведут также в струе водорода.

Запирающие жидкости. В качестве запирающих жидкостей применяют воду, водные растворы солей, кислот, глицерин и ртуть. Запирающая жидкость не должна поглощать компонентов анализируемой смеси. Запирающую жидкость предварительно насыщают газом.

Рекомендуется применять насыщенные (приблизительно до 80%) растворы хлоридов натрия и магния, содержащие около 1% соляной кислоты, и 20%-ный раствор сульфата натрия, содержащий около 2% серной кислоты.

Применяют также 2—3%-ный раствор серной кислоты или смесь равных частей воды и глицерина и 1%-ной соляной кислоты. К указанным растворам прибавляют метиловый оранжевый, вследствие чего растворы имеют розовую окраску. С окрашенной жидкостью легче проводить измерения, и розовая окраска показывает, что реакция не щелочная и запирающая жидкость не будет поглощать CO_2 .

§ 15. ОБЪЕМНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Для анализа газов существуют приборы различных конструкций. Выбор прибора зависит от свойств определяемого компонента.

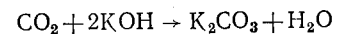
Объемные газоанализаторы предназначены для определения содержания одного из компонентов газовой смеси посредством его удаления и определения изменения известного объема пробы газа при постоянном давлении. Объемные газоанализаторы работают циклически. При работе ручного или автоматического объемного газоанализа-

тора последовательно осуществляются следующие операции: отбор и отмеривание пробы обычно при атмосферном давлении, удаление из пробы поглощением или сжиганием определяемого компонента, измерение объема оставшейся пробы, удаление из прибора проанализированной пробы.

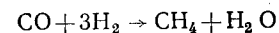
По способу удаления определяемого компонента из газовой смеси газоанализаторы подразделяют на три вида:

1) поглотительные (адсорбционные), в которых определяемый компонент удаляется из газовой смеси избирательным поглощением его жидким или твердым реагентом.

Например, содержание двуокиси углерода определяется поглощением ее водным раствором КОН:



2) для сжигания, в которых определяемый компонент удаляется из газовой смеси в результате реакции горения; к ним относят также и те виды газоанализаторов, в которых определяемый компонент удаляется из смеси в результате иной химической реакции, например, при определении окиси углерода:



3) комбинированные, в которых сочетаются операции сжигания и поглощения.

Объемный анализ имеет свои достоинства. Он позволяет определять большое количество различных газов, проводить многокомпонентный анализ и прост в эксплуатации. К недостаткам же этого метода надо отнести сравнительно невысокую точность анализа (не выше 0,1—0,2 абс. %), длительность анализа (до 1 ÷ 1,5 ч для лабораторных приборов), а также необходимость частой проверки и замены реагентов.

Газоанализатор ГХ-3 (Орса). Действие прибора (рис. 45) основано на принципе абсорбции. Пробу газа при всех закрытых кранах, кроме крайнего левого (впускного), забирают и отмеривают в бюретке 1, например, в количестве 100 мл опусканием склянки с запирающей жидкостью 3 (водным раствором NaCl или др.). Затем при закрытом впускном кране и одном открытом кране распределительной гребенки 4, соответствующем определенному поглотительному сосуду, проба газа переводится (подъемом склянки) в поглотительный сосуд. Соответствующий компонент газовой смеси избирательно поглощается сорбентом, с которым он соприкасается в сосуде. После этого проба газа вновь переводится в бюретку, давление в ней уравнивается с атмосферным, кран гребенки закрывается и по шкале бюретки отсчитывается уменьшение объема пробы.

Газовая бюретка 1 в верхней части расширена; емкость расширения 50 мл. Для предохранения бюретки от колебания температуры во время опыта ее помещают в водяную рубашку 2. Чтобы уменьшить растворимость газа в запирающей жидкости, ее насыщают анализируе-

мым газом. Для этого анализируемый газ несколько раз перед началом анализа набирают в бюретку и удаляют из прибора.

Подготовка прибора. Поглотительные растворы в количестве до 200 мл наливают через отростки 11. В уравнительную склянку наливают запирающую жидкость, а в рубашку бюретки — воду. Первый (считая от бюретки) поглотительный сосуд заполняют раствором щелочи, второй — раствором пирогаллола, третий — аммиачномедным раствором.

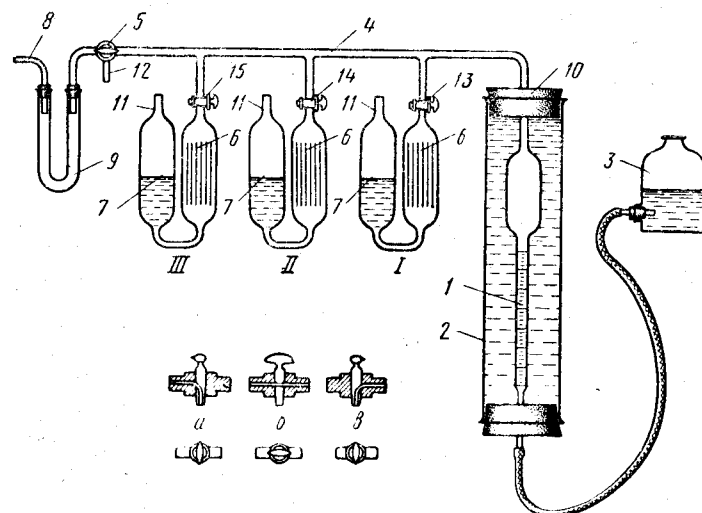


Рис. 45. Схема газоанализатора ГХ-3:

1, II, III — поглотительные сосуды; 1 — бюретка; 2 — водяная рубашка; 3 — уравнивательная склянка; 4 — гребенка; 5 — трехходовой кран (а, б, в — положения крана); 6, 7 — баллоны; 8 — трубка; 9 — трубка с фильтрующим материалом; 10 — пробка; 11 — отросток баллона; 12 — отводная трубка; 13, 14, 15 — краны

Перед началом работы необходимо проверить герметичность соединений частей прибора и плотность кранов. Для этого входной кран открывают и, поднимая уравнительную склянку, заполняют бюретку запирающей жидкостью до метки в верхней части бюретки. После этого закрывают входной кран и опускают уравнительную склянку. Если уровни жидкостей в поглотительных сосудах и бюретке вначале немного опустятся, а затем останутся постоянными, то это указывает на герметичность прибора. В случае негерметичности крана его надо почистить и смазать вазелином или заменить.

Выполнение определения. Перед анализом уровни жидкостей в поглотительных сосудах должны быть доведены до меток, находящихся на капиллярах под кранами. Для этого поглотительная пипетка, в которой должен быть поднят уровень раствора, поворотом крана соединяется с измерительной бюреткой при закрытых других кранах. Опусканием уравнительной склянки в бюретке создается раз-

режение, в результате чего уровень раствора в поглотительном сосуде начинает подниматься и, когда он дойдет до метки, кран закрывают. После подготовки поглотительных сосудов открывают входной кран и поднимают уравнительную склянку на такую высоту, чтобы жидкость в бюретке достигла верхней метки.

После этого прибор готов к работе. Для взятия пробы газа прибор через фильтр соединяют с источником газа. Входной кран устанавливают в такое положение, чтобы фильтр соединился с резиновой грушей, и несколькими нажимами груши фильтр продувают анализируемым газом, затем открывают входной кран и, опуская уравнительную склянку, затягивают в бюретку 100 мл исследуемого газа. Закрывают кран и совмещением уровней запирающей жидкости в уравнительной склянке и бюретке уравнивают давление газа в бюретке с атмосферным. После этого измеряют и записывают первоначальный объем v_1 .

Для упрощения расчетов желательно, чтобы $v_1 = 100$ мл. Это можно достигнуть, набрав пробу газа несколько больше 100 мл. Подъемом уравнительной склянки пробу газа сжимают настолько, чтобы жидкость установилась на делении 100. После этого на мгновение открывают, а затем закрывают входной кран.

Вначале поглощают двуокись углерода. Для подачи пробы газа в поглотительный сосуд с раствором щелочи поднимают уравнительную склянку настолько, чтобы уровень жидкости в ней несколько превышал уровень жидкости в бюретке, открывают кран поглотительного сосуда и подъемом уравнительной склянки переводят пробу газа в поглотительный сосуд. Для полноты поглощения двуокси и ускорения процесса газ несколько раз возвращают в бюретку и переводят вновь в поглотительный сосуд. После нескольких перекачиваний газ оставляют в бюретке, и приведя к атмосферному давлению, измеряют объем. Затем газ снова переводят в поглотительный сосуд, и так несколько раз до получения постоянного объема, что свидетельствует о полноте поглощения CO_2 . Разность объемов ($v_1 - v_2$) соответствует объему CO_2 . Далее в такой же последовательности поглощают кислород в сосуде с пирогаллолом (v_3) и окись углерода в сосуде с аммиачным раствором хлорида меди (I) (v_4).

Содержание компонентов в объемных процентах рассчитывают по формулам:

$$x_{\text{CO}_2}^1 = \frac{100 (v_1 - v_2)}{v_1}, \quad (\text{II}, 3)$$

$$x_{\text{O}_2}^2 = \frac{100 (v_2 - v_3)}{v_1}, \quad (\text{II}, 4)$$

$$x_{\text{CO}}^3 = \frac{100 (v_3 - v_4)}{v_1}. \quad (\text{II}, 5)$$

На рис. 46 и 47 представлены принципиальные схемы газоанализаторов ГХП-3 и ПАК-3, работа на которых аналогична работе на приборе ОРСа.

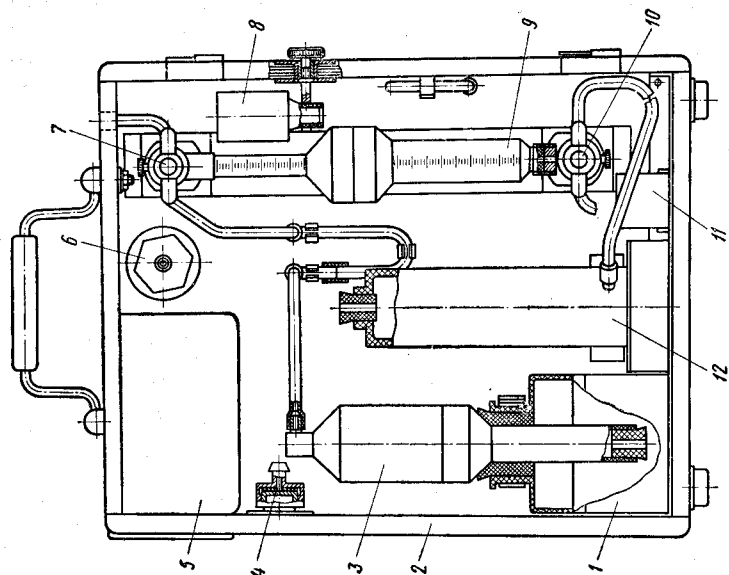


Рис. 47. Схема газоанализатора ПАК-3:

1 — компенсационный сосуд; 2 — деревянный футляр; 3 — поглотительный сосуд (пипетка); 4 — штуцер для отбора проб из малолитражных баллонов; 5 — щиток осветительной лампы; 6 — штуцер для отбора проб; 7, 10 — трехходовые краны; 8, 11 — сливные краны; 9 — измерительная бюретка; 12 — уравнивательный сосуд

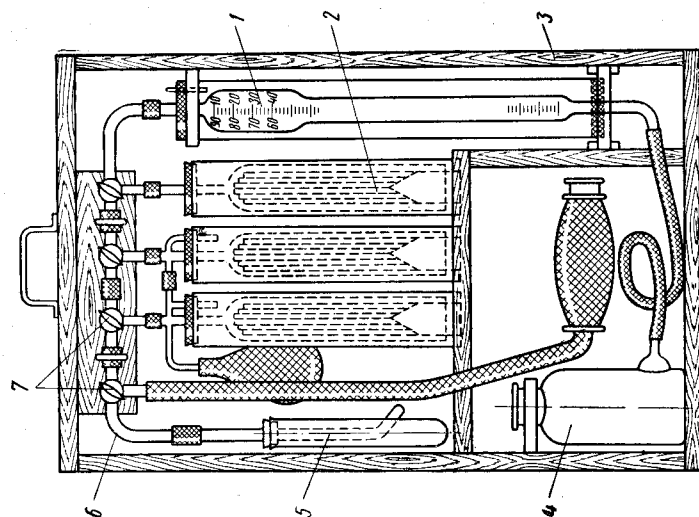


Рис. 46. Схема газоанализатора ГХП-3М:

1 — измерительная бюретка; 2 — поглотительные сосуды; 3 — деревянный футляр; 4 — уравнивательная склянка; 5 — фильтр для газа; 6 — распределительная гребенка; 7 — соединительные краны

Результаты анализа газовой смеси следует записывать в виде таблицы по образцу:

Компоненты газовой смеси	Объем газа, мл		Поглощено газа	
	до определения	после определения	мл	об. %

Газоанализатор ВТИ. Схема прибора ВТИ показана на рис. 48. Гребенка газоанализатора 8 представляет собой капиллярную трубку диаметром 0,75—0,80 мм с двенадцатью капиллярными отростками и четырьмя трехходовыми кранами 9—12. Двойная бюретка 17, левая часть которой имеет четыре баллончика емкостью до 20 мл, а правая представляет собой узкую градуированную трубку емкостью 22 мл (цена деления шкалы 0,05 мл), через кран 12 соединена с гребенкой. Нижние концы обеих бюреток соединены с крановой вилкой и через нее — с уравнительным сосудом. Бюретка помещена в водяной термостат, имеющий термометр. Гребенка соединена с сосудом для сжигания 19, петлей для сжигания на окиси меди и поглотительными сосудами 3—9. Кран бюретки 12 имеет такое устройство, что он может соединять бюретку с поглотительными сосудами, с атмосферой и с сосудом для сжигания. Трехходовые краны 10 и 11 служат для соединения гребенки с петлей для сжигания водорода на окиси меди. Кран 9 дает возможность соединять гребенку с атмосферой и поглотительными сосудами.

Поглотительные сосуды состоят из двух стеклянных частей, соединенных между собой шлифами. Сосуд для сжигания 19 состоит из двух частей — верхней и нижней, соединенных шлифами. Верхняя часть сосуда для сжигания 19 окружена водяной рубашкой для охлаждения газа после сжигания. К клеммам сосуда подается напряжение 6, 8 или 12 в. Напряжение регулируется реостатом 29.

Подготовка прибора. Проверяют градуировку бюреток. Для этого бюретку наполняют дистиллированной водой точно до нулевого деления, закрывают оба нижних крана бюретки, соединяющих ее с уравнительной склянкой. Отсоединяют уравнительную склянку, открывают кран левой части бюретки и сливают точно 20 мл воды в предварительно взвешенный стакан и вновь взвешивают. Затем спускают еще 20 мл воды и повторяют взвешивание, и т. д. Аналогично градуируют и микробюретку, спуская каждый раз по 1 мл воды. Зная массу, объем и температуру спущенной воды, определяют истинный объем воды по методике, применяемой в аналитической химии для градуировки посуды. По средним данным трех замеров составляют таблицу поправок.

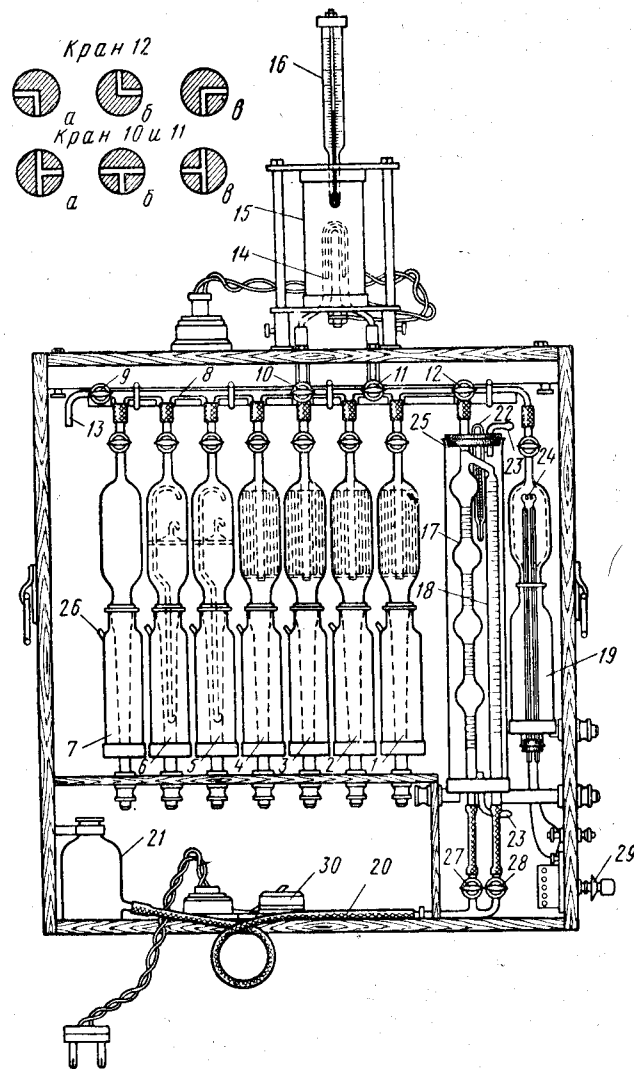


Рис. 48. Схема газоанализатора ВТИ:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 — поглотительные сосуды; 8 — гребенка; 9, 10, 11, 12 — трехходовые краны (а, б, в — положение крана); 13 — трубка для подвода газа; 14 — трубка для сжигания; 15 — электрическая печь; 16 — термометр; 17 — бюретка; 18 — микробюретка; 19 — сосуд для сжигания пробы; 20 — резиновая трубка; 21 — уравнивательная склянка; 22 — термометр; 23 — трубки для входа и выхода воды; 24 — платиновая спираль; 25 — термостат; 26 — отрезок; 27, 28 — краны; 29 — реостат; 30 — выключатель

Для зарядки поглотительных сосудов нижние сосуды снимают со шлифов и наполняют их соответствующими растворами. В сосуд 1 наливают раствор едкого кали для поглощения CO_2 , сосуд 2 наполняют бромной водой, сосуд 3, служащий для перекачивания в него газа во время сжигания водорода над окисью меди, — 10%-ным раствором серной кислоты, сосуд 4 — щелочным раствором пирогаллола или гидросульфита, сосуды 5 и 6 — аммиачным раствором хлорида меди (I) и, наконец, сосуд 7 — 10%-ным раствором серной кислоты для улавливания аммиака, образующегося при поглощении окиси углерода.

Прибор проверяют на герметичность и уровень жидкости в поглотительных сосудах доводят до метки. При закрытых кранах поглотительных сосудов в бюретку набирают некоторое количество воздуха, закрывают наружный кран, и, опуская уравнивательную склянку, создают в приборе разрежение. Если все краны прибора герметичны, запирающая жидкость немного опустится и устойчиво установится на определенном уровне. Если уровень жидкости будет опускаться, то это свидетельствует о негерметичности в местах соединений. Показателем негерметичности кранов на поглотительных сосудах является подъем уровней жидкостей в капиллярах при закрытых кранах. Для проверки герметичности прибора под давлением в бюретку набирают воздух, а уравнивательную склянку ставят на верхнюю крышку газоанализатора. Если прибор герметичен, уровень запирающей жидкости несколько поднимается и остается постоянным.

Для обеспечения герметичности прибора большое значение имеют притирка и смазка кранов. Перед смазкой пробка и втулка крана должны быть тщательно промыты растворителем и вытерты насухо. Для смазки кранов рекомендуется применять смесь, состоящую из 50 г вазелина, 10 г парафина, 30—40 г натурального каучука. Компоненты сплавляют при 100—105° на водяной бане или сушильном шкафу до образования однородной массы, которую хранят в баночке с притертой пробкой.

Выполнение определения. Пробу газа отбирают через отросток крана 9. Первые две порции пробы газа для промывки газовой коммуникации и гребенки выпускают в атмосферу через продольный выпускной канал крана 12.

В левую часть бюретки 17 набирают точно 80 мл газа, в правую — 20 мл. Затем открывают кран правой бюретки и поднимают уровень запирающей жидкости к делению, соответствующему 20 мл минус нерабочий объем гребенки (обычно он составляет в приборах ВТИ 1,5 мл). Тогда уровень жидкости должен быть на делении 18,5 мл. Закрыв нижний кран бюретки, открывают на мгновение кран 12, соединяя прибор с атмосферой, и записывают объем газа, температуру воды рубашки бюретки. Поглощение составных частей газовой смеси проводят в следующем порядке.

Двуокись углерода. Пробу газа несколько раз (3—4 раза) переводят в поглотительный сосуд 1 и обратно в бюретку. После нескольких перекачиваний пробы газа объем раствора в поглотительном сосуде

доводят до метки. Уровень жидкости в левой части бюретки устанавливают точно на 80 мл (60, 40, 20 в зависимости от измеряемого объема). Давление газа в поглотительном сосуде доводят до атмосферного совмещением уровней запирающей жидкости в уравнительном сосуде и правой бюретке.

Поглощение и измерение проводят несколько раз до получения постоянного объема.

Тяжелые углеводороды. Пробу газа переводят в поглотительный сосуд 2 с бромной водой для поглощения непредельных углеводородов. Перед измерением газ несколько раз перекачивают в сосуд 1 для поглощения паров брома щелочью. Перекачивание проводят до исчезновения бурых паров брома. После этого измеряют объем пробы газа.

Кислород. Поглощение кислорода щелочным раствором пирогаллола проводят в поглотительном сосуде 4. Методика работы аналогична поглощению CO_2 .

Оксид углерода. Оксид углерода поглощают первоначально в сосуде 5 до тех пор, пока (после 6—7 перекачиваний газа) объем газа будет уменьшаться не более чем на 0,2—0,3 мл. Окончательно оксид углерода поглощают в сосуде 6. Перед окончательным измерением объема пробу газа для удаления паров аммиака несколько раз перекачивают в сосуд 7 с 10%-ным раствором H_2SO_4 .

Водород, метан, азот. После поглощения CO_2 , H_2S , C_nH_m , O_2 и CO приступают к определению водорода и метана методом сжигания. Для сжигания берут только часть оставшейся пробы газа. Сжигание водорода и метана (и других предельных углеводородов) проводят раздельно.

Оставшийся газ из бюретки после измерения его объема переводят в сосуд 19 и приступают к сжиганию водорода над окисью меди. Процесс проводят при температуре 260—270° в стеклянной трубке (петле) 14, заполненной окисью меди. Петля обогревается съемной электропечью, рассчитанной на нагрев до 300°. Температура устанавливается ресостатом и замеряется термометром. Перед сжиганием водорода гребенку и петлю наполняют азотом, полученным до анализа поглощением кислорода из порции воздуха. Азот переводят в бюретку, а оттуда в сосуд 3 с раствором серной кислоты. Соединив петлю с гребенкой, азот через петлю переводят в бюретку, промывая таким образом петлю и часть гребенки. После этого на петлю надевают печь, предварительно нагретую до нужной температуры. Азот, заполняющий петлю, увеличивается при этом в объеме, и избыток его попадает в бюретку, откуда его выбрасывают в атмосферу. Петлю поворотами кранов 10 и 11 отключают от гребенки и набирают пробу газа.

Вначале гребенку промывают 5—10 мл газа. Набрав и измерив объем газа, приступают к сжиганию водорода. Петлю вновь соединяют с гребенкой и газ медленно переводят из бюретки через петлю в сосуд с серной кислотой и затем обратно. Перекачав несколько раз до получения постоянного объема, измеряют объем газовой пробы, температуру воды в водяной рубашке и барометрическое давление. Сняв с петли печь и дав ей остыть, приступают к сжиганию насыщенных углеводо-

родов в сосуде 19 под раскаленной платиновой спиралью 24. Перед началом сжигания распределительную гребенку промывают исследуемым остатком газа, для сжигания берут часть газа, оставшегося после сжигания водорода. Объем газа для сжигания измеряют в правой части бюретки 18 с учетом объема газа в нерабочей части пространства. В левую часть бюретки через кран 12 вводят соответствующее количество воздуха (табл. 10). Сначала в сосуд 19 для сжигания переводят воздух из левой бюретки и включают ток для накала платиновой проволоки.

Таблица 10
Количество воздуха, добавляемого при сжигании газа

Газ	Количество газа, мл	Воздух, мл
Генераторный	25—30	75—70
Коксовый	8—10	92—90
Дымовой	45—50	55—50

Когда проволока нагреется до красного каления, оставшийся газ или его смесь с воздухом начинают медленно переводить в сосуд 19 для сжигания. После двухкратного пропускания над раскаленной проволокой газ снова переводят в бюретку и измеряют объем газа.

После сжигания и измерения объема газа в оставшейся пробе определяют содержание CO_2 , образовавшейся от сжигания, поглощая CO_2 в сосуде 1. Часто одного сжигания бывает недостаточно, поэтому после поглощения CO_2 производят повторное сжигание. Обычно после повторного сжигания достигается постоянный объем. После поглощения CO_2 в пробе газа остаются только избыточный кислород и азот, содержащийся в газе и в воздухе, добавленном для сжигания. Кислород определяют, поглощая его щелочным раствором пирогаллола. Если температура воды в рубашке бюретки при анализе меняется больше чем на 0,5°, то начальный и измеряемые объемы необходимо привести к нормальным условиям по формуле

$$v_0 = v_t \frac{273}{273 + t} \quad (\text{II}, 6)$$

или номограмме (см. рис. 44).

Содержание компонентов газовой смеси, поглощаемых жидкими реагентами, рассчитывают по формулам (II,3)—(II,5). Процентное содержание водорода рассчитывают по формуле

$$x_{\text{H}_2} = \frac{\Delta v v'}{v_{\text{H}_2} v_1} 100, \quad (\text{II}, 7)$$

где Δv — уменьшение объема газа после сжигания, мл; v' — объем газа после поглощения CO_2 , мл; v_{H_2} — общий объем газа, взятый для сжигания водорода, мл; v_1 — объем газа, взятый для анализа, мл.

Содержание предельных углеводородов в миллилитрах рассчитывают по формуле

$$v_y = (v_3 - v_4) - (0,209v_{v'} - v_{изб}), \quad (II, 8)$$

где v_3 — объем смеси исследуемого газа с воздухом, добавленным для сжигания углеводородов, мл; v_4 — объем исследуемой смеси с воздухом после сжигания углеводородов и поглощения CO_2 , мл; $v_{v'}$ — объем воздуха, взятый для сжигания углеводородов, мл; $v_{изб}$ — объем избытка кислорода (определяется разностью между объемом газа после поглощения избытка кислорода и объемом v_4), мл.

Процентное содержание предельных углеводородов рассчитывают по формуле

$$x_{C_n H_{2n+2}} = \frac{v_y v' v_5}{v_2 v_1 v_{H_2}} 100, \quad (II, 9)$$

где v_5 — объем газа после сжигания водорода, мл; v_2 — объем газа, взятый для сжигания углеводородов, мл.

Процентное содержание азота вычисляют по формуле

$$x_{N_2} = \frac{(v_a - 0,79v_{v'}) v_5 v'}{v_2 v v_{H_2}} 100, \quad (II, 10)$$

где v_a — объем газа после поглощения избытка кислорода, мл.

§ 16. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЗОВ

Хроматографический метод анализа газовых смесей состоит в их сорбции твердыми или жидкими поглотителями с последующей десорбцией отдельных компонентов смеси. Метод разделения смеси газов в колонках с твердым неподвижным сорбентом с последующей десорбцией компонентов промывкой колонки малоактивным газом (газом-носителем) называется газо-адсорбционной хроматографией. Наиболее употребляемые наполнители: активированный уголь марок АГ или СКТ, силикагель марок МСК, КСМ и молекулярные сита. Наряду с газо-адсорбционной хроматографией широко применяется газо-жидкостная хроматография. Здесь в качестве неподвижной фазы применяются нелетучие жидкости: вазелин, силиконовые жидкости, сложные эфиры многоатомных спиртов и др. Метод газо-жидкостной хроматографии основан на различной растворимости индивидуальных газообразных веществ в подобранном жидком поглотителе.

Для выполнения хроматографического анализа газовой смеси можно рекомендовать учебный газо-адсорбционный хроматограф, который может быть изготовлен собственными силами в лаборатории, а также хроматографы ХЛ-3 и ХЛ-4 и «Цвет», который отличается высокой чувствительностью.

Учебный газо-адсорбционный хроматограф. На газо-адсорбционном учебном хроматографе наглядно и достаточно легко можно провести разделение газовой смеси, состоящей из водорода, окиси углерода, метана и воздуха.

Адсорбция этой смеси осуществляется на активированном угле марки АГ, а в качестве газа-носителя применяется двуокись углерода, получаемая в аппарате Киппа. Газ-носитель вытесняет из колонки компоненты анализируемой смеси в следующем порядке: водород, воздух, окись углерода и метан. В приемной газовой бюретке, наполненной раствором щелочи, двуокись углерода поглощается, что позволяет замерять объемы газов, выходящих последовательно из колонки. Зная объем каждого компонента, порядок и время его выделения,

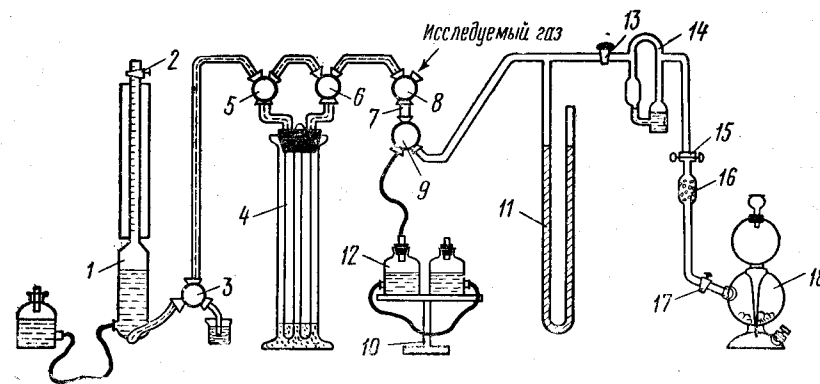


Рис. 49. Схема учебного газо-адсорбционного хроматографа:

1 — газовая бюретка; 2, 13, 17 — прямой кран; 3, 5, 6, 8, 9 — трехходовой кран; 4 — хроматографическая колонка; 7 — дозатор; 10 — подъемный столик; 11 — ртутный манометр; 12 — аспиратор с пробой анализируемого газа; 14 — реометр; 15 — винтовой зажим; 16 — очистительная труба; 18 — аппарат Киппа

строят ступенчатую хроматограмму, по которой и устанавливают количественный состав анализируемой газовой смеси в объемных процентах.

Реактивы:

- 1) едкий натр или едкое кали, 30%-ный раствор;
- 2) активированный уголь марки АГ. Уголь дробят в ступке, отсеивают на ситах с отверстиями 0,5 и 0,25 мм. Полученные гранулы отмывают дистиллированной водой от угольной пыли декантацией до тех пор, пока сливная вода не станет прозрачной, а затем сушат при 140—150° до постоянной массы;
- 3) соляная кислота, разбавленная водой 1 : 1;
- 4) мрамор мелкокусковой. Мрамор (для удаления из него воздуха) перед загрузкой в аппарат Киппа помещают на 3 ч в кипящую дистиллированную воду;
- 5) ангидрон (перхлорат магния), гранулированный;
- 6) двууглекислый натрий, кусковой.

Для сборки хроматографа (рис. 49) необходимо следующее оборудование.

1. Газовая бюретка 1. Верхняя часть бюретки — узкая трубка емкостью 3—5 мл, с краном 2 и ценой деления 0,02—0,05 мл вставлена в водяную рубашку; нижняя расширенная часть бюретки соединена с напорной склянкой, в которую налит раствор щелочи. Во избежание попадания щелочи в систему отводная трубка крана 3 помещается в ртутный затвор.

2. Хроматографическая колонка 4 W-образной формы. Она представляет собой стеклянную трубку с внутренним диаметром 4—5 мм, длиной 4 м, наполненную активированным углем марки АГ. При определении трехкомпонентного газа (без окиси углерода) длину колонки можно уменьшить до 2 м.

Для поддержания постоянной температуры колонка устанавливается в цилиндр с водой. На двух концах колонки расположены трехходовые краны 5 и 6, при помощи которых колонка отключается от системы.

3. Дозатор 7 для измерения объема поступающей пробы газа. Дозатор представляет собой трубку емкостью 1,5—2,5 мл с двумя кранами 8 и 9. К крану 9 может присоединяться аспиратор с анализируемым газом, уравнивательная склянка которого устанавливается на столик 10.

4. Манометр ртутный 11 U-образной формы с тройником на конце. Один конец тройника через кран 9 присоединен к системе, а другой — через кран 13 к реометру 14, который служит для измерения скорости подачи в колонку двуокиси углерода (мл/мин).

5. Аппарат Киппа 18 для получения двуокиси углерода. К нему присоединена трубка 16 емкостью 2—3 мл, наполненная двууглекислым натрием и перхлоратом магния. Трубка служит для очистки двуокиси углерода от примесей паров соляной кислоты и воды. Между очистительной трубкой и реометром на шланге надет винтовой зажим 15, при помощи которого регулируют подачу двуокиси углерода в хроматограф.

Для быстрого вытеснения воздуха из системы все трубки, соединяющие отдельные части прибора, должны иметь внутренний диаметр не более 1 мм.

Подготовка прибора к анализу. В уравнивательную склянку бюретки наливают 30%-ный раствор едкой щелочи, а в стаканчик, куда опущен шланг от крана 3, — дистиллированную воду.

Во время проведения анализа измерение объема газа удобно производить, когда уравнивательная склянка бюретки установлена на стол. При этом в бюретке создается некоторое разрежение, равное разности уровней раствора щелочи в бюретке и в уравнивательной склянке. Следовательно, при дальнейших измерениях объемов выделяющихся компонентов газовой смеси необходимо вводить поправку. Для составления поправочной таблицы при закрытом кране 3 через кран 2 набирают в бюретку некоторый объем воздуха. Поднятием уравнивательной склянки измеряют его объем при атмосферном давлении. Затем склянку устанавливают на стол и снова измеряют объем несколько разреженного газа. Эту операцию повторяют несколько раз с разным количеством воздуха.

Опуская ниже крышки стола уравнивательную склянку бюретки, поворачивая краны 3, 5 и 6, соединяют колонку с бюреткой 1 и наблюдают в ней выделение пузырьков воздуха. Если прибор герметичен, через некоторое время выделение пузырьков воздуха прекращает-

ся. Так же поступают при проверке остальных частей прибора, постепенно включая их в систему.

Выполнение определения. Поднятием уравнивательной склянки при открытом кране 2 бюретку заполняют раствором щелочи. Затем, открывая краны 13 и 17, поворачивают краны 5, 6, 8 и 9 в положение на хроматографическую колонку 4, а кран 3 — в положение на стакан с водой и, постепенно отвинчивая зажим 15, пропускают двуокись углерода со скоростью не более 30 мл/мин, чтобы удалить из прибора воздух и другие адсорбционные газы. Для контроля полноты вытеснения через некоторое время, когда пузырьки газа будут медленно выделяться в стаканчик, кран 3 поворачивают в положение «на бюретку». При этом наблюдают незначительное накопление газа в бюретке порядка 0,01 мл/мин. Это указывает на полноту вытеснения воздуха и удовлетворительную чистоту двуокиси углерода. В противном случае продолжают вытеснять воздух. Если происходит выделение в бюретку пузырьков по величине больше диаметра верхней части газовой бюретки, то добиваются их уменьшения при помощи зажима.

Когда скорость двуокиси углерода достигнет 15—28 мл/мин и прирост объема газа в бюретке будет постоянным, определяют количество примесей в газе-носителе. Для этого в течение 5 мин пропускают двуокись углерода и отмечают прирост объема в газовой бюретке v . По полученным данным вычисляют поправку x на примеси углекислого газа по формуле

$$x = v/5 \text{ [мл/мин]}.$$

Полученный объем x приводится к атмосферному давлению.

Снова поднятием уравнивательной склянки при открытом кране 2 доводят раствор щелочи в бюретке до нулевого деления. Устанавливают на подъемный столик аспиратор с анализируемым газом. После присоединения аспиратора поворачивают кран 9 в положение «на дозатор», а кран 8 открывают на атмосферу и поднятием уравнивательной склянки аспиратора промывают дозатор анализируемым газом. Быстро закрывают сначала кран 8, а затем кран 9. Переводят кран 9 на соединение с линией подачи двуокиси углерода из аппарата Киппа в дозатор и при помощи двуокиси углерода анализируемый газ перекачивают в колонку. Из колонки газовые компоненты направляются в газовую бюретку со щелочью. Двуокись углерода поглощается щелочью, а газы поднимаются в верхнюю часть бюретки. Одновременно с переводом крана 9 «на дозатор» включают секундомер и записывают в тетрадь показание бюретки каждые 30 сек, а при выделении газового компонента — каждые 15 сек. Объемы, измеренные по бюретке, приводят к атмосферному давлению. В процессе всего анализа наблюдают по реометру за постоянством скорости подачи углекислого газа.

На основе полученных данных на миллиметровой бумаге строится интегральная хроматограмма. По горизонтальной оси откладывают время в минутах, а по вертикальной — объем выделившегося газа в миллилитрах.

Пример построения ступенчатой хроматограммы показан на рис. 50. Для расшифровки хроматограммы необходимо для каждого прибора иметь калибровочную таблицу, в которой указан порядок и время выхода каждого компонента исследуемой газовой смеси. Эта таблица составляется на основании экспериментальных данных, получаемых при предварительной калибровке прибора.

При калибровке прибора пропускают через дозатор и колонку не смесь газов, а чистые индивидуальные компоненты исследуемой смеси, полностью соблюдая при этом условия и методику анализа.

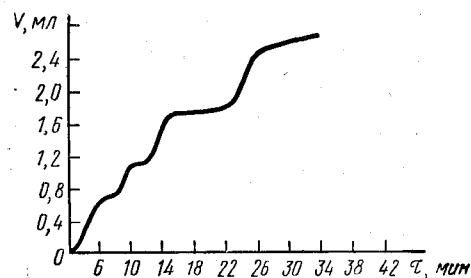


Рис. 50. Ступенчатая хроматограмма

Экспериментально установлено, что при 20° и скорости подачи газа-носителя 15—18 мл/мин десорбция индивидуальных газов из колонки с активированным углем марки АГ длиной 4 м происходит примерно в следующем порядке: на 8-й минуте начинает выделяться водород, на 14-й — водород, на 16-й — окись углерода и на 33-й — метан. При ана-

лизе смеси всех этих газов порядок и время начала поступления в бюретку со щелочью каждого компонента смеси будет аналогичным.

Пользуясь калибровочной таблицей, по высоте ступеней хроматограммы подсчитывают видимый объем каждого газа. Вводя поправку на примеси двуокиси углерода, вычисляют истинный объем газа в миллилитрах, а затем в процентах. Данные анализа записывают в таблицу по образцу.

Газ	Объем газа, мл			Объем газа, %
	при атмосферном давлении	поправка на примеси в двуокиси углерода	без примесей	

§ 17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТВОРНОЙ СПОСОБНОСТИ И ПЛОТНОСТИ ГАЗОВ

Среди промышленных газов важное значение имеют горючие газы из твердого и жидкого топлива, применяемые для теплосиловых установок. Для полной характеристики горючих газов требуется знать не только состав газовой смеси, но и ее теплотворную способность, а также плотность.

Теплотворной способностью газа называется количество тепла в килокалориях, выделяющееся при полном сгорании 1 м³ сухого газа, взятого при температуре 0° и давлении 760 мм рт. ст.

Теплотворную способность газа можно определить при помощи калориметра или по данным анализа газовой смеси. Калориметрическое определение теплотворной способности сводится к измерению количества теплоты, выделяющейся при полном сгорании известного количества газа, в приборах специальной конструкции. Наибольшее распространение получил калориметр Юнкера. Действие его основано на поглощении непрерывно протекающим потоком воды всего количества тепла, выделяющегося при полном сгорании струи испытуемого газа.

Теплотворная способность определяется по количеству сожженного газа, количеству воды, пропущенной через калориметр при сгорании газа, по разности температур входящей и выходящей воды. Количество тепла q , поглощенное водой, определяется по формуле

$$q = cG(t_k - t_n), \quad (II, 11)$$

где c — теплоемкость газа; G — количество прошедшей через калориметр воды, г; t_k — температура выходящей из калориметра воды; t_n — температура входящей воды.

При сгорании v_0 л газа (приведенного к нормальным условиям), имеющего теплотворную способность Q кал/л, выделяется Qv_0 кал тепла. Все это количество тепла поглощается водой:

$$Qv_0 = cG(t_k - t_n), \quad (II, 12)$$

отсюда

$$Q = \frac{cG(t_k - t_n)}{v_0} \text{ [кал/л, или ккал/м}^3\text{]}. \quad (II, 13)$$

Если температура воды отличается от комнатной более чем на 3°, то необходимо ввести поправку на теплообмен между прибором и окружающей средой. Величину поправки находят опытным путем.

Определение теплотворной способности газа при помощи калориметра. На рис. 51 приведена общая схема установки для определения теплотворной способности газа при помощи калориметра Юнкера. Установку собирают на отдельном столе или в вытяжном шкафу. Она включает в себя калориметр, газовые часы, регулятор давления, газовую горелку и термометры.

Схема проточного калориметра КЛП-1 приведена на рис. 52. Аппарат состоит из двух концентрически расположенных металлических цилиндров 33 и 34, заключенных в кожух 35. Калориметр покоится на трех ножках 29, снабженных установочными винтами, которые позволяют придать аппарату вертикальное положение. Для этого калориметр имеет отвес 31.

Камера сгорания исследуемого газа (внутреннее пространство цилиндра 33) снизу открыта. В ней установлена газовая горелка 17. Продукты сгорания поднимаются вверх, пройдя трубки 19 теплообменника, попадают в кольцевой коллектор 20 и выходят наружу через патрубок 21. Охлаждение газа настолько эффективно, что темпера-

тура отходящих из калориметра газов практически равна температуре окружающей среды. В патрубке 21 имеется заслонка 22, позволяющая регулировать скорость потока газа. Отверстия в заслонке предотвращают полную остановку потока газа. Термометр 26 указывает температуру отходящих газов.

Водопроводная вода поступает в напорный бак 2 по трубке 1 и затем по трубке 3 — в калориметр. Избыток воды через перегородку переливается в секцию 36 и по трубке 16 направляется в канализацию. Количество подаваемой в калориметр воды регулируется вентилем 4.

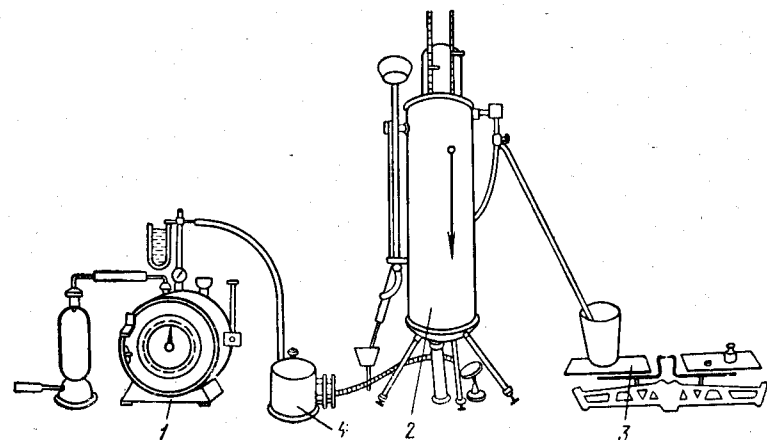


Рис. 51. Схема калориметрической установки:
1 — газовые часы; 2 — калориметр; 3 — весы для взвешивания воды;
4 — регулятор давления

Температуру входящей воды определяют по показаниям термометра 5, а выходящий — по термометру 24. Вода по трубке 6 поступает в пространство между жаровыми трубками, поднимается вверх и, нагревшись, попадает в камеру для смешивания 8, затем проходит смеситель 9 и по трубке 10 направляется в сосуд 11. Переливаясь через край воронки 37, вода стекает по трубке 12 и через кран 13 направляется в канализацию или на взвешивание. Образующийся из паров воды конденсат стекает по трубке 25. Трубка 28 служит для сливания воды в конце анализа, а по трубке 27 из калориметра удаляются газы.

Постоянная скорость протекания воды через калориметр устанавливается поддержанием определенного уровня воды в напорном баке 2 и воронке 37.

Для измерения объема газа, сжигаемого в калориметре, применяют газовые часы.

Для подачи в горелку калориметра газа при постоянном давлении в систему перед газовыми часами устанавливают регулятор давления. Равномерное давление газа обеспечивает его ровное горение в газовой горелке с постоянной высотой пламени, что позволяет создавать устойчивый режим работы калориметра. Устройство регулятора давления

показано на рис. 53. Газ поступает в регулятор по трубке 1 и заполняет колокол 2 регулятора, представляющий собой газгольдер, помещенный в сосуд 3 с водой. По трубке 5 газ поступает в газовые часы под постоянным давлением, величина которого зависит от массы гирь, накладываемых на верх колокола. Каждая гирька массой 20 г повышает давление газа под колоколом на 2 мм вод. ст. Величину давления измеряют манометром 7.

Колокол регулятора давления имеет стержень 4, на нижнем конце которого установлен клапан 6. При увеличении сопротивления газа между регулятором давления и горелкой или при повышении расхода газа колокол всплывает и клапан 6 перекрывает входное отверстие; доступ газа прекращается до тех пор, пока под колоколом не исчезнет избыточное давление. После этого колокол опускается и клапан 6 открывает отверстие для входа газа. На штуцерах регулятора давления нанесены стрелки, указывающие вход и выход газа.

Конструкция газовой горелки (рис. 54) сходна с лабораторной горелкой Теклю. Колпачки 1, 2 и диск 3 служат для уменьшения потери тепла пламени. Отверстия на колпачках должны быть смещены друг относительно друга. Газ в горелку поступает по боковой трубке 5,

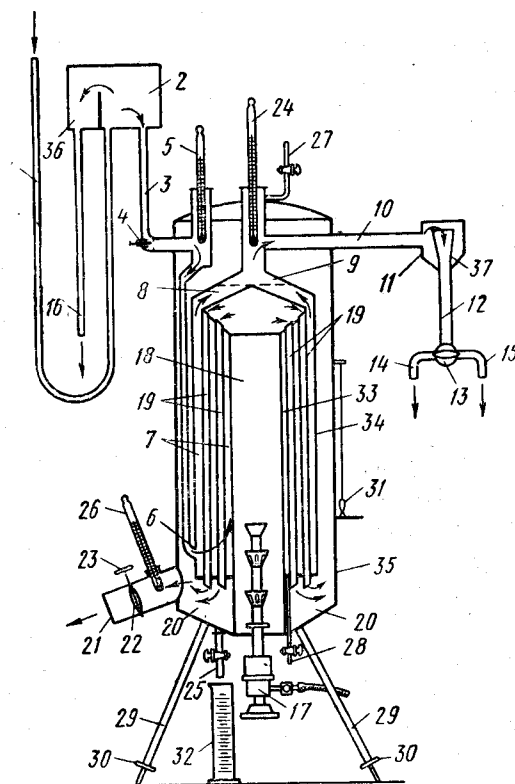


Рис. 52. Схема калориметра КЛП-1:

1 — трубка для подвода воды; 2 — напорный бак; 3, 12 — трубки; 4 — вентиль; 5, 21, 26 — термометры; 6 — внутренняя трубка; 7 — камера; 8 — камера для смешивания; 9 — смеситель; 10 — трубка для отходящей воды; 11 — приемный сосуд для воды; 13 — кран; 14, 15, 16 — сливные трубки; 17 — горелка; 18 — камера сжигания; 19 — жаровые трубки; 20 — кольцевой коллектор; 21 — патрубок; 22 — заслонка; 23 — рукоятка; 25 — трубка для слива конденсата; 27 — трубка для отвода газов; 28 — трубка для слива воды; 29 — ножки калориметра; 30 — установочные винты; 31 — отвес; 32 — мерный цилиндр; 33, 34 — металлические цилиндры; 35 — кожух; 36 — секция бачка; 37 — воронка

а воздух засасывается через кольцевую щель 7, регулируемую при помощи вентилля 4. В зависимости от теплотворной способности анализируемого газа на горелку надевают одну из трех насадок (ниппелей) 6, прилагаемых к горелке. Для газов с большой теплотворной способностью (природный газ, коксовый газ) ставят ниппель с самым малым

отверстием, а для газов с малой теплотворной способностью (ко-лошниковый газ и др.) — с самым большим отверстием.

Для определения температуры воды рекомендуется устанавли-вать два термометра со шкалой, градуированной в пределах от 0 до 40—50° с ценой деления 0,1°. Термометры должны быть одинаковой чувствительности и предварительно проверены. Важно, чтобы при установке они были погружены в воду на одинаковую глубину. Надо помнить, что расхождение в пока-заниях термометров, замеряющих температуру входящей и выходящей воды, на 0,1° дает ошибку 1%.

Для проверки герметичности сое-динений открывают входной и за-

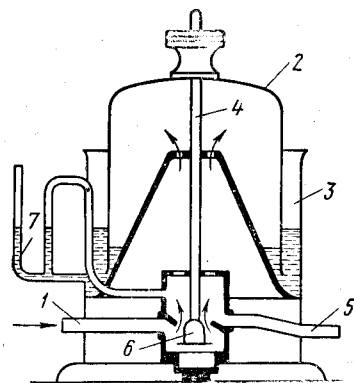


Рис. 53. Схема регулятора давлeния

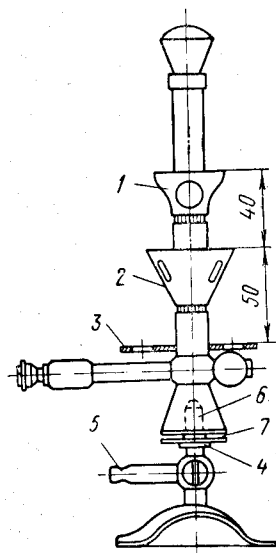


Рис. 54. Схема газовой горелки

крывают выходной краны газовых часов. Если стрелка часов, поколе-бавшись, остановится, то часы герметичны. В случае отсутствия гер-метичности необходимо найти место утечки. Для этого зажимают тру-бку, соединяющую регулятор давления с газовыми часами. Если стрел-ка продолжает двигаться, то утечка происходит в газовых часах; если же стрелка остановилась — утечка — в регуляторе давления.

При наполнении калориметра водой (см. рис. 52) регулируют подачу воды в прибор при помощи вентиля 4 так, чтобы она непрерыв-но сливалась через водослив. Для удаления воздуха из калориметра в период заполнения его водой открывают кран воздушника 27, кото-рый затем закрывают. Во время опыта вода должна сливаться через оба водослива непрерывной струей, иначе в приборе будет скапливать-ся воздух.

Чтобы вытеснить воздух, при незажженной горелке (иначе возмо-жен взрыв!) пропускают через установку 10—15 м³ газа. Затем зажи-гают горелку и, регулируя приток воздуха, добиваются, чтобы пламя не было светящимся при высоте около 5 см. Горелку помещают в ка-меру горения калориметра на глубину не менее 4 см так, чтобы пламя касалось стенок камеры и было направлено по оси прибора.

Под горелку рекомендуется положить зеркальце, в котором хорошо вести наблюдение за положением горелки в камере. Тепловое равно-весие устанавливается тогда, когда температура выходящей из прибора воды остается постоянной.

Приток воды и подачу газа в калориметр регулируют так, чтобы температура выходящей воды была на 10—12° выше температуры по-ступающей, а температура отходящих газов приближалась к темпера-туре воздуха помещения.

К определению теплотворной способности газа можно приступить только после того, как между калориметром и окружающей средой установится тепловое равновесие. Обычно это происходит через 5 мин после достижения постоянства температуры вытекающей воды.

В калориметре необходимо сжигать такое количество газа, чтобы выделилось 3,8—4,2 Мдж/ч (900—1000 ккал/ч) тепла. Так, например, для анализа газа, теплотворная способность которого 12,5 Мдж/м³ (3000 ккал/м³), необходимо его пропустить $1000 : 3 = 330$ м³/ч.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я. Определение теплотвор-ной способности газа проводят в следующем порядке.

Отсчитывают показания барометра и температуру по термометру, помещенному на барометре; записывают давление и температуру газа в газовых часах, а также показания сухого и влажного термометров психрометра; определяют температуру отходящих газов; отмечают время одного полного оборота стрелки газовых часов в секундах. Затем проводят предварительно отсчеты температуры входящей и выходящей воды с точностью до 0,01°. В момент, когда стрелка газовых часов про-ходит через нуль, под трубку 25 калориметра (см. рис. 52) подстав-ляют мерный цилиндр для сбора конденсата. Дают стрелке газовых часов сделать один оборот, т. е. пропускают через часы еще 5 м³ газа. Когда стрелка газовых часов будет на нулевом делении, быстро пере-ключают кран 13 на трубку 15 для приема выходящей из калориметра воды в предварительно взвешенное ведро. Показания термометров записывают. Если температура входящей воды близка к комнатной, делают три отсчета: при переключении воды, при прохождении стрел-ки газовых часов через нуль, при завершении первого и второго обо-ротов.

Температуру выходящей воды отмечают при прохождении стрелки газовых часов через деления 0,5; 1,5; 2,5 и т. д. Всего делают 10 от-счетов за два оборота стрелки. В момент прохождения стрелки через нуль переключают кран 13 на трубку 14 (см. рис. 52). Не останавливая работы калориметра, взвешивают с точностью до 1 г собранную в ве-дро воду. Затем повторяют все измерения в течение двух оборотов стрел-ки газовых часов.

Проводят второй и третий опыты, повторяя все операции с момента сбора конденсата до взвешивания собранной в ведро воды.

После двенадцати оборотов стрелки газовых часов с начала соби-рания конденсата, т. е. когда сгорит 60 м³ газа, закрывают кран и уби-рают мерный цилиндр из-под трубки 25. Определяют количество кон-денсата. Отключают горелку, а затем воду.

Определение теплотворной способности газа можно представить графически (рис. 55).

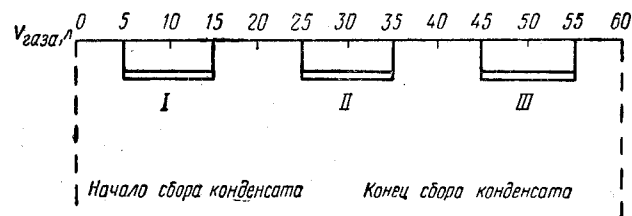


Рис. 55. Определения теплотворной способности газа:
I, II и III — первое, второе и третье определения

Пример. Пусть при проведении опыта были получены данные, записанные в таблице.

Определение теплотворной способности бытового газа

Определение №	«—————»—————197—г.
Калориметр №	Газовые часы №
Термометр для входящей воды №	Поправочный коэффициент газовых часов
Термометр для выходящей воды №	Положение регулировочного крана
Термометр газовых часов №	Положение дымовой заслонки

Температура барометра, °С 19	Рабочие отсчеты температуры воды, °С:	
Показания барометра, мм рт. ст. 758,0	входящей	выходящей
Температура воды в газовых часах, °С 18,7	19,11	28,92
Давление в газовых часах, мм вод. ст. 48		28,94
Давление, приведенное к нормальным условиям, мм рт. ст. 3,54	19,13	28,88
Общее давление газа, мм рт. ст. 761,54		28,93
Показания термометров психрометра:		28,86
сухого, °С 19,2		28,90
влажного, °С 14,6	19,12	28,92
Относительная влажность, % 62		28,92
Масса собранной воды, г 3925		
Повышение температуры воды, °С 9,79	Теплотворная способность по калориметру	
Число оборотов газовых часов 2	$Q_K = \frac{1 \cdot 3925 (28,91 - 19,12)}{9,18} =$	
Объем газа, л 10	$= 4186 \text{ ккал/м}^3$	
Объем газа, приведенный к нормальным условиям, л 9,18	Теплота конденсации пара	
Количество собранного конденсата, мл 14,6	$q = \frac{600 \cdot 14,6}{9,18} = 953 \text{ ккал}$	
Поправка на атмосферную влажность, ккал/м³ 12,4	Низшая теплотворная способность	
	$Q_H = 4186 - 953 = 3233 \text{ ккал/м}^3$	

Решение. Объем газа, сгоревшего во время одного опыта, приведенный к нормальным условиям, находим по формуле

$$v_0 = v \frac{(p-b)T_0}{P_0 T},$$

где v — наблюдаемый объем газа, сгоревшего в калориметре за два оборота стрелки 10 м³; T_0 — температура газа при нормальных условиях ($\approx 273^\circ \text{K}$); T — температура газа ($273 + 18,7 = 291,7^\circ \text{K}$); P_0 — давление газа при нормальных условиях (760 мм рт. ст.); p — давление газа по манометру газовых часов (48 мм вод. ст.); p — давление газа по манометру газовых часов (48 мм вод. ст.) или $\frac{48}{13,56} = 3,54 \text{ мм рт. ст.}$. Абсолютное давление равно сумме барометрического и манометрического давлений, т. е.

$$p = 758,0 + 3,54 = 761,54 \text{ мм рт. ст.},$$

b — давление водяного пара в газе (находят по справочнику).
Для температуры $18,7^\circ$ $b = 16,2 \text{ мм рт. ст.}$

$$v_0 = \frac{10 (761,54 - 16,2) 273}{760 (273 + 18,7)} = 9,18 \text{ м}^3.$$

Теплотворную способность по калориметру рассчитывают по формуле (II, 13)

$$Q_K = \frac{1 \cdot 3925 (28,91 - 19,12)}{9,18} = 4186 \text{ ккал/м}^3.$$

Величина низшей теплотворной способности меньше теплотворной способности по калориметру на количество теплоты конденсации пара из продуктов сгорания. Количество конденсата за 12 оборотов стрелки газовых часов составляет 87,6 мл, а за 2 оборота будет 14,6 мл. Приняв теплоту конденсации 1 г водяного пара приблизительно равной 600 ккал, находим теплоту конденсации:

$$q = \frac{600 \cdot 14,6}{9,18} = 953 \text{ ккал/л (или ккал/м}^3\text{)},$$

отсюда

$$Q_H = Q_K - q = 4186 - 953 = 3233 \text{ ккал/м}^3.$$

Определение теплотворной способности газа по его составу. Газы, применяемые в качестве топлива, представляют собой смесь горючих газов, состав и теплота сгорания которых известны.

Таблица 11

Теплота сгорания некоторых газов

Газ	$Q_{в'}$ ккал/м ³	$Q_{н'}$ ккал/м ³	Газ	$Q_{в'}$ ккал/м ³	$Q_{н'}$ ккал/м ³
Оксид углерода	3 020	3 020	Бутан	30 690	28 340
Сероводород	6 070	5 500	Этилен	15 150	14 300
Водород	3 050	2 570	Пропилен	22 360	20 960
Метан	9 500	8 560	Бутилен	30 010	28 210
Этан	16 630	15 220	Ацетилен	13 830	13 350
Пропан	23 670	21 780	Дивинил	28 610	26 800

Зная состав газовой смеси и теплоту сгорания каждого компонента смеси (см. табл. 11), можно рассчитать теплоту сгорания газа Q_H по формуле

$$Q_H = \frac{aQ_{H1} + bQ_{H2} + cQ_{H3} + \dots + nQ_{Hn}}{100}, \quad (II, 14)$$

где a, b, c, \dots, n — содержание компонентов в газовой смеси, об. %; $Q_{H1}, Q_{H2}, \dots, Q_{Hn}$ — теплота сгорания, ккал/м³.

По аналогичной формуле вычисляют и Q_B .

Развитие газовой хроматографии в современных условиях позволяет довольно легко и точно определять состав сложной газовой смеси при расходе ее не более 50 см³.

Поэтому вычислительный метод определения теплотворной способности газа все более широко применяется особенно в исследовательской работе, при георазведке и других случаях.

Определение плотности газов.

Плотность определяется массой газа, заключенной в единице его объема. Для характеристики газа иногда еще пользуются понятием относительного удельного веса, который численно равен отноше-

нию веса газа к весу такого же объема воздуха при одинаковой температуре и давлении. Относительный удельный вес — величина безразмерная, показывающая, насколько данный газ легче или тяжелее воздуха, вес которого условно принят за единицу. По относительному удельному весу легко подсчитать вес 1 м³ газа в граммах, умножая его цифровое значение на 1,293, т. е. на массу 1 м³ сухого воздуха в граммах при 0° и 760 мм рт. ст.

Знание величины плотности газа необходимо при различных технических расчетах, для контроля работы газовых установок, где требуется определять объем или вес газа, при эксплуатации газовых месторождений, а также для подсчета процентного содержания двухкомпонентного газа. Измерение плотности газа имеет большое значение также для характеристики выделенных узких фракций сложной газовой смеси.

Плотность газа может быть определена различными методами: пикнометрическим, эффузионным и расчетным по известному составу газа. Наиболее точным является метод непосредственного взвешивания определенного объема газа в тонкостенном стеклянном баллоне (пикнометре) на аналитических весах.

Пикнометрический метод. Пикнометр для определения плотности газа (рис. 56) представляет собой мерный стеклянный сосуд. Емкость пикнометра 150—300 мл. Пикнометр, наполненный

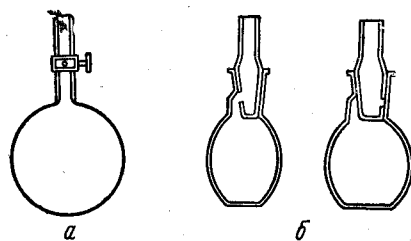


Рис. 56. Пикнометры:
а — с краном; б — без крана

воздухом, выдерживают 20 мин, затем на короткое время открывают кран. Быстро закрыв кран, отмечают температуру, атмосферное давление и взвешивают его на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. После этого присоединяют пикнометр к вакуум-насосу, открывают кран и в течение 10 мин из него откачивают воздух. Закрыв кран, взвешивают эвакуированный пикнометр. По разности массы пикнометра с воздухом и без него определяют массу воздуха в объеме пикнометра.

Операцию определения массы воздуха повторяют и, если расхождение между первым и вторым измерениями не превышает 0,0004 г, записывают среднюю массу воздуха в объеме пикнометра. Затем определяют массу исследуемого газа. Соединяют градуированную газовую пипетку, наполненную исследуемым газом, с хлоркальциевой трубкой и продувают ее газом. Для движения газа к пипетке присоединяют напорный сосуд с солевым раствором. Промытую исследуемым газом хлоркальциевую трубку присоединяют к горлышку эвакуированного пикнометра. Перед наполнением пикнометра газом пикнометр и пипетку с газом выдерживают в течение 20 мин для выравнивания температур. Затем поднимают напорный сосуд, открывают оба крана газовой пипетки и кран пикнометра. Количество газа в пикнометре определяют по количеству поступившего из напорного сосуда в градуированную пипетку раствора соли.

Закрыв кран пикнометра и краны пипетки, отсоединяют пикнометр от хлоркальциевой трубки и мгновенным поворотом крана выравнивают давление газа в пикнометре с атмосферным. После этого пикнометр с анализируемым газом взвешивают, одновременно замеряя температуру и атмосферное давление. Определение массы газа производят с той же точностью, с которой была определена масса воздуха.

Эффузионный метод. Метод основан на том, что между квадратами времени истечения газа и воздуха (или другого газа), находящихся в одинаковых условиях, и их плотностями ρ_1 и ρ_2 существует зависимость

$$\frac{\tau_1^2}{\tau_2^2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad (II, 15)$$

где τ_1 — время истечения газа, сек; τ_2 — время истечения воздуха, сек.

Способ заключается в измерении времени истечения в атмосферу через отверстие малого диаметра равных объемов исследуемого газа и воздуха, находящихся под одинаковым давлением и имеющих одинаковую температуру.

Скорость истечения газа и воздуха определяется при помощи эффузиометра (рис. 57). В стеклянный цилиндр 2, наполненный подкрашенной дистиллированной водой для лучшего наблюдения за ее уров-

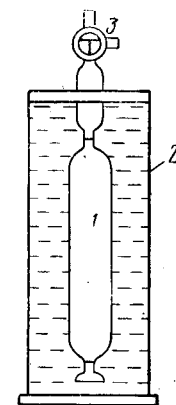


Рис. 57. Эффузиометр

нем, помещена трубка 1 с двумя сужениями, на которых нанесены метки для фиксации определенного объема. Нижнее отверстие трубки открыто, а верхнее снабжено трехходовым краном 3 с двумя отводами. Один отвод служит для присоединения эффузиометра к источнику газа или воздуха, а другой представляет собой трубку, внутри которой имеется платиновая пластинка с калиброванным отверстием маленького диаметра. Во избежание засорения отверстия после работы трубку необходимо закрывать колпачком. При засорении отверстие промывают спиртом или ацетоном.

При выполнении определения к боковому отводу эффузиометра при помощи резиновой трубки присоединяют аспиратор или другую емкость с воздухом. Поворачивают пробку трехходового крана так, чтобы горизонтальный штуцер крана 3 соединялся с сосудом эффузиометра (см. рис. 57). Поднятием уравнительной склянки аспиратора набирают воздух до половины трубки 1. Затем трехходовой кран ставят в такое положение, чтобы трубка сообщалась с атмосферой, и выпускают воздух в атмосферу. Для гарантированного освобождения трубки от газа предыдущего опыта операцию повторяют 5—6 раз.

В подготовленный прибор из того же аспиратора набирают воздух, вытесняя воду из трубки 1, и закрывают кран. Пробку трехходового крана поворачивают, подключая отвод с платиновой пластинкой к трубке 1. Когда уровень воды достигнет нижней метки, пускают секундомер и останавливают его тогда, когда вода поднимется до верхней метки. Эту операцию проводят несколько раз до получения результатов, отличающихся между собой не более чем на 3 сек. Аналогично определяют время истечения пробы анализируемого газа при том же давлении и той же температуре. Трубку 1 необходимо полно освободить от воздуха и анализируемого газа. В противном случае результаты определений не будут воспроизводиться.

Из близких результатов вычисляют среднеарифметические значения скорости истечения воздуха и газа. Плотность анализируемого газа ρ (г/л) рассчитывается по формуле

$$\rho = 1,293 \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^2, \quad (\text{II}, 16)$$

где 1,293 — плотность воздуха при нормальных условиях, г/л.

Эффузионный метод менее точен, чем пикнометрический, но зато он более прост в исполнении и требует меньше времени.

Расчет плотности газа известного состава. Зная процентное содержание каждого компонента, входящего в состав газа, и его плотность, можно по правилу аддитивности рассчитать плотность газовой смеси $\rho_{\text{см}}$ по формуле

$$\rho_{\text{см}} = \frac{A\rho_a + B\rho_b + C\rho_c + \dots + N\rho_n}{100}, \quad (\text{II}, 17)$$

где A, B, C, ..., N — содержание отдельных компонентов газовой смеси, об. %; $\rho_a, \rho_b, \rho_c, \dots, \rho_n$ — плотность каждого компонента.

Белянин Б. В., Эрих В. Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Изд-во «Химия», М. — Л., 1970.

Блаженова А. Н., Ильинская А. А., Рапопорт Ф. М. Анализ газов в химической промышленности. Госхимиздат, 1954.

Грошев А. П. Технический анализ. Госхимиздат, 1958.

Дементьева М. И. Анализ углеводородных газов. Госпотехиздат, 1953.

Еремина Б. Г. Газовый анализ. Госхимиздат, 1955.

Павленко В. А. Газоанализаторы. Машгиз, 1965.

Характеристика разных показателей состава топлива

Показатели	Состав топлива						
	C	H	O	N	S	A	W
Рабочее состояние топлива	C ^p	H ^p	O ^p	N ^p	S ^p	A ^p	W ^p
Сухая масса	C ^c	H ^c	O ^c	N ^c	S ^c	A ^c	—
Горючая масса	C ^г	H ^г	O ^г	N ^г	S ^г	—	—
Условная органическая масса	C ^o	H ^o	O ^o	N ^o	—	—	—

Свойства топлива зависят от соотношения отдельных элементов, входящих в состав его органической массы в виде сложных химических соединений. Основным элементом топлива является углерод. При полном сгорании 1 кг углерода выделяется 8140 ккал тепла. Часть водорода, содержащегося в органической массе топлива, связана в виде воды с кислородом. При сгорании свободного газообразного водорода с образованием воды выделяется 34 100 ккал/кг. Поскольку часть тепла расходуется на испарение образующейся воды, то практически выделяется тепла меньше (28 700 ккал/кг). Условно содержание полезного водорода в топливе определяется по формуле

$$H_{\text{пол}} = H - \frac{O}{8}, \quad (\text{III}, 1)$$

где H — общее весовое содержание водорода в топливе; O — содержание кислорода. Остальную часть водорода относят к балласту топлива.

Кислород, входящий в состав органической массы (эта часть не подвергается горению), так же как и азот, относят к балласту топлива.

Сера в топливе может находиться в свободном виде (колчеданная сера) и в связанном виде входит в состав органических соединений (органическая сера) и сульфатов (сульфатная сера). Первые два вида серы горючи, сульфатная сера — негорюча. Горючая сера при сгорании топлива превращается в двуокись серы, которая вызывает коррозию котельных установок и отравляет воздух. Поэтому присутствие серы в топливе нежелательно, хотя при сгорании 1 кг ее выделяется 2180 ккал тепла. Обычно общее содержание серы в ископаемом твердом топливе находится в пределах от 0,3 до 5%.

§ 19. АНАЛИЗ ТОПЛИВА

Качество топлива определяется данными элементарного или технического анализов, а также величиной теплотворной способности.

При элементарном анализе топлива определяют в весовых процентах содержание в нем углерода C, водорода H, кислорода O, азота N и серы S. При техническом анализе твердого топлива определяют в весовых процентах содержание серы S, выход летучих веществ *v*, влажность W и зольность A.

ГЛАВА III

ТВЕРДОЕ ТОПЛИВО

§ 18. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ

В твердом топливе различают сухую, горючую, условную органическую, минеральную массы и влагу. Топливо в том состоянии, в котором оно поступает потребителю, называется рабочим топливом. К сухой массе относят всю твердую часть топлива без влаги. Условная органическая масса включает элементы: углерод, водород, кислород, азот и часть серы. Органическая масса с горючей серой, входящей в состав минеральной части, составляет горючую массу топлива. Минеральная часть топлива — это смесь различных неорганических веществ (силикатов щелочных, щелочноземельных металлов, железа, алюминия, сульфатов и сульфидов этих металлов и др.). Сульфиды являются горючими компонентами минеральной части. При сжигании топлива минеральная часть почти полностью переходит в золу, состав которой может отличаться от состава минеральной части рабочего топлива.

Негорючая часть твердого топлива называется балластом. К балласту относят минеральные вещества, влагу, кислород, азот и часть водорода. Балластом в рабочем топливе обычно принято считать сумму только золы (A^p) и влаги (W^p). Топливо с высоким содержанием балласта называется низкосортным.

В табл. 12 приведено процентное содержание балласта в различных видах топлива. Влажность и зольность топлива даже в пределах одного сорта не являются постоянными величинами, поэтому качество топлива часто определяют горючей, или сухой, или условной органической массой.

Таблица 12

Содержание балласта в топливе различных видов

Топливо	Содержание, %	
	влаги	золы
Дрова	20—50	0,5—1,5
Торф	20—55	5—20
Бурый уголь	20—60	10—45
Каменный уголь	1—20	3—40
Антрацит	3—10	2—30
Горючие сланцы	8—20	40—70

В табл. 13 приведена характеристика показателей состава топлива.

Определение влаги. Влага топлива подразделяется на внешнюю гигроскопическую (адсорбционная), химически связанную и общую.

Внешняя влага представляет собой тонкую пленку воды, покрывающую отдельные частицы топлива. Удаляют ее естественной сушкой топлива до некоторой постоянной массы.

Поскольку температура и влажность в лабораторном помещении меняются незначительно, то величина внешней влаги $W_{\text{вн}}^a$ является достаточно точной характеристикой данного топлива. Для точных определений внешней влаги создают стандартные условия (20°C и относительную влажность 65%).

Гигроскопическая влага адсорбируется топливом из окружающего воздуха. Адсорбционная вода — основной вид влаги, которая находится в ископаемом топливе. Содержание ее в угле зависит от химического состава органической массы топлива и, кроме того, от температуры и степени насыщения воздуха парами воды.

Химически связанная влага (внутренняя или конституционная) является составной частью органического вещества угля и его минеральных примесей. В малозольном топливе гидратная вода (вследствие ее незначительного содержания) имеет малое значение, в высокозольном значение ее возрастает.

Общая влага $W_{\text{общ}}$ — сумма внешней и аналитической влаги.

Содержание влаги обычно выражают к массе рабочего топлива. Внешнюю влагу в твердом топливе определяют в средней пробе высушиванием навески угля до постоянной массы в комнатных условиях. Аналитическую влагу определяют высушиванием навески аналитической пробы угля до постоянной массы в воздушном сушильном шкафу при $102\text{--}105^\circ\text{C}$.

Определение внешней влаги. Пробы тщательно перемешивают в закрытой банке. Банку вскрывают и быстро высыплют часть пробы на железный противень. Толщина слоя пробы должна быть 1 см. При определении влаги в угле берут навеску 500 г, в торфе и дровах в виде щепы $200 \div 300$ г (с точностью до 0,1 г).

Пробы бурого угля и торфа сушат в сушильном шкафу при 50° в течение 5 ч, а каменного угля 3 ч. Во время сушки пробы 3—4 раза перемешивают. Пробу торфа после сушки в шкафу выдерживают в лабораторных условиях на воздухе 6 ч. Затем снова сушат в шкафу и взвешивают. Сушку всех видов топлива продолжают до тех пор, пока разность двух последовательных взвешиваний будет не более 1 г.

Определение внешней влаги, если позволяет время, можно вести, выдерживая взвешенную пробу на воздухе в лабораторных условиях до постоянной массы. В этом случае взвешивание производят один раз в сутки. Процентное содержание влаги вычисляют по формуле

$$W_{\text{вн}} = \frac{g_2 \cdot 100}{g_1}, \quad (\text{III}, 2)$$

где $W_{\text{вн}}$ — содержание внешней влаги, %; g_1 — навеска, г; g_2 — убыль массы при высушивании, г.

Пример. Взята навеска 500 г угля. Убыль массы при высушивании 10 г. Вычислить процентное содержание внешней влаги.

$$W_{\text{вн}} = \frac{10 \cdot 100}{500} = 2\%.$$

Допустимое расхождение между двумя определениями 0,4%.

Определение аналитической влаги. Удаление влаги из топлива проводят в сушильном шкафу при температуре $102\text{--}105^\circ$. Для получения правильных результатов следует точно выдерживать температурный режим и время сушки. При нагревании топлива при $102\text{--}105^\circ$ удаляется только адсорбированная влага; влага же, содержащаяся в минеральной части топлива, остается. Одновременно протекают побочные процессы, которые искажают результаты определения: окисление углерода топлива и разложение гуминовых кислот, содержащихся в торфе и бурых углях. Окисление увеличивает массу пробы, а разложение гуминовых кислот приводит к потере массы. Оба процесса приблизительно компенсируют друг друга, поэтому для проведения технического анализа метод достаточно точен. Надо помнить, что при температуре выше 110° и длительном нагревании точность результата определения становится недостаточной.

Часто в ходе анализа обнаруживается, что масса пробы вначале уменьшается, а затем увеличивается. В этом случае за постоянную принимают наименьшую массу, полученную при сушке пробы.

Способы определения аналитической влаги зависят от вида топлива, степени измельчения и его предварительной подсушки. Навеску $2\text{--}3$ г опилок, доведенных до воздушно-сухого состояния (с точностью до 0,001 г), сушат при температуре $105\text{--}110^\circ$ в течение 2 ч. Длительность повторных сушек 1 ч. Навеску перед взвешиванием охлаждают в эксикаторе. Контрольные сушки повторяют до тех пор, пока убыль массы между двумя сушками не составит менее 0,001 г или не станет возрастать.

Навеска и способ определения влаги торфа зависят от состояния пробы. При анализе воздушно-сухого торфа берут навеску 2 г с точностью до 0,002 г, а для торфа, не доведенного до этого состояния, $10 \div 15$ г с точностью 0,001 г. Навески помещают в бюксы диаметром около 40 мм. Слой торфа не должен быть более 2,5 см. Навески помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до $70\text{--}80^\circ$. Температуру постепенно повышают до $105\text{--}110^\circ$. Пробы, доведенные до воздушно-сухого состояния, сушат 2 ч. Повторные сушки ведут по 30 мин, пока разность двух последовательных взвешиваний будет не более 0,002 г. Пробы, не доведенные до воздушно-сухого состояния, сушат 4,5 ч; повторные сушки ведут по 1 ч. Разность двух последовательных взвешиваний, должна быть не более 0,01 г.

Пробу угля тщательно перемешивают в закрытой банке. Величина навески зависит от степени дисперсности аналитической пробы. При размере частиц угля до 3 мм навеску берут 10 г, при 0,2 мм $1 \div 2$ г. Навеску помещают в бюкс диаметром 35—40 мм. Высота слоя должна быть не более 5 мм. Открытый бюкс с навеской угля выдерживают

в предварительно нагретом до 102—105° сушильном шкафу в течение 1 ч. Затем бюкс вынимают из шкафа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. После взвешивания бюкс вновь ставят в сушильный шкаф для контрольной просушки на 30 мин, снова охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Контрольные просушки повторяют до тех пор, пока убыль массы между двумя подсушками станет меньше 0,0012 г или станет возрастать. В последнем случае в расчет принимают предпоследнюю массу.

Аналитическую влагу в сланцах при размере частиц 0,2 мм определяют так же, как в углях, только первую сушку проводят в течение 2 ч, а контрольные — по 1 ч. Процентное содержание аналитической влаги рассчитывают по формуле

$$W^a = \frac{g_2}{g_1} 100, \quad (III, 3)$$

где g_1 — навеска, г; g_2 — убыль навески при высушивании, г.

Допустимое расхождение между двумя параллельными определениями 0,2%.

Определение общего содержания влаги. Общую влагу относят к массе рабочего топлива (т. е. до первоначальной сушки топлива). Общую влагу рассчитывают как сумму внешней и аналитической влаги, пересчитанную на рабочее состояние топлива:

$$W_{\text{общ}}^p = W_{\text{вн}} + W_1^a. \quad (III, 4)$$

Содержание аналитической влаги W^a рассчитывают на аналитическое (воздушно-сухое) состояние топлива. Поскольку топливо в аналитическом состоянии весит меньше, чем в рабочем, то процентное содержание аналитической влаги, отнесенное к рабочему состоянию, будет меньше. Если принять массу топлива в рабочем состоянии за 100%, а содержание в ней внешней влаги — за $W_{\text{вн}}\%$, то масса топлива в аналитическом состоянии будет равна $(100 - W_{\text{вн}})\%$. Обозначив содержание аналитической влаги в рабочем топливе через W_1^a , можно написать пропорцию

$$W_1^a : W^a = (100 - W_{\text{вн}}) : 100,$$

откуда находим

$$W_1^a = W^a \frac{100 - W_{\text{вн}}}{100}.$$

Зная содержание внешней и аналитической влаги, находят общую влагу по формуле

$$W_{\text{общ}} = W_{\text{вн}} + W^a \frac{100 - W_{\text{вн}}}{100}. \quad (III, 5)$$

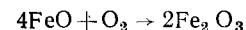
Ускоренный метод определения аналитической влаги в угле и торфе. Этот метод требует точного соблюдения параметров, установленных предварительными опытами для каждого вида топлива: величины навески, температуры, степени заполнения шкафа навесками, продол-

жительности сушки. Метод несколько уступает в точности обычному способу, однако он удобен для быстрого определения влажности твердого топлива.

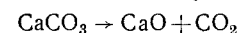
Бюкс с навеской угля 2—3 г ставят в предварительно разогретый до 180° сушильный шкаф и сушат при этой температуре в течение 20 мин. Охлаждение навески, взвешивание и расчет процентного содержания влаги производятся по методике, описанной в предыдущих опытах; контрольных сушек не проводят.

Для определения влаги в торфе навеску 8—10 г, помещенную в бюкс, вносят в шкаф, предварительно нагретый до 170—180°. При этом температура в шкафу должна понизиться до 140—145°. Сушку ведут в течение 30 мин. После этого бюкс с навеской охлаждают и взвешивают с точностью до 0,01 г.

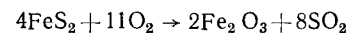
Определение содержания золы. Золой называют негорючие части топлива, остающиеся после его сжигания или прокаливания. Зола по своему составу несколько отличается от исходных минеральных примесей из-за частичных изменений их под воздействием высокой температуры. В состав минеральной примеси твердого топлива входят самые разнообразные вещества. В угле содержится также и загрязнения, попадающие в него при добыче. Содержание золы при техническом анализе угля определяют прокаливанием навески при полном доступе воздуха. Ряд минеральных соединений, в том числе карбонаты, сульфаты и пирит, разлагаются, и масса навесок уменьшается. При прокаливании золы протекают следующие основные превращения: силикаты теряют свою кристаллизационную и гидратную воду; соли железа (II) превращаются в соединения железа (III):



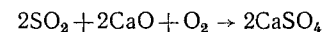
карбонаты разлагаются с выделением двуокиси углерода



пирит окисляется с образованием окиси железа и двуокиси серы



двуокись серы реагирует с окисью кальция и кислородом воздуха



гипс теряет кристаллизационную воду



соли щелочных металлов — хлориды, карбонаты и другие — частично улетучиваются или разлагаются.

Большинство углей обладает значительной зольностью, например, угли Донбасса содержат золы до 20%. Средняя зольность углей — 13%. Примерный состав золы (%): кремнезем 18—60; окись железа 6—41; окись алюминия 6—39; окись кальция 1,5—23,6; окись магния 0,4—3. При определении золы в топливе пользуются следующими условными обозначениями: A — зола; A^p — процентное содержание золы в рабочем топливе; A^a — процентное содержание золы

в аналитической пробе топлива; A^o — процентное содержание золы в сухом топливе.

Для озоления и прокаливания навесок топлива не рекомендуется пользоваться газовыми горелками, так как этот метод нагрева не обеспечивает должного измерения температуры, а также поддержания заданной температуры, а восходящие от тигля горячие газы препятствуют доступу кислорода к озоляемой навеске.

Выполнение определения зольности способом медленного озоления. Навески берут из аналитической пробы, доведенной до аналитического состояния. Навеска угля (всех сортов) или горючих сланцев должна составлять $1 \div 2$ г, торфа $1 \div 3$ г, древесных опилок $2 \div 5$ г. Навеску помещают в предварительно прокаленный и доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель или лодочку. При этом навеска должна занимать не больше половины объема (тигель диаметром 30—45 мм и высотой не менее 20 мм). Во избежание потери пылевидного топлива при быстром воспламенении тигель с навеской ставят в холодный или нагретый не выше 300° муфель, причем дверцу муфеля оставляют открытой до полного сгорания топлива. Затем температуру в муфеле медленно в течение 1—1,5 ч поднимают до $800 \pm 25^\circ$ (для угля и торфа) или до $850 \pm 25^\circ$ (для сланцев) и, закрыв дверцу муфеля, прокаливают навеску при этой температуре в течение 2 ч.

Тигель с золой вынимают из муфеля, ставят на асбестовую пластинку, охлаждают сначала на воздухе в течение 6 мин, а потом до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают. Затем выполняют контрольные получасовые прокаливания, повторяя их до тех пор, пока масса не станет уменьшаться меньше чем на 0,1%. В расчет принимают последний результат. Массу зольного остатка в тигле выражают в процентах к взятой навеске угля и принимают ее за содержание золы в аналитической пробе (A^a).

$$A^a = \frac{g_2}{g_1} 100, \quad (III, 6)$$

где A^a — содержание золы в аналитической пробе топлива, %; g_2 — масса золы, г; g_1 — навеска, г.

Содержание золы в пересчете на массу сухого топлива (A^c) рассчитывают по формуле

$$A^c = A^a \frac{100}{100 - W^a}, \quad (III, 7)$$

где W^a — содержание влаги в аналитической пробе топлива, %.

Процентное содержание золы по отношению к рабочему топливу (A^p) рассчитывают по формуле

$$A^p = A^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a}, \quad (III, 8)$$

где W^p — содержание влаги в рабочем топливе, %.

В практике часто приходится производить пересчеты содержания золы на топливо различной влажности, на сухой уголь и на горючую массу. Зольность влажного угля на зольность сухого пересчитывают в процентах по формулам

$$A^c = A^a \frac{100}{100 - W^a}, \quad A^c = A^p \frac{100}{100 - W^p}; \quad (III, 9)$$

зольность сухого угля на зольность влажного

$$A^a = A^c \frac{100 - W^a}{100}, \quad A^p = A^c \frac{100 - W^p}{100}, \quad (III, 10)$$

а зольность угля одной влажности на зольность угля другой влажности

$$A^p = A^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a}, \quad A^a = A^p \frac{100 - W^a}{100 - W^p}.$$

Выполнение определения зольности способом быстрого озоления. Величины навесок топлива берут такими же, как и при медленном озолении. Озоление углей и сланцев ведут при $850 \pm 25^\circ$, торфа — $800 \pm 25^\circ$. У предварительно нагретого до 850° муфеля откидывают дверцу и помещают на нее керамическую или металлическую пластинку длиной 250 мм и шириной, равной ширине рабочего пространства муфеля. Лодочки с навесками угля и сланца устанавливают на пластинке в 3—4 ряда по всей ширине рабочего пространства муфеля. Первый ряд располагают у самого входа в муфель. В таком положении лодочки выдерживают в течение 10 мин. Затем постепенно ряд за рядом лодочки с навесками продвигают со скоростью 1 см/мин в среднюю часть муфеля. Затем дверцу закрывают и навески выдерживают в течение 40 мин. После этого их вынимают из муфеля и определение ведут по методике, описанной на стр. 124, с той разницей, что контрольные прокаливания длятся по 15 мин.

Определение зольности в углях по ускоренному методу длится около 3 ч, а по методу медленного озоления — до 7 ч. Пределы расхождения аналитических данных при параллельных определениях золы в угле при содержании ее до 12% допускаются не более 0,2%, от 12 до 25% — не более 0,3% и свыше 25% — не более 0,5%.

При анализе торфа тигель с навеской ставят в раскаленный муфель и дверцу закрывают. Через 15 мин крышку с тигля снимают и прокаливают дополнительно 60 мин. Контрольные прокаливания для торфа не производят. Допустимые пределы расхождения при параллельных определениях золы в торфе при содержании ее до 8% допускаются не более 0,3%, от 8 до 20% — не более 0,5% и свыше 20% золы — не более 1,0%.

Расчеты проводят по формулам (III, 9).

Пример. Аналитическая навеска угля 1,3200 г. После прокаливания масса золы составила 0,1200 г. Влага угля $W^a = 2,40\%$, $W^p = 5,10\%$.

Вычислить A^a , A^p и A^c в навеске угля.

Решение 1. Определим процентное содержание золы в аналитической пробе:

$$A^a = \frac{g_2}{g_1} \cdot 100 = \frac{0,1200 \cdot 100}{1,3200} = 9,09\%.$$

2. Вычислим процентное содержание золы в рабочем топливе:

$$A^p = A^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a} = 9,09 \frac{100 - 5,10}{100 - 2,40} = 8,74\%.$$

3. Вычислим процентное содержание золы в пересчете на сухой уголь:

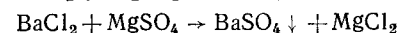
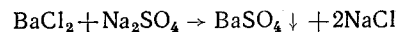
$$A^c = A^a \frac{100}{100 - W^a} = 9,09 \frac{100}{100 - 2,40} = 9,31\%.$$

Определение содержания серы. В угле содержатся пиритная сера (сульфидная), сера органических соединений и сульфатная:

$$S_{\text{общ}} = S_{\text{пир}} + S_{\text{орг}} + S_{\text{сульф}}.$$

При сжигании навески угля сгорает и превращается в двуокись пиритная и органическая сера, а сульфатная остается в золе. Поэтому при коксовании угля до 70% серы переходит в кокс. Двуокись серы, образующаяся при разложении пирита, частично связывается некоторыми окислами металлов и увеличивает содержание серы в коксе. Сера — одна из наиболее нежелательных примесей в угле. При выплавке чугуна сера из кокса переходит в чугун, придавая ему повышенную хрупкость. В литейном коксе допускается не более 1% серы. Кокс, содержащий серу, не пригоден для выплавки качественных металлов. Содержание серы в углях различных бассейнов неодинаково. Так, например, уголь Кизельского бассейна (Урал) содержит до 6% серы, Карагандинского — около 0,5%.

Наиболее распространенный метод определения общего содержания серы в угле — метод Эшка — прокаливание угля со смесью, состоящей из 1 вес. ч. воды Na_2CO_3 и 2 вес. ч. окиси магния MgO или двуокиси марганца MnO_2 . Сера, находящаяся в угле, при этом переходит в растворимые в воде соединения. В основном образуются сульфиты натрия, которые окисляются кислородом воздуха до соответствующих сульфатов. Образующиеся Na_2SO_4 и MgSO_4 выщелачивают водой, а сульфат-ионы осаждают в виде сульфата бария:



Количество образующегося сульфата бария определяют весовым методом и по нему рассчитывают содержание серы в угле. При расчете применяют следующие условные обозначения: $S_{\text{общ}}^a$ — процентное содержание серы в аналитической пробе топлива; S^p и S^c — процентное содержание серы в рабочем и сухом топливе соответственно.

Выполнение определения. В зависимости от предполагаемого содержания серы в угле берут следующие навески: при содержании серы до 4% — около 1г, а выше 4% — около 0,5 г. Навес-

ку помещают в тигель и тщательно перемешивают платиновой проволочкой с 2 г смеси Эшка, затем содержимое тигля покрывают сверху 1 г этой же смеси. Смесь берут с точностью до 0,1 г, она не должна содержать более 0,02% серы. Тигель помещают в холодный муфель или тигельную печь и постепенно (в течение 2—2,5 ч) нагревают до 800—850°. При этой температуре дают выдержку 1,5—2 ч. Когда сгорит весь уголь, нагревание прекращают. Показателем служит изменение окраски навески (из серой в розовую или желтую). После охлаждения содержимое тигля разрыхляют платиновой палочкой и высыпают в стакан емкостью 350 мл, прибавляют 100—150 мл горячей дистиллированной воды, смывая приставшие к стенкам тигля частицы, и нагревают до кипения. (Если частицы не смываются со стенок, тигель помещают в стакан.) Если при выщелачивании сульфатов натрия и магния обнаруживаются черные частицы, обычно всплывающие, определение повторяют. Содержимому стакана дают отстояться и прозрачную жидкость декантируют через обычный фильтр. К осадку в стакане прибавляют 50 мл горячей дистиллированной воды. Декантацию проводят 3—4 раза, после чего осадок смывают на фильтр, где его несколько раз промывают сильной струей из промывалки. В полученном растворе содержатся сульфаты магния и натрия.

Из раствора осаждают BaSO_4 , для чего раствор нейтрализуют 10%-ным раствором HCl , добавляют избыток (5 мл) HCl , нагревают до кипения и приливают 10 мл нагретого до кипения 5%-ного раствора хлористого бария. Раствор нагревают в течение 2 ч на кипящей водяной бане, а затем 12 ч выдерживают при комнатной температуре. Содержимое стакана фильтруют через плотный беззольный фильтр. Осадок BaSO_4 промывают на фильтре горячей водой до полного удаления ионов хлора, контролируя их наличие в фильтрате азотнокислым серебром. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель и слегка уплотняют платиновой палочкой. Осторожно подогревая, фильтр с осадком сначала высушивают, а затем обугливают, не давая ему загореться. Тигель с осадком прокалывают в муфеле или на горелке при 800—850° С. Прокалывание ведут до постоянной массы.

Содержание серы в исследуемом угле $S_{\text{общ}}^a$ в процентах вычисляют по формуле

$$S_{\text{общ}}^a = \frac{g \cdot 0,1373 \cdot 100}{g_1},$$

где g — масса осадка BaSO_4 , г; g_1 — навеска топлива, г; 0,1373 — коэффициент пересчета массы сульфата бария на содержание в нем серы, полученный из пропорции

$$S : \text{BaSO}_4 = 32,06 : 233,42 = 0,1373.$$

Во избежание ошибки вследствие присутствия в реактивах, входящих в смесь Эшка, соединений серы можно провести «глухой» опыт, повторяющий во всех деталях определение серы без навески угля. Найденную массу сульфата бария g_2 в «глухом» опыте вычитают из массы сульфата бария g , полученной в прямом опыте.

Для пересчета содержания серы в угле различной влажности на серу сухого угля (в процентах) пользуются следующими формулами:

а) пересчет результатов анализа влажного угля на сухой:

$$S^c = S^a \frac{100}{100 - W^a}, \quad S^c = S^p \frac{100}{100 - W^p}; \quad (\text{III}, 11)$$

б) пересчет результатов анализа угля одной влажности на уголь другой влажности:

$$S^p = S^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a}, \quad S^a = S^p \frac{100 - W^a}{100 - W^p}. \quad (\text{III}, 12)$$

Допустимые расхождения аналитических данных при анализе угля на серу методом прокаливания составляют 0,1%.

Определение выхода летучих веществ. При нагревании без доступа воздуха уголь разлагается, выделяя при этом газо- и парообразные продукты, называемые летучими веществами. В зависимости от температуры нагревания после удаления летучих веществ остается твердый остаток (королек), кокс или полукокс. Летучие вещества не содержатся в свободном виде в топливе, а образуются при нагревании, поэтому говорят не о содержании летучих, а об их выходе. Выход летучих веществ зависит не только от сорта топлива, но и от условий его нагревания (сухой перегонки угля). Выход летучих веществ и одновременно определяемая спекаемость являются общими показателями, по которым можно приблизительно предугадать свойства и состав угля. В состав летучих веществ входят ценные вещества, которые широко применяются в народном хозяйстве. Так, например, летучие вещества каменного угля содержат бензол, толуол, аммиак, водород, метан, и др. Образующиеся летучие вещества при сухой перегонке дерева содержат метан, окись углерода, уксусную кислоту, метиловый спирт и др.

Твердые остатки сухой перегонки (кокс, древесный уголь) являются исключительно важными продуктами. Кокс должен быть твердым пористым и для металлургических целей сильно спекшимся. По выходу летучих веществ и виду коксового королька уголь относят к той или иной марке. Так, например, к длиннопламенным углям марки Д относят угли, дающие более 37% летучих веществ и образующие неспекающийся или слипшийся королёк; коксовые угли марки К дают 18—27% летучих веществ и сплавленный плотный королёк; тощие угли марки Т дают летучих веществ менее 8% и неспекающийся королёк. Кроме указанных марок, существует еще ряд других — газовый Г, паровичный жирный ПЖ и паровочный спекающийся ПС.

Определение выхода летучих веществ заключается в нагревании навески топлива в закрытом фарфоровом тигле при температуре $850 \pm 20^\circ$ в течение 7 мин. Остаток представляет собой кокс или золу. Выход летучих определяют по уменьшению массы навески.

Оборудование:

- 1) шахтная, муфельная или тигельная печи;
- 2) фарфоровые тигли с крышками;
- 3) крышка с подвеской для тигля (в случае шахтной или тигельной печи);
- 4) подставка для тиглей.

Шахтная или тигельная печи (рис. 58) должны быть снабжены крышками, имеющими паз по диаметру нижней поверхности крышек. Паз служит для отвода образующихся летучих веществ из печи и должен иметь сечение 1 см^2 . Для установки тигля к крышке крепится подвеска с кольцом, диаметр которого меньше диаметра тигля. Дно печи должно иметь отверстие для введения термометра на высоту от дна 5 мм. В период разогревания печь закрывают асбестовой или керамической пластинкой. Участок печи с устойчивой температурой $850 \pm 20^\circ$ определяют предварительным измерением температуры в закрытой печи. Рабочее пространство печи должно быть значительно больше диаметра тигля.

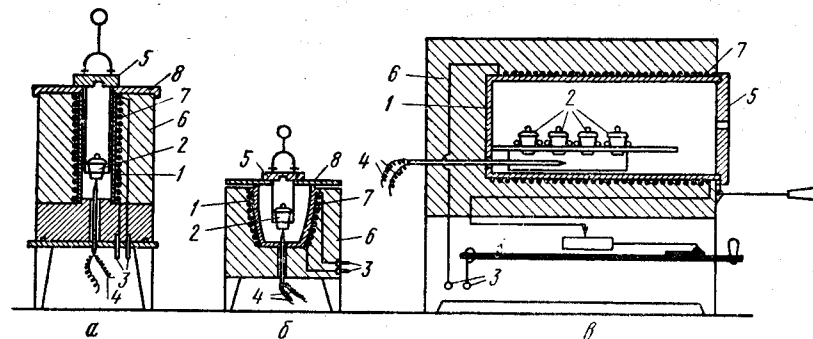


Рис. 58. Схематические разрезы электрических печей для определения выхода летучих веществ:

а — шахтная печь; б — тигельная печь; в — муфельная печь; 1 — корпус; 2 — тигель; 3 — клеммы; 4 — термометр; 5 — крышка (дверка); 6 — тепловая изоляция; 7 — нагревательный элемент; 8 — асбестовое кольцо

Муфельная печь имеет два отверстия: в передней стенке для выхода летучих веществ, в задней для установки термометра.

Фарфоровые тигли для определения летучих веществ имеют высоту 40 мм и верхний диаметр 30 мм. Крышка должна давать возможность выхода летучих веществ, но затруднять проникновение кислорода в тигель. Подвеску для тигля в шахтной или тигельной печи изготавливают из нихромовой проволоки. Тигли в муфельной печи устанавливают на специальной подставке (рис. 59). Подставка состоит из фарфоровых трубок диаметром 7—8 мм, нанизанных на нихромовую проволоку диаметром 2—3 мм.

Выполнение определения. Электрическую шахтную или тигельную печь, закрытую асбестовой или шамотной пластинкой, разогревают до устойчивой температуры 850° . На кольцо подвески устанавливают закрытый крышкой тигель с навеской аналитической пробы топлива в 1 г ($\pm 0,01$ г). Навеску бурых и длиннопламенных углей, торфа и опилок предварительно брикетируют. Пластику снимают с печи и быстро закрывают ее крышкой с подвешенным к ней тиглем. Нагревание ведут в течение 7 мин, строго контролируя темпе-

ратуру по показаниям термопары. Колебание температуры допускается в начале опыта, но спустя 3 мин должна установиться температура $850 \pm 20^\circ$. Если эта температура не установится, то опыт надо повторить.

По истечении 7 мин тигель извлекают из печи, охлаждают не более 5 мин на воздухе, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают. Таким же образом проводят определение выхода летучих веществ в муфельной печи, устанавливая на подставке 4—8 тиглей. Расстояние между подом печи и дном цилиндра должно быть

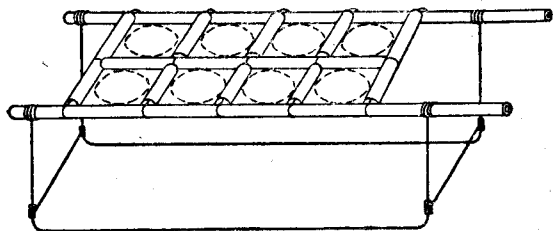


Рис. 59. Подставка для тиглей

20—30 мм. Выход летучих веществ по отношению к аналитической пробе рассчитывают по формуле

$$v^a = \frac{g_2}{g_1} \frac{100}{g_1} - W^a, \quad (\text{III}, 13)$$

где v^a — выход летучих веществ; g_2 — убыль массы, г; g_1 — навеска, г; W^a — содержание влаги в аналитической навеске, %.

Выход летучих веществ в рабочем топливе в процентах определяют по формуле

$$v^p = v^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a}. \quad (\text{III}, 14)$$

Выход летучих веществ по отношению к горючей массе топлива в процентах v^r определяют по формуле

$$v^r = v^a \frac{100}{100 - W^a - A^a}. \quad (\text{III}, 15)$$

Допустимые пределы расхождений аналитических данных при анализе угля на летучие вещества в одной и той же аналитической бе 0,5%.

Определение теплотворной способности по данным технического или элементарного анализа. Важнейшим показателем качества топлива является его теплотворная способность, или калорийность. Различают высшую и низшую теплотворные способности топлива.

Высшей теплотворной способностью Q_v называют все количество тепла, выделенное 1 кг или 1 м³ топлива при его полном сгорании, если образующиеся при этом водяные пары конденсируются в воду. Однако при сжигании топлива в топке образовавшаяся вода уходит в виде пара с продуктами горения, не выделив скрытой теплоты конденсации. Поэтому различают еще полезную, или низшую теплотворную способность топлива.

Низшей теплотворной способностью Q_n называют тепло, выделенное 1 кг или 1 м³ топлива при его полном сгорании, минус тепло, затраченное на испарение воды, содержащейся в топливе и образующейся при его сгорании.

Наиболее точно теплотворная способность может быть определена экспериментально сжиганием некоторого его количества в строго определенных условиях и измерением выделяющегося при этом тепла. Техника таких экспериментов довольно сложна и требует специального оборудования, поэтому для практических целей часто пользуются подсчетом теплотворной способности по данным технического или элементарного анализа. По данным технического анализа теплотворную способность топлива приближенно рассчитывают по формуле Гутля

$$Q_v = 82K + \alpha v^r, \quad (\text{III}, 16)$$

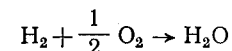
где K — выход нелетучего беззольного остатка кокса, %; v^r — выход летучих веществ по отношению к беззольному и безводному углю, %; α — коэффициент, величина которого зависит от выхода летучих веществ (при $v^r = 5\%$ $\alpha = 145$, при 10% $\alpha = 130$, при 20% $\alpha = 109$, при 40% $\alpha = 80$).

По данным элементарного анализа теплотворную способность можно определить более точно.

Д. И. Менделеев предложил следующую эмпирическую формулу для определения теплотворной способности всех видов природного топлива:

$$Q_v = 81C + 300H - 26(O - S) \text{ ккал/кг}, \quad (\text{III}, 17)$$

где C , H , O и S — соответственно процентное содержание углерода, водорода, кислорода и серы в топливе. По этой формуле определяют высшую теплотворную способность топлива. Если в топливе имеется $H\%$ водорода и $W\%$ влаги, то в 1 кг топлива будет содержаться $\frac{H}{100}$ кг водорода и $\frac{W}{100}$ кг воды. Водород, сгорая, образует воду:



Из уравнения следует, что 2 вес. ч. водорода дают 18 вес. ч. воды. Так как в 1 кг данного топлива имеется $\frac{H}{100}$ кг водорода, то воды образуется $9 \frac{H}{100}$ кг, а всего воды в продуктах горения будет $(9 \frac{H}{100} +$

+ $\frac{W}{100}$) кг. На испарение 1 кг воды требуется около 600 ккал тепла.

Следовательно, на испарение $\left(9 \frac{H}{100} + \frac{W}{100}\right)$ кг воды потребуется

$$600 \left(9 \frac{H}{100} + \frac{W}{100}\right) = 6(9H + W) \text{ ккал.}$$

Зная Q_B , можно найти Q_H по формуле

$$Q_H = Q_B - 6(9H + W) \text{ ккал/кг.}$$

В зависимости от того, как выражено содержание в топливе отдельных элементов, по этим формулам определяют теплотворную способность рабочего топлива (Q^P), сухой массы (Q^C) или горючей массы (Q^G).

Определение теплотворной способности калориметрическим методом. Сущность метода заключается в том, что навеску топлива сжигают в кислороде в закрытом сосуде (калориметрической бомбе), помещенном в сосуд с водой (калориметр). Тепло, выделяющееся при сгорании топлива, поглощается водой, бомбой, мешалкой, термометром и другими частями прибора. Зная массу каждой части прибора, воды и их удельные теплоемкости, начальную и конечную температуру, можно рассчитать количество принятого ими тепла по формуле

$$Q = c_i G_i (t_K - t_H) \text{ кал.} \quad (\text{III}, 18)$$

Расчет можно упростить, определив для данного прибора теплоемкость всех частей опытным путем. Это количество тепла, найденное опытным путем, называется *водяным числом калориметра*, или *водяным эквивалентом*. Численно оно равно количеству граммов воды (W), так как удельная теплоемкость воды равна 1 кал. Например, установлено, что теплоемкость прибора 450 кал. Это значит, что 450 кал численно равны такому же количеству воды 450 г. Число 450 и есть водяное число калориметра.

Теплоемкость частей прибора учитывается в расчетах прибавлением к массе воды G водяного эквивалента W . Формула для расчета имеет вид:

$$Q = c(G + W)(t_K - t_H) \text{ кал.} \quad (\text{III}, 19)$$

где G — масса воды; W — водяное число калориметра; t_K и t_H — соответственно конечная и начальная температуры; c — удельная теплоемкость воды.

Величину $c(G + W)$ обозначают K и называют водяным эквивалентом калориметра. В этом случае водяной эквивалент численно равен количеству воды в граммах, имеющей теплоемкость, равную сумме теплоемкостей калориметрической установки. Установка состоит из калориметрического сосуда, бомбы, мешалки, термометра и воды. При одном и том же количестве воды водяной эквивалент для данной установки есть величина постоянная.

В зависимости от температуры окружающей среды калориметрическая установка может излучать тепло или поглощать извне. Поэтому необходимо учитывать обмен тепла между прибором и окружающим пространством, что достигается внесением соответствующей поправки в расчет. Эта поправка называется поправкой на радиацию. Ее выражают в градусах. Пусть температура в приборе 22° , а температура в комнате 20° . Следовательно, прибор будет излучать тепло в окружающее пространство и температура в приборе будет уменьшаться.

Положим, что за время опыта температура прибора в результате радиации понизилась на $0,1^\circ$. Масса воды в приборе 2500 г, водяной эквивалент 500, следовательно, K равен 3000 г. В окружающее пространство прибор отдал 300 кал тепла ($K \cdot 0,1 = 3000 \cdot 0,1 = 300$). Таким образом, при опыте выделилось тепла на 300 кал больше ($K\Delta t$), чем найдено по расчету без учета теплообмена с окружающей средой. Если температура окружающего пространства выше, чем температура прибора, то поправка $K\Delta t$ будет отрицательной. Вводя поправку на радиацию, получим следующую формулу

$$Q = K(t_K - t_H \pm \Delta t) \text{ кал.} \quad (\text{III}, 20)$$

Топливо, помещенное в калориметрическую бомбу, поджигают сгорающей в атмосфере кислорода проволокой, накаляющейся электрическим током. Часто брикетик топлива подвешивают к железной или медной проволоке на нити. Величину выделяющегося при сгорании проволоки и нити тепла необходимо вычесть из найденного количества тепла. Эта тепловая поправка определяется по формуле

$$c_1 m_1 + c_2 m_2 = \Sigma st \text{ кал.} \quad (\text{III}, 21)$$

где c_1 и c_2 — соответственно удельные теплоты сгорания проволоки и нити; m_1 и m_2 — соответственно масса проволоки и нити, г.

Если навеска топлива, взятая для анализа, весит g граммов, то формула для расчета теплотворной способности в окончательном виде примет вид:

$$Q = \frac{K(t_K - t_H \pm \Delta t) - \Sigma st}{g} \text{ кал/г.} \quad (\text{III}, 22)$$

Найденная по этой формуле теплотворная способность топлива называется *теплотворной способностью по бомбе* и обозначается Q_B .

Образующиеся при сгорании топлива окислы серы и азота превращаются соответственно в серную и азотную кислоты. При кислотообразовании выделяется небольшое количество тепла, которое при обычных технических анализах не учитывается. Калориметрическая установка (рис. 60) состоит из следующих основных частей: калориметрической бомбы, сосуда калориметра мешалки, оболочки и термометра.

Калориметрическая бомба СКБ-52 состоит из (рис. 61) крышки, зажимного кольца с накаткой, стакана, металлического и резинового колец. При повышении давления в бомбе крышка поднимается и прижимает резиновое кольцо к металлическому и за-

жимному кольцам. Резиновое кольцо плотно прилегает к стенкам стакана и крышки, создавая надежную герметизацию, которая будет тем эффективнее, чем больше давление внутри бомбы (минимальное давление в бомбе, необходимое для обеспечения герметизации, $0,29\text{—}0,39\text{ Мн/м}^2$ ($3\text{—}4\text{ кгс/см}^2$)).

Входной клапан, служащий для наполнения бомбы кислородом, также самоуплотняется. Он состоит из штуцера, хлорвиниловой прокладки, находящихся в корпусе, и пружины. Хлорвиниловая прокладка закреплена в цилиндрическом клапане 9. Уплотнение достигается

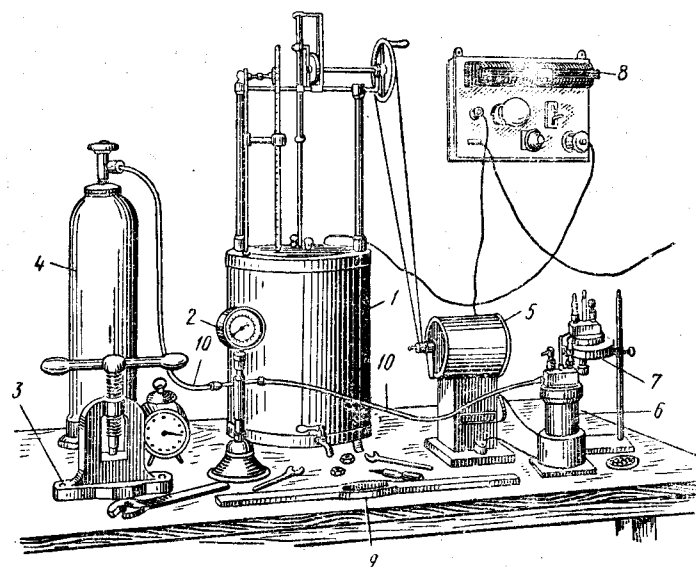


Рис. 60. Общий вид установки для определения теплотворной способности:

1 — калориметрическая установка; 2 — манометр; 3 — пресс; 4 — баллон с кислородом; 5 — электромотор; 6 — калориметрическая бомба; 7 — крышка бомбы; 8 — реостат; 9 — ключ; 10 — шланг

нажатием клапана под действием давления кислорода в бомбе на острие конца штуцера 6. Пружина служит для придания клапану вертикального положения и закрытия его при установившемся давлении в бомбе. Для герметизации в полости клапана применяется алюминиевая прокладка 11. Сверху входной клапан закрывается съёмным колпачком 12 с хлорвиниловой прокладкой 13. Внизу входной клапан заканчивается трубкой 14, ввинченной в корпус 8. Трубка служит для наполнения бомбы кислородом и одновременно является одним из электроконтактов бомбы. Электроизоляция корпуса от крышки и уплотнение его осуществляются посредством эбонитового изолятора 15, зажатого между корпусом клапана и крышкой при помощи гайки 16, шайбы 17 и эбонитовой прокладки 18.

Выходной клапан расположен в крышке бомбы и представляет собой игольчатый запорный вентиль. Выходной клапан состоит из штуцера 19, размещенного в сальниковой гайке 20. На выступающей части штуцер имеет шестиграннык и резьбу для навинчивания колпачка, гайка 20 прижимает полихлорвиниловый сальник 21 и служит для уплотнения выходного клапана, который закрывается колпачком 12 с полихлорвиниловой прокладкой 13. Колпачки клапанов одновременно служат штифтами для присоединения электропроводов при сжигании навески топлива. Токоведущий штифт 23 ввинчен на резьбу непосредственно в крышку бомбы и имеет кольцо для удержания калориметрической чашечки 24 с навеской топлива. Бомба стоит на трех ножках 25, изготовленных отдельно от стакана и укрепленных в нем на резьбе.

При сжигании навески топлива в бомбе создаются высокие температура и давление. Поэтому необходимо бомбу содержать в полной исправности. При работе с ней не следует применять значительных усилий. Герметичность достигается легким завинчиванием штуцера до упора при помощи гаечного ключа. Если после наполнения бомбы кислородом до 30 кг/см^2 герметизация не достигнута, о чем можно судить по выходу пузырьков при погружении бомбы в воду, то необходимо, вынув бомбу из воды, отвернуть зажимное кольцо; снять металлическое профильное кольцо и осмотреть резиновое кольцо. При отсутствии повреждений на резиновом кольце вновь правильно установить все детали и рукой (несколько сильнее) завинтить зажимное кольцо. При повреждении резинового кольца его заменяют новым. После работы бомбу необ-

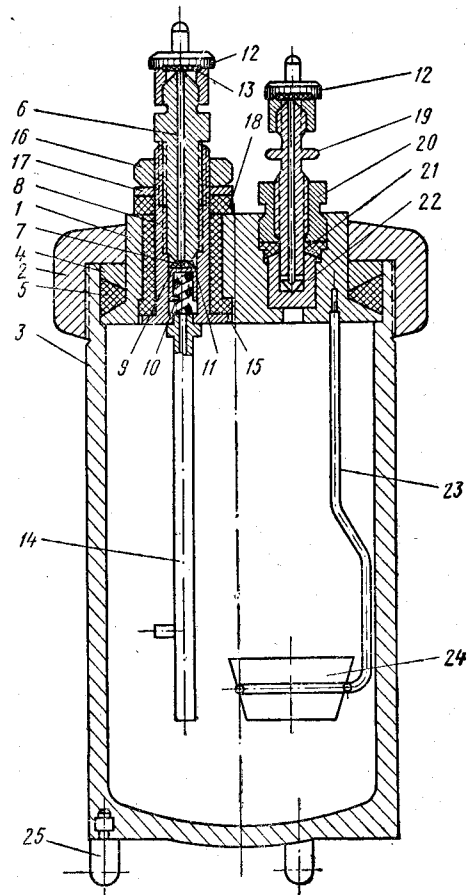


Рис. 61. Схема калориметрической бомбы:

1 — крышка; 2 — зажимное кольцо с накаткой; 3 — стакан; 4 — металлическое кольцо; 5 — резиновое кольцо; 6, 19 — штуцера; 7 — хлорвиниловая прокладка; 8 — корпус; 9 — цилиндрический клапан; 10 — пружина; 11 — алюминиевая прокладка; 12 — съёмные колпачки; 13 — хлорвиниловая прокладка; 14 — электроконтактная трубка; 15 — эбонитовый изолятор; 16 — гайка; 17 — шайба; 18 — эбонитовая прокладка; 20 — сальниковая гайка; 21 — сальник; 22 — седло; 23 — токоведущий штифт; 24 — калориметрическая чашечка; 25 — ножки

ходимо хорошо вымыть и оставить открытой с открытым и промытым водой штуцером. Во избежание коррозии штуцер рекомендует-ся продуть сухим подогретым воздухом.

Сосуд калориметра. Сосуд (ведро калориметра) служит для помещения калориметрической бомбы в воду и представляет собой легкую цилиндрической формы емкость ($\approx 2,5$ л) из латунного листа (0,3—0,4 мм).

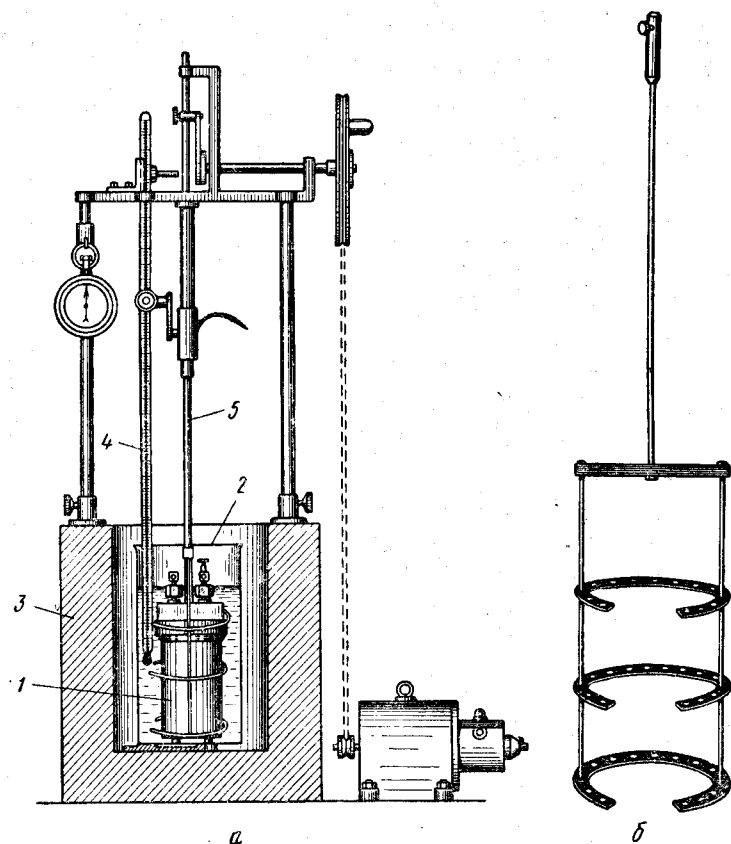


Рис. 62. Схемы калориметрической установки (а) и вертикальной мешалки (б):
1 — бомба; 2 — сосуд калориметра; 3 — оболочка; 4 — термометр;
5 — мешалка

Мешалка служит для перемешивания воды в калориметре во время опыта. Применяют вертикальные пропеллерные или геликоидальные мешалки. Устройство вертикальной мешалки показано на рис. 62. При помощи кривошипного механизма мешалке сообщается возвратно-поступательное движение ($50 \div 80$ об/мин). Верхняя пластина мешалки не должна выходить из воды, налитой в сосуд.

Калориметр с пропеллерной мешалкой имеет форму ведра (рис. 63) с двумя отделениями. В меньшем отделении, имеющем один вырез внизу, другой сверху, помещается мешалка, в большем — калориметрическая бомба. При вращении мешалки, делающей 400—600 об/мин, вода засасывается через нижнее отверстие меньшего отделения и выходит через верхнее отверстие в большее отделение.

Оболочка служит для изоляции калориметра от окружающей среды. Оболочка не исключает полностью теплообмена, но уменьшает его и делает обмен тепла калориметра с воздухом равномерным.

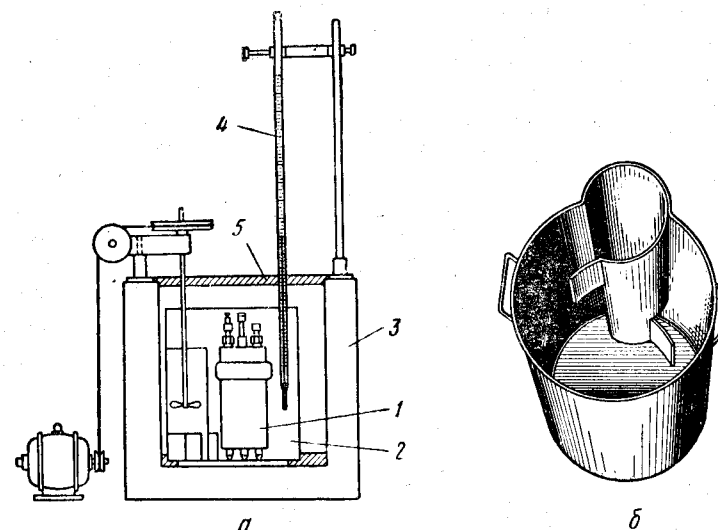


Рис. 63. Схема калориметрической установки с пропеллерной мешалкой:
а — установка; б — сосуд; 1 — калориметрическая бомба; 2 — сосуд калориметра; 3 — оболочка; 4 — термометр; 5 — крышка

Оболочка имеет двойные стенки. В межстенное пространство наливают воду. Снаружи оболочка имеет термоизоляцию из листового асбеста, который укрепляют, надевая на оболочку металлический кожух. Внутренняя поверхность оболочки должна быть полированной или окрашенной белой краской. Это увеличивает отражательную способность стенки. Калориметр ставят на дно оболочки на нетеплопроводную подставку. Во время опыта оболочку закрывают крышкой. На оболочке устанавливают держатель термометра и приводной механизм мешалки.

В калориметрической практике используют стальные кислородные баллоны небольшой емкости (10—20 л). Кислородные баллоны окрашивают в голубой цвет. Сверху баллона имеется вентиль для выпуска кислорода.

При хранении и транспортировке заполненного или пустого баллона вентиль должен быть предохранен навинчивающимся колпа-

ком. Баллон с кислородом должен быть укреплен в вертикальном положении вентилем кверху.

На вентиль кислорода не должно попадать масло — возможен взрыв.

Электролитический кислород для калориметрических целей не приемлем, так как он содержит примесь водорода, который в условиях опыта сгорает и выделяет тепло. К патрубку баллона присоединяют редуктор с манометром на $2,94 \text{ Мн/м}^2$ (30 кгс/см^2). При отсутствии редуктора можно использовать манометр на $5\text{—}6 \text{ Мн/м}^2$ ($50\text{—}60 \text{ атм}$), имеющий предохранительный клапан и отрегулированный на $3,4 \text{ Мн/м}^2$ (35 кгс/см^2). Манометр укрепляют на специальной подставке. Для соединения баллона с манометром и манометра с бомбой применяют цельнотянутые медные трубки с внутренним диаметром $1 \div 1,5 \text{ мм}$, на концах которых имеются накидные гайки.

Редуктор, манометр, трубки должны быть предохранены от попадания на них жиров и масел. Перед работой их следует обезжирить бензином, спиртом, а затем эфиром, остатки которого удаляют продуванием воздуха. Бомбу, редуктор и трубки положено один раз в год подвергать испытанию на гидростатическое давление до $10,0 \text{ Мн/м}^2$ ($\approx 100 \text{ ат}$).

Термометры в калориметрической практике применяют двух типов: ртутно-стеклянные калориметрические и метастатические. Ртутно-стеклянные термометры градуируются на измерение температуры в интервале $7\text{—}10^\circ$, например, от 15 до 25° или от 10 до 20° . Метастатические термометры не имеют постоянной шкалы и служат лишь для измерения разности температур (дифференциальные термометры) в интервале от -30 до $+200^\circ$. Шкала метастатического термометра (рис. 64) имеет длину 25 см и разделена на 5° , причем каждый градус разделен на сотые доли и при помощи лупы можно производить отсчеты с точностью до $0,001^\circ$.

К верхнему концу капилляра припаян запасной резервуар, имеющий вид петли. Он служит для переливания в него части ртути из основного нижнего резервуара термометра. Чем выше область температур, в которой надо производить измерения, тем больше ртути надо перелить из основного резервуара в запасной. Для этого термометр погружают в воду, имеющую температуру несколько выше верхнего предела температур, которые подлежат измерению. При этом ртуть поднимается по капилляру и часть ее попадает в запасной резервуар. В верхней части запасного резервуара ртуть будет удерживаться вследствие сил сцепления. Быстро вынув термометр из ванны, слегка ударяют пальцем по верхней части термометра,

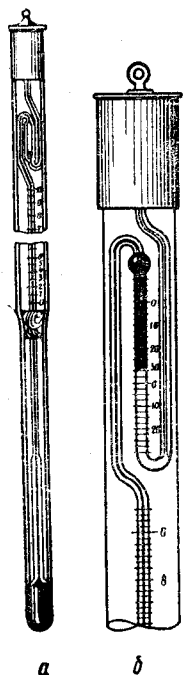


Рис. 64. Метастатический термометр:

а — общий вид;
б — резервуар

при этом происходит отрыв ртути в капилляре от находящейся в запасном резервуаре. По охлаждении термометра в основном резервуаре теперь будет меньше ртути и при исследованиях в области рабочих температур столбик ртути в капилляре будет в пределах шкалы. Когда, наоборот, термометр подготовлен к работе в области температур выше подлежащих измерению, то поступают следующим образом. Нагревают термометр настолько, чтобы часть ртути из капилляра поступила в запасной резервуар, быстро переворачивают термометр запасным резервуаром вниз так, чтобы ртуть в запасном резервуаре соединилась с каплей ртути, висящей в верхней части запасного резервуара. Затем осторожно придают термометру нормальное положение и держат его наклонно так, чтобы запасной резервуар находился выше основного. При этом ртуть будет переходить в основной резервуар по капилляру. Легким постукиванием верхней части термометра вызывают разрыв ртути. Так как количество ртути в резервуаре непостоянно, значение градуса шкалы его зависит от области измеряемых температур. Поэтому в свидетельстве поверки метастатического термометра указывается значение градуса шкалы термометра в различных интервалах температур.

Выполнение определения. Навеску топлива $0,7\text{—}1 \text{ г}$

для сжигания берут в виде порошка или брикета. Антрацит, кокс и тощие угли не брикетируются. Брикетирование производят под прессом (рис. 65) в специальной пресс-форме.

Винт ручного пресса 1, вращаясь по резьбе, перемещается вверх и вниз. На конце винта укреплен пуансон 4 со сферической вогнутой поверхностью. Матрица 5 укреплена при помощи кольцевого зазора в нижней перемычке. Полость матрицы — канал 9 — снизу закрывается вкладышем 8. Опираясь на откидную перемычку 6, вкладыш запирает полость матрицы при прессовании брикета. В загрузочную камеру матрицы, имеющую вид плоской воронки, вносят $1\text{—}1,5 \text{ г}$ топлива. Прессование брикета проводят поворачиванием винта по часовой стрелке. Затем делают один оборот рукоятки против часовой стрелки, отводят в сторону перемычку 6 и, поворачивая винт пуансоном, выталкивают брикет вместе с вкладышем в бокс, на бумагу или часовое стекло. Брикет взвешивают на аналитических весах. Брикет можно поместить в чашечку или повесить на нитке длиной около 20 см к запальной проволоке.

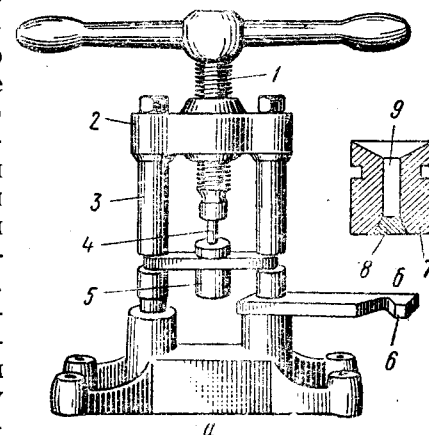


Рис. 65. Пресс для брикетирования (а) и разрез матрицы (б):

1 — винт; 2 — верхняя перемычка; 3 — стойка; 4 — пуансон; 5 — матрица; 6 — откидная перемычка; 7 — корпус матрицы; 8 — вкладыш; 9 — канал

Для сжигания навески твердого топлива применяют специальные калориметрические чашки, которые могут быть изготовлены из платины, кварца, никеля, нержавеющей стали, шамота или специальных сталей. Лучше применять платиновые чашки, так как платина при сжигании оказывает каталитическое действие на процесс горения образца. Для сжигания летучих жидких топлив (бензин, мазут, бензол и др.) применяют калориметрические чашки Зубова. Конструкция калориметрической чашки приведена на рис. 66.

Чистый и сухой калориметрический сосуд взвешивают с точностью до 0,5 г, помещают в него бомбу и наливают дистиллированной воды так, чтобы она покрывала бомбу до колпачков штуцеров. Бомбу вынимают, стараясь не выносить с ней воды. Сосуд снаружи и внутри, над уровнем воды, вытирают и снова взвешивают с точностью до 0,5 г. По разности находят количество воды, необходимое для погружения бомбы. При последующих анализах берут это же количество воды. Температура воды в калориметре должна быть на 1—1,5° ниже комнатной. Воду в оболочку калориметра наливают заблаговременно, чтобы она успела принять комнатную температуру.

В сухую и чистую бомбу наливают пипеткой 10 мл дистиллированной воды. Вода необходима для растворения образующихся в ходе опыта окислов серы и азота, а также для насыщения внутреннего объема бомбы водяными парами. Крышку бомбы устанавливают на штатив с кольцом и укрепляют чашечку с навеской топлива на кольцо токоведущего штифта. Один конец запальной проволоки (железной или медной) присоединяют к трубке, а другой — к токоведущему штифту. К середине проволоки привязывают хлопчатобумажную нить, концы которой опускают на дно чашечки так, чтобы брикет топлива прижал их. Затем крышку с надетыми резиновыми и металлическим кольцами медленно погружают до упора в стакан. При этом металлическое кольцо устанавливают обязательно косым срезом вниз. Надевают на стакан с крышкой зажимное кольцо и заворачивают его до отказа. После этого открывают выходной вентиль и присоединяют манометрическую кислородную трубку к входному штуцеру бомбы. Для вытеснения воздуха из бомбы в нее в течение 2 мин пропускают кислород при открытом выходном канале. Затем канал закрывают конусом штуцера и заполняют бомбу кислородом. Когда давление в бомбе достигнет 2,45—2,94 Мн/м² (25—30 кг/см²), закрывают вентиль кислородного баллона, отсоединяют кислородную трубку от бомбы и наворачивают колпачки на нарезанную часть штуцеров. Погружают бомбу

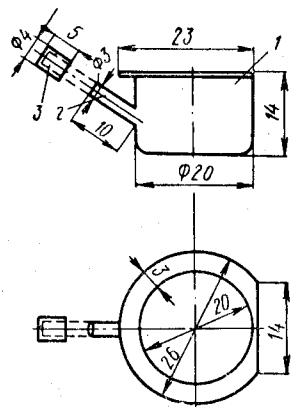


Рис. 66. Калориметрическая чашечка Зубова:

1 — корпус; 2 — тубус; 3 — колпачок

в калориметрический сосуд, держа ее за колпачки так, чтобы не касаться руками воды в калориметре.

Присоединяют токоведущие провода к клеммам бомбы и устанавливают мешалку так, чтобы она не задевала ни бомбу, ни стенки калориметра. Установив термометр, калориметр закрывают крышкой и вторично проверяют движение мешалки вращением маховика. Убедившись, что мешалка работает хорошо, включают мотор. Для хорошего перемешивания воды требуется 60—80 об/мин мешалки. Верхняя пластинка мешалки при движении не должна выходить из воды.

После того как установка собрана, включают мешалку и через 5 мин начинают вести наблюдение за показаниями термометра. По секундомеру отмечают скорость подъема температуры. Тепловой обмен между калориметром и окружающей средой считается установившимся, если за каждые 30 сек изменение температуры одинаково и не превышает 0,003°. Только после этого можно приступить к опыту. Весь опыт делится на три периода: начальный, главный и конечный.

Начальный период предшествует сжиганию топлива. По данным этого периода учитывается теплообмен между калориметром и окружающей средой в условиях начальной температуры опыта. Конечный период имеет то же назначение, но уже в условиях конечной температуры. По данным начального и конечного периодов рассчитывают поправку на радиацию. Главный период — промежуток времени, в течение которого происходит сгорание топлива и поглощение калориметром выделившегося тепла. Реперными точками этого периода являются начальная и конечная температуры. Время начального периода 5 мин. В течение этого времени каждые 30 сек записывают показания термометра. Первую запись производят после того, как установится теплообмен между калориметром и окружающей средой. Температуру определяют с точностью до 0,001°. Всего производят 11 отсчетов. Первый отсчет считается нулевым начального периода, а десятый — нулевым главного периода и десятым начального.

Главный период начинают нажатием электрокнопки. При этом на мгновение должна вспыхнуть контрольная лампочка и тотчас погаснуть. Если лампочка не погасла, то это означает, что запал не сработал и опыт надо повторить. Показания термометра записывают каждые 30 сек. Точность замера температуры зависит от скорости ее подъема:

Увеличение температуры за 30 сек, °C	>0,5	0,5÷0,1	0,1
Точность отсчета, °C	0,1	0,01	0,001

В течение главного периода температура повышается, а затем наступает постепенное ее понижение. Если температура в комнате значительно выше, чем в калориметре, то после быстрого подъема ее падение не наступит, и она, хотя и с уменьшающейся скоростью, будет подниматься. Температуру записывают в главном периоде через каждые 30 сек, до тех пор, пока ее изменение (падение или подъем) не станет равномерным и не превышающим 0,003° за каждые полминуты. Проводят два отсчета и главный период считают оконченным. Продолжительность главного периода строго не регламентируется. Обычно этот пе-

риод содержит 10—16 отсчетов. Последний отсчет главного периода является нулевым отсчетом конечного периода. Конечный период продолжается 5 мин и должен содержать 10 отсчетов температуры.

По окончании опыта останавливают мешалку, снимают крышку калориметра, вынимают термометр и, протерев его досуха, убирают в футляр. Удаляют мешалку и извлекают из калориметра бомбу, после чего отключают от нее электропровода. Вытерев бомбу снаружи, ставят ее на стол. Осторожно открывают штуцер выходного клапана бомбы и медленно, в течение 4—5 мин, выпускают газообразные продукты сгорания. Затем свертывают зажимное кольцо и вынимают крышку бомбы. Сняв крышку, осматривают внутренние поверхности крышки и бомбы. Если имеется налет сажи или остались несгоревшие куски топлива, то опыт считают неудавшимся и его надо повторить.

Внутреннюю поверхность крышки промывают из промывалки дистиллированной водой, вытирают и кладут ее на кольцо штатива. Цилиндр бомбы также промывают и сушат. Калориметр извлекают из оболочки, выливают из него воду и вытирают. Теплотворную способность топлива рассчитывают по формуле

$$Q_6 = \frac{K(t_k - t_n \pm \Delta t) - \Sigma cm}{g} \text{ [кал/г]}. \quad (\text{III}, 23)$$

Поправку на радиацию Δt определяют по формуле А. Н. Щукарева

$$\Delta t = nv + \frac{v_1 - v}{2} (m + 2r) \quad (\text{III}, 24)$$

или Бунте

$$\Delta t = \frac{v + v_1}{2} m + v_1 r, \quad (\text{III}, 25)$$

где n — число отсчетов температуры в главном периоде; m — число полуминутных промежутков между отсчетами температуры в главном периоде, когда температура изменялась более чем на $0,3^\circ$ (в том числе и первый промежуток, хотя температура здесь может изменяться менее чем на $0,3^\circ$); r — число полуминутных промежутков между отсчетами температуры в главном периоде, когда температура изменялась менее чем на $0,3^\circ$; v — среднее изменение температуры за один полуминутный промежуток в начальном периоде; v_1 — среднее изменение температуры за один полуминутный промежуток в конечном периоде.

Поправки на теплообразование от нити и запала рассчитывают на основании теплот их горения. Воспламенение навески топлива в бомбе происходит от накаливаемой металлической проволоки, по которой проходит электрический ток. В атмосфере кислорода железная проволока сгорает до Fe_2O_3 . Выделяемое при сгорании запала и нити тепло должно быть учтено при определении теплотворной способности топлива. Обычно проволока сгорает не полностью и на дне бомбы остаются сплавленные, а на подводящих электродах —

несгоревшие кусочки проволоки. Количество сгоревшей проволоки находят по разности. На практике кроме железной применяют никелевые и медные проволоки. Для зажигания навески применяют также коллодиевую ленту. Теплота горения железной проволоки 6,7 кдж (1600 кал), медной — 2,5 кдж (600 кал), никелевой — 3,2 кдж (775 кал), хлопчатобумажной нити 16,7 кдж (4000 кал), коллодиевой ленты — 9,4 кдж (2250 кал). Зная эти данные и массы нити и запала, легко рассчитать поправку по приведенным формулам (III, 24) и (III, 25).

Определение водяного эквивалента калориметра. Водяной эквивалент калориметра проверяют не реже одного раза в течение 6 месяцев по веществу, теплотворная способность которого точно известна. Такое стандартное вещество должно отвечать следующим требованиям: не содержать примесей, не быть гигроскопичным, обладать стойкостью к окислению и термостабильностью. Этим требованиям отвечает *бензойная кислота*. Теплотворная способность ее равна 6329 кал/г. Бензойная кислота полностью сгорает только в хорошо спрессованном виде, и это надо учитывать при изготовлении из нее брикета. Навеску бензойной кислоты $1 \div 1,2$ г берут с точностью до 0,0002 г.

Опыт выполняют по методике для определения теплотворной способности топлива (см. стр. 139). При определении водяного эквивалента калориметра по бензойной кислоте вводят поправку на теплоту образования азотной кислоты. Количество образовавшейся азотной кислоты определяют в «смыве бомбы» после сжигания. Водный раствор предварительно нагревают до кипения и выдерживают 5 мин для удаления двуокси углерода. Охлажденный раствор титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора метилового оранжевого: 1 мл точно 0,1 н. раствора едкого натра соответствует 1,43 кал.

По данным калориметрического опыта водяной эквивалент K вычисляют по формуле

$$K = \frac{[6329 \cdot g + \Sigma cm + 1,43 v]}{(t_k - t_n \pm \Delta t) H}, \quad (\text{III}, 26)$$

где 6329 — теплота сгорания эталонной бензойной кислоты, кал/г; g — навеска бензойной кислоты, г; v — объем 0,1 н. раствора Na OH, израсходованный на титрование смыва бомбы, мл; H — значение градуса при работе с метастатическим термометром (при работе со специальным калориметрическим термометром $H = 1^\circ$). Численное значение K получают как среднее арифметическое пяти определений, расхождение между которыми не должно превышать 10.

Определение высшей и низшей теплотворной способности. При техническом анализе топлива обычно за высшую теплотворную способность принимают теплотворную способность по бомбе Q_6 .

В тех случаях, когда имеется необходимость получить более точное значение Q_v , ее определяют, учитывая теплоту образования и растворения кислот при сжигании навески топлива. При образовании и растворении 1 ммоль HNO_3 выделяется 1,43 кал, а при сгорании серы и раст-

ворении H_2SO_4 выделяется 22,5 кал на каждый процент серы, содержащейся в топливе. Высшую теплотворную способность рассчитывают:

$$Q_B = Q_6 - 1,43v - 22,5 S \text{ [кал]}, \quad (III, 27)$$

или

$$Q_B = 4,1868 (Q_6 - 1,43v - 22,5 S) \text{ [дж]}, \quad (III, 28)$$

где v — количество 0,1 н. раствора NaOH, израсходованное на титрование образовавшейся азотной кислоты, мл; S — количество окислившейся серы, %.

Для определения количества образовавшейся азотной и серной кислоты стакан, содержащий смывы из бомбы, накрывают стеклом, нагревают до кипения и кипятят 4—5 мин для удаления CO_2 . Охладив стакан, прибавляют две капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором едкого бария до появления не исчезающей в течение 1 мин розовой окраски. При этом оттитровывается азотная и серная кислоты. Затем к раствору прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора Na_2CO_3 для перевода образовавшегося при первом титровании азотнокислого бария в нерастворимый углекислый барий, нагревают до кипения и кипятят 4—5 мин. После охлаждения переводят содержимое стакана вместе с осадком в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют дистиллированной водой до

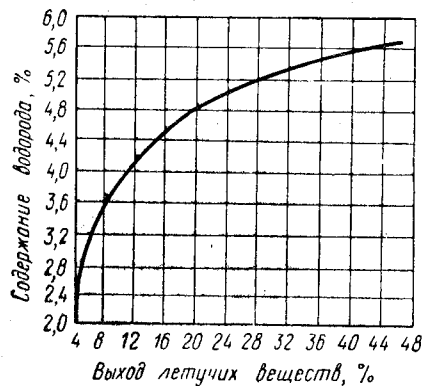


Рис. 67. Зависимость содержания водорода от выхода летучих веществ для каменного угля

метки. Раствор фильтруют через плотный сухой фильтр в мерную колбу емкостью 200 мл, выливают в стакан и в присутствии метилового оранжевого оттитровывают избыток углекислого натрия 0,1 н. соляной кислотой до появления розовой окраски.

Низшую теплотворную способность рассчитывают по формуле

$$Q_H = Q_B - 6(9H + W) \text{ [кал]}.$$

Величину Q_B в техническом анализе заменяют Q_6 . Процентное содержание водорода для данного вида топлива является почти постоянной величиной. Для каменных углей содержание водорода можно определить по графику (рис. 67), зная процентное содержание летучих веществ.

Пример. Рассчитать для каменного угля Q_H по следующим данным: $Q_6^a = 4250$ кал/г; $W^a = 14,8\%$; выход летучих веществ 43%.

Решение. По графику (рис. 67) находим содержание водорода, отвечающее 43% летучих веществ. Оно равно 5,5%.

$$Q_H = 4250 - 6(9 \cdot 5,5 + 14,8) = 3864 \text{ кал/г} = 16,18 \text{ Мдж/кг}.$$

Теплотворную способность топлива по данным опыта рассчитывают по формуле

$$Q_B = \frac{KH [(t_K + h_K) - (t_H - h_H) \pm \Delta t] - \Sigma cm - 1,43v - 22,5 S}{g} \text{ кал}, \quad (III, 29)$$

где H — значение градуса при применении метастатического термометра; K — водяной эквивалент калориметра; t_H — начальная температура опыта; h_H и h_K — поправки на калибр термометра при температуре t_H и температуре t_K соответственно; t_K — конечная температура главного периода; g — навеска топлива, г; S — содержание серы в топливе, %; v — количество 0,1 н. раствора NaOH, израсходованное на титрование азотной кислоты, мл.

Определение теплотворной способности жидкого топлива. Теплотворную способность высококипящих жидких топлив: мазута, солярового масла и даже керосина определяют в обычной калориметрической чашке. Жидкое топливо наливают в предварительно прокаленную и взвешенную чашку и в ней взвешивают. Для легко летучих жидких сортов топлива (бензин, газойль и др.) применяют чашку Зубова (см. рис. 66).

Калориметрическую чашку Зубова прокаливают, охлаждают и взвешивают. Из предварительно приготовленной коллодиевой пленки вырезают кружок, диаметр которого на 8 мм больше диаметра чашки с учетом бортика. Приготавливают запальную коллодиевую полоску шириной 6—8 мм и длиной 30—35 мм. Стеклопалочкой наносят каплю раствора пленки в ацетоне на внутреннюю стенку чашки против отверстия и прикрепляют полоску так, чтобы нижний конец ее доходил до дна. Затем смазывают борт чашки около полоски и огибают ее свободную часть. Смазывают клеящим раствором борт и приклеивают коллодиевый кружок пленки. При этом необходимо достигнуть полной герметичности. Выступающую часть пленки ножницами обрезают по диаметру борта и оставляют чашку на воздухе на 2—3 ч с открытым отверстием для просушки. Закрыв отверстие чашки пробкой, делают прокол в выступающей части запальной полоски, взвешивают чашку и определяют массу пленки. В приготовленную таким образом чашку при помощи пипетки с оттянутым концом наливают через отверстие испытываемую жидкость, закрывают отверстие пробкой, взвешивают и определяют навеску жидкости.

Чашку с жидкостью укрепляют в кольце токоведущего штифта, пропуская пробку через прорезь в кольце. Один конец запальной проволоки присоединяют к трубке, другой продевают через прокол в запальной полоске и прикрепляют к токоведущему штифту. Потом тонкой иглой делают 2—3 прокола в пленке, чтобы при наполнении бомбы кислородом она не лопнула, осторожно закрывают бомбу и наполняют ее кислородом. Далее калориметрическое определение проводят так же, как при определении теплотворной способности твердого топлива. Теплотворную способность пленки определяют опытным путем.

Для приготовления пленки берут коллодий или 5—8%-ный раствор кино- или фотопленки в ацетоне. Пленку замачивают в горячей воде,

удаляют слой эмульсии и сушат. Взвешивают необходимое количество пленки и, разрезав ее на мелкие кусочки, помещают в колбу. В колбу наливают рассчитанное количество ацетона, закрывают ее пробкой и при взбалтывании растворяют пленку. Приготовленный раствор наливают на плоскую поверхность кристаллизатора из расчета 4—5 мл для получения кружочка диаметром 10 см. Наклоняя кристаллизатор в разных направлениях, распределяют раствор ровным слоем. Через 10—15 мин, как только поверхность пленки станет матовой, покрывают ее слоем горячей воды, и, когда пленка станет собираться в складки и отставать, ее отделяют от дна кристаллизатора и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Литература

- Вильямс В. Р. Топливо. Смазочные материалы. Сельхозгиз, 1961.
Гапон И. И., Никитин А. Д. Лабораторный контроль коксохимического производства. Металлургиздат, 1951.
Меньковский Н. А., Каминский В. С. и др. Технический анализ углей. Углетехиздат, 1952.
ГОСТ 147—54. Метод определения теплоты сгорания.
ГОСТ 9080—59. Метод приготовления аналитических проб.
ГОСТ 7302—54. Методы ускоренного определения влаги и зольности торфа.
ГОСТ 7303—54. Метод определения объемного выхода летучих веществ.
ГОСТ 8606—57. Методы определения содержания серы.

ГЛАВА IV НЕФТЕПРОДУКТЫ

§ 20. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НЕФТЕПРОДУКТАХ

По внешнему виду нефть — маслянистая жидкость от светло-зеленого до темно-коричневого или почти черного цвета, обладающая характерным запахом и заметной флуоресценцией. По химическому составу нефть представляет собой сложную смесь углеводородов, включающую значительные количества кислородных, сернистых и азотистых соединений. Несмотря на то что нефти различных месторождений резко отличаются по своему составу и свойствам, содержание некоторых элементов в них колеблется незначительно. В большинстве нефтей содержание углерода составляет 84—85%, водорода 12—14%, кислорода, серы и азота 1—2%. Плотность большинства нефтей 0,8—0,95.

Нефть служит сырьем для получения различных видов топлива, смазочных и специальных масел, консистентных смазок, искусственного каучука, различных лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, спиртов, красителей и многих других веществ, крайне необходимых для развития многих отраслей народного хозяйства. Продукты переработки нефти находят применение также в пищевой промышленности. Основным и наиболее распространенным процессом переработки нефти является прямая или фракционная перегонка. Каждая фракция содержит в себе смесь углеводородов, более или менее сходных между собой по своим свойствам. Нефтяные продукты разделяют на три основных класса:

- 1) топливо жидкое и газообразное;
- 2) масла смазочные;
- 3) нефтяные продукты промышленного и бытового потребления.

§ 21. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К НЕФТЕПРОДУКТАМ

Моторное топливо. Моторное топливо подразделяют на три группы: карбюраторное, дизельное и котельное. К карбюраторному топливу относят бензин, лигроин, керосин. Дизельное топливо предназначается для двигателей, работающих с воспламенением от сжатия, без постороннего источника зажигания. В качестве дизельного топлива в основном используют керосиновые, газойлевые и соляровые фракции, получаемые при перегонке нефти. Котельное топливо применяют для сжигания под паровым котлом, в металлургических и других печах.

В качестве котельного топлива применяют мазуты, которые не могут быть использованы для получения смазочных масел.

Каждый вид топлива подразделяют на марки, свойства которых должны отвечать требованиям ГОСТа. В ГОСТах указаны численные значения основных физико-химических свойств: вязкость, фракционный состав, механические примеси, коксуемость, кислотность, температура воспламенения и застывания, содержание влаги, серы и других соединений. По этим данным можно установить, как топливо будет сгорать в двигателе, какова его испаряемость, насколько устойчиво будет происходить образование рабочей смеси, не будет ли оно давать больших нагароотложений.

Топливо для карбюраторных двигателей с течением времени, под действием света, кислорода воздуха и тепла изменяется, в нем накапливаются темные, густые, клейкие вещества, называемые смолами. Наличие смол в топливе ухудшает работу двигателя: значительно снижается мощность и экономичность двигателя. В связи с этим содержание смол строго нормируется стандартом и оценивается количеством миллиграммов смолы, содержащейся в 100 мл топлива. Качество топлива определяется его антидетонационными свойствами и количественно оценивается октановым числом.

Кроме перечисленных физико-химических показателей, качество дизельного топлива определяется также цетановым числом, которое характеризует период задержки воспламенения топлива.

Смазочные масла. В сложных машинах и механизмах, особенно в двигателях внутреннего сгорания, масло выполняет различные функции, а именно: уменьшает трение между поверхностями движущихся деталей, снижая их износ, и непрерывно очищает их от различных механических примесей, все время смывая накапливающиеся продукты загрязнения; отводит тепло от нагреваемых деталей и предохраняет их от коррозии; в двигателях внутреннего сгорания уплотняет поршни в цилиндрах двигателя (улучшает компрессию). Чтобы масло могло выполнять эти функции, оно должно обладать высокой маслянистостью, обеспечивающей создание адсорбированной пленки на смазываемых деталях; в зависимости от условий работы должно иметь определенную вязкость и возможно более высокий индекс вязкости (малое изменение вязкости с изменением температуры); быть стабильным, т. е. возможно меньше менять свои свойства при хранении; в узлах трения, подвергающихся высокому нагреванию, быть термически устойчивым; возможно меньше реагировать с кислородом воздуха как при хранении, так и при работе; во всех возможных условиях работы быть подвижным и иметь низкие температуры помутнения и застывания; иметь малую испаряемость и высокую температуру вспышки; содержать возможно меньшее количество органических кислот, т. е. иметь кислотное число не выше обусловленного стандартом; не содержать активных сернистых соединений, свободных минеральных кислот, механических примесей и воды; возможно меньше содержать различных минеральных солей, т. е. при сгорании масла количество золы должно быть минимальным.

Применение масел, не отвечающих указанным требованиям, вызывает повышенный износ деталей, увеличивает затраты энергии на преодоление трения, увеличивает расход масел, сокращает срок их работы в машине, а иногда может привести и к аварии механизма.

Все смазочные материалы делят на смазочные масла, которые при нормальной температуре (20°) остаются в жидком состоянии, и консистентные смазки (мази), находящиеся в этих же условиях в полутвердом состоянии. Каждая группа смазочных материалов имеет определенное число марок масел, которые резко отличаются между собой по свойствам. Одни масла могут работать только при высоких температурах, другие не выдерживают больших нагрузок, иные обладают повышенными корродирующими свойствами. Свойства масел зависят от химической природы сырья, из которого они изготавливаются, способов производства и очистки масел и от условий транспортировки и хранения. В зависимости от условий работы масла подразделяют на следующие группы.

1. Индустриальные масла, предназначенные для смазки электродвигателей, сепараторов, металлообрабатывающих станков и т. п.

Эти масла работают в основном при температуре 20—40°.

2. Турбинные масла, предназначенные для смазки подшипников паровых и водяных турбин, компрессорные — для смазки различных деталей компрессоров и цилиндры — для смазки паровых поршневых машин. Эти масла в процессе работы подвергаются воздействию высоких температур, достигающих 150—200°. Некоторые из них в процессе работы соприкасаются с насыщенным или перегретым паром.

3. Масла для двигателей внутреннего сгорания. Они подразделяются на авиационные и автотракторные. Масла для двигателей внутреннего сгорания работают при температуре 300° (и более) и в процессе работы соприкасаются с продуктами сгорания топлива.

4. Трансформаторное масло применяют главным образом в качестве изолирующей и теплоотводящей среды сердечников трансформаторов, масляных выключателей и реостатов.

5. Трансмиссионные масла, работающие в условиях больших удельных нагрузок, но невысоких скоростей, и применяющиеся для коробок передач и дифференциалов тракторов и автомобилей.

6. Масла для холодильных машин. Эти масла применяются для смазывания компрессоров холодильных машин, работающих на аммиаке, углекислоте и фреонах, выпускаются они нескольких марок. Масла для холодильных машин должны соответствовать требованиям ГОСТ 5546—66.

7. Специальные защитные смазки и масла, применяемые в условиях стран с тропическим климатом.

Исходя из требований, предъявляемых к смазочным маслам, при их анализе определяют плотность, вязкость, температуру вспышки, содержание механических примесей, золы, влаги, минеральных кислот и щелочей, серы, органическую кислотность, температуру застывания и ряд других показателей, имеющих специальное значение.

Консистентные смазки. Консистентные смазки представляют собой пластические смазочные материалы, состоящие в основном из минерального масла и загустителя. В качестве загустителя чаще всего применяют мыла — соли естественных и синтетических жирных кислот, а иногда твердые углеводороды — парафин, церезин. Консистентные смазки применяют в тех случаях, когда использование минеральных масел невозможно или нерационально, а также для защиты изделий от коррозии, для приработки трущихся поверхностей, уплотнения зазоров между деталями и для других целей.

В настоящее время выпускают более 60 марок консистентных смазок, которые подразделяют на два больших класса: универсальные смазки, основное назначение которых уменьшать износ и коррозию деталей различных механизмов, и специальные, предназначенные для определенных механизмов. При маркировке универсальных смазок первая буква указывает на область применения (У — универсально), вторая — на температуру плавления, по которой смазки подразделяют на три группы: низкоплавкие (УН) с температурой плавления до 65°; среднеплавкие (УС) с температурой плавления до 100°; тугоплавкие (УТ) с температурой плавления выше 100°. Консистентные смазки применяют при температуре на 10—20° ниже их температуры каплепадения.

Специальные смазки обозначают одной или несколькими буквами, указывающими на область применения. Например, А — автотракторные смазки, С — самолетные, Ж — железнодорожные и т. д.

Основными показателями качества консистентных смазок являются однородность и отсутствие расслаиваемости их при хранении на составляющие — масла и мыла, температура каплепадения, пенетрация (степень густоты), содержание воды и механических примесей, отсутствие корродирующего действия на металл, содержание щелочи.

Для защиты машин, механизмов, запасных частей от коррозии применяют специальные защитные смазки и масла. В настоящее время предприятия нашей страны выпускают большой ассортимент таких смазок и масел.

Парафин. Парафин представляет собой смесь твердых углеводородов метанового ряда от $C_{19}H_{40}$ до $C_{35}H_{72}$, получаемую из дистиллятов парафинистых малосернистых нефтей. Из нефтяных дистиллятов парафин получают методом дробной кристаллизации при низких температурах. После «выпотевания» избытка масла парафин очищают, обрабатывая серной кислотой и отбеливающими землями.

Парафин применяют в текстильной промышленности для вождения ниток, в бумажной промышленности — для пропитки бумаги при изготовлении особых сортов, в электротехнической промышленности — как изоляционный материал. Парафин служит основным сырьем для приготовления вазелина и других консистентных смазок. Хорошо очищенные парафины широко применяют в медицине, в парфюмерном, пищевом и кондитерском производствах.

Характерной особенностью парафина является его устойчивость против действия кислот, щелочей и большинства других химических

реагентов. Поэтому его часто применяют для изготовления кислотоупорных смазок и покрытий, а также посуды для хранения кислот, разъедающих стекло (плавиковая кислота).

В зависимости от природы сырья, процесса получения, степени очистки и области применения парафин выпускают следующих сортов: высокоочищенный (марки А и Б), медицинский, очищенный (марки Г и Д), неочищенный (спичечный). Парафин всех марок должен соответствовать требованиям ГОСТ 784—53. (16930-71)

Кроме перечисленных сортов парафина, промышленность выпускает еще синтетический парафин, который представляет собой смесь твердых парафиновых углеводородов, получаемых из окиси углерода и водорода в присутствии катализатора при среднем давлении. По внешнему виду синтетический парафин — кристаллическая масса светло-желтого цвета. Применяют его для получения жирных кислот окислением, а так же как заменитель спичечного парафина.

Нефтяные битумы (асфальты). Нефтяные битумы — блестящие черного цвета продукты, обычно твердые при комнатной температуре. Сырьем для производства нефтяных битумов служит главным образом остаток от перегонки мазута — гудрон. Наилучшим сырьем для производства битумов является гудрон тяжелых смолистых нефтей. Нефтяные битумы применяют для дорожного строительства, лаковой, электротехнической, кровельной и других видов промышленности.

Из физико-химических свойств асфальтов наибольшее значение имеют температура размягчения (плавления), растворимость, потеря в весе (испаряемость), время размягчения остатка, пенетрация, плотность, фракционный состав и вязкость для жидких нефтебитумов, а также содержание водорастворимых кислот и щелочей, золы, водорастворимых соединений серы, твердых парафинов, нейтральных смол и масел.

Отрицательные свойства придает асфальтовому гудрону твердый парафин, так как с повышением содержания его ухудшается одно из важнейших качеств асфальта — прилипающая способность.

§ 22. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Плотность. Плотностью вещества называют массу единицы объема. Плотность однородных тел одинакова по всему объему и измеряется отношением массы вещества к его объему:

$$\rho = \frac{m}{v}, \quad (IV, 1)$$

где ρ — плотность вещества; m — масса вещества; v — объем вещества.

За единицу массы принимают массу 1 см³ воды при температуре 4°. Плотность выражается в граммах на кубический сантиметр (г/см³). Величина плотности зависит от температуры, при которой она определяется, поэтому при обозначении плотности обязательно указывают

температуру ее определения. Обычно массу вещества определяют при 20° и относят ее к массе воды в том же объеме при 4°. При 4° 1 г воды занимает объем 1 см³. В этом случае плотность обозначают ρ_4^{20} г/см³. Плотность может быть определена и при другой температуре, т. е. ρ_4^t , где t — температура испытуемого вещества, а t_1 — температура воды в том же объеме в момент определения. Например, ρ_4^{15} означает, что при определении плотности масса вещества измерена при температуре 15° и отнесена к массе воды в том же объеме при 4°; ρ_{15}^{15} — масса вещества определена при 15° и отнесена к массе воды в том же объеме при 15°. Обычно плотность вещества, определяемую при других температурах, пересчитывают на ρ_4^{20} по формуле

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t-20),$$

где ρ_4^t — плотность вещества при температуре испытания; γ — средняя температурная поправка на 1° (см. табл. 14); t — температура испытания.

Таблица 14

Средние температурные поправки плотности для жидких веществ

Плотность ρ , г/см ³	Средняя температурная поправка на 1°, γ	Плотность ρ , г/см ³	Средняя температурная поправка на 1°, γ
0,8000—0,8099	0,00075	0,9100—0,9199	0,000620
0,8100—0,8199	0,000752	0,9200—0,9299	0,000607
0,8200—0,8299	0,000738	0,9300—0,9399	0,000594
0,8300—0,8399	0,000725	0,9400—0,9499	0,000581
0,8400—0,8499	0,000712	0,9500—0,9599	0,000567
0,8500—0,8599	0,000699	0,9600—0,9699	0,000554
0,8600—0,8699	0,000686	0,9800—0,9899	0,000522
0,8700—0,8799	0,000673	0,9900—1,0000	0,000515
0,8900—0,8999	0,000647		

Плотность характеризует идентичность, чистоту и концентрацию вещества. Для многих веществ установлена зависимость между плотностью и концентрацией, например, для растворов HCl, HNO₃, H₂SO₄, щелочей, спирта, формальдегида и многих других. Зная плотность вещества, по таблице можно найти его концентрацию (см. табл. 2 приложения) и, наоборот, по известной концентрации по этой же таблице легко найти плотность вещества.

Если известна плотность и объем, то, пользуясь формулой

$$\rho = \frac{m}{v}, \quad (IV, 2)$$

можно вычислить массу вещества или по плотности и массе — объем.

Пример. Объем масла в резервуаре при 16° составляет 5,315 м³, плотность масла при 19° равна 0,8850 г/см³. Найти массу масла в резервуаре.

Решение. Зная ρ_4^{19} , находим ρ_4^{16} :

$$\rho_4^{16} = 0,8850 + 0,000660(19-16) = 0,8870 \text{ г/см}^3;$$

$$g = 0,8870 \cdot 5,315 = 4,71 \text{ т.}$$

Плотность нефтепродуктов в сочетании с другими физико-химическими показателями характеризует свойство и качество нефтепродуктов. Так, более высокая плотность указывает на большее содержание ароматических компонентов, а более низкая — на содержание предельных углеводородов.

Плотность может быть определена *ареометрическим методом* с точностью до 0,001 г/см³. Наиболее точным методом определения является *пикнометрический метод*, основанный на измерении массы вещества и массы воды в одном и том же объеме при строго определенной температуре. Выполнение определения производят при помощи пикнометра. Точность метода составляет 0,0002 г/см³. Плотность можно определять методом *гидростатического взвешивания* на весах Вестфала—Мора. Этот метод, так же как и ареометрический, основан на законе Архимеда. Если одно и то же тело опустить в разные жидкости, то оно вытеснит один и тот же объем, но массы этих объемов будут различными вследствие разной плотности.

Определяемая плотность пикнометром и весами Вестфала—Мора является «видимой», так как взвешивание производится в воздухе. При точных измерениях необходимо вводить поправку на «потерю» массы в воздухе, так как истинная масса — это вес в пустоте. Введение поправки в этом случае производят по формуле

$$\rho_{\text{ист}} = (0,99823 - 0,0012) \rho_1 + 0,0012 = 0,99703 \rho_1 + 0,0012, \quad (IV, 3)$$

где 0,99823 — плотность воды при 20°; 0,0012 — плотность воздуха (средняя приближенная величина); $\rho_{\text{ист}}$ — истинная плотность; ρ_1 — видимая плотность.

Вместо расчета по формуле для приведения «видимой» плотности к истинной можно из «видимой» плотности вычесть поправку, которую находят по табл. 15.

Таблица 15

Поправки для приведения «видимой» плотности к истинной

«Видимая» плотность	Поправка	«Видимая» плотность	Поправка
0,8200—0,8299	0,0013	0,8800—0,8899	0,0014
		0,8900—0,8999	0,0015
0,8300—0,8399	0,0013	0,9000—0,9099	0,0015
0,8400—0,8499	0,0013	0,9100—0,9199	0,0015
0,8500—0,8599	0,0013	0,9200—0,9299	0,0015
0,8600—0,8699	0,0014	0,9300—0,9399	0,0016
0,8700—0,8799	0,0014	0,9400—0,9499	0,0016
	0,0014	0,9500—0,9599	

Пример. «Видимая» плотность $\rho_4^{20} = 0,9122$. Найти истинную плотность.
Решение. Пользуясь табл. 15, находим данную «видимую» плотность (0,9122). Она лежит в интервале 0,9100—0,9199 и ей соответствует поправка 0,0015. Следовательно,

$$\rho_{ист} = 0,9122 - 0,0015 = 0,9107 \text{ г/см}^3.$$

Эту величину можно рассчитать, пользуясь формулой (IV, 3)

$$\rho_{ист} = 0,99703 \cdot 0,9122 + 0,0012 = 0,9107 \text{ г/см}^3.$$

Вычисления истинной плотности для стандартных условий (ρ_4^{20}) производят по объединенной формуле

$$\rho_4^{20} = [(0,99823 - 0,0012) \rho_1 + 0,0012] + \gamma(t - 20), \quad (IV, 4)$$

где ρ_1 — видимая плотность; γ — средняя температурная поправка на 1° (табл. 14); t — температура испытания.

Выполнение определения плотности ареометрическим методом. Для определения используют ареометры. Ареометр представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд (рис. 68). Верхняя его часть заканчивается трубкой, а нижняя снабжена шариком, в котором помещен балласт, заставляющий ареометр плавать вертикально. Балластом служит дробь или ртуть. На трубке ареометра нанесены деления с обозначением плотности жидкости. Обычно шкала делается не на самой трубке, а на бумаге, вкладываемой внутрь шейки ареометра.

Для повышения точности измерения и удобства пользования изготовляют набор ареометров, шкалы которых охватывают определенный диапазон плотностей. Обычно для определения плотности нефтепродуктов употребляют ареометры со следующими интервалами градуировки шкалы: 0,648—0,712; 0,708—0,772; 0,768—0,832; 0,828—0,892; 0,888—0,952. Градуировку ареометров производят при температуре 20° и относят к плотности воды при 4° , поэтому показания шкалы дают ρ_4^{20} .

Кроме указанных ареометров, существуют ареометры для жидкостей тяжелее воды с градуировкой шкалы от 1,0 до 1,85 и для жидкостей легче воды с делениями от 1,00 до 0,700.

Ареометры иногда называют денсиметрами, а для нефтепродуктов — нефтенденсиметрами. Ареометры, которые применяют для измерения плотности только одной какой-нибудь жидкости, имеют специальные названия. Так, например, ареометры, применяемые для определения плотности уксусной кислоты, называют ацетометрами, для определения плотности растворов сахара — сахариметрами, спирта — спиртометрами.

Ареометрами можно определять плотность нефтепродуктов с кинематической вязкостью не выше 200 *сст* при 50° . Нефтепродукты с вязкостью больше чем 200 *сст* перед определением плотности разбавляют равным объемом тракторного или осветительного керосина.

Для проведения определения в чистый цилиндр с внутренним диаметром не менее 5 *см* наливают испытуемый нефтепродукт. Чтобы не образовывалась пена на поверхности цилиндра, продукт наливают не прямо на дно цилиндра, а по стеклянной палочке или по стенкам цилиндра. Если пена все же образовалась, то в случае маловязкого продукта достаточно хлопнуть ладонью по верху цилиндра, а в случае высоковязкого продукта ее надо снять фильтровальной бумагой. Температура исследуемого продукта не должна отклоняться от температуры окружающей среды более чем на $\pm 3^\circ$.

Стараясь не задеть стенки цилиндра, в жидкость осторожно вносят чистый и сухой ареометр, держа его за верхний конец («ножку»). Некоторое время ожидают, чтобы ареометр пришел в состояние равновесия, при этом необходимо, чтобы он не касался ни дна, ни стенок цилиндра. Для маловязких продуктов (бензин, керосин и т. п.) это время составляет 2—3 *мин*, для более вязких — до 15 *мин*. Отсчитывают деление на ареометре по верхнему краю мениска и отмечают температуру анализируемого продукта термометром, опущенным в жидкость. Если температура испытуемого продукта ниже или выше 20° , а ареометр градуирован на ρ_4^{20} , то вводят

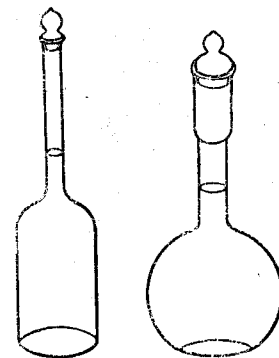


Рис. 69. Пикнометры

поправку на найденную плотность (см. табл. 14). Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,001.

При определении плотности вязких нефтепродуктов методом разбавления в мерный цилиндр с притертой пробкой наливают определенный объем керосина известной плотности, а затем — равный объем испытуемого продукта. Полученную смесь перемешивают до тех пор, пока она не станет однородной. После этого ее переливают в чистый цилиндр для определения плотности. Зная плотность смеси керосина с продуктом ρ_1 и плотность чистого керосина ρ_2 , рассчитывают плотность ρ продукта по формуле

$$\rho = 2\rho_1 - \rho_2. \quad (IV, 5)$$

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,004.

Выполнение определения плотности пикнометрическим методом. Пикнометр представляет собой стеклянный сосуд с кольцевой меткой на шейке (рис. 69) объемом от 1 до 100 *мл*. Определение плотности при помощи пикнометра производят следующим образом. Пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, спиртом и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100° , охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 *г*. Высушивание продолжают до постоянной массы. Затем пикнометр калибруют. Для этого пикнометр наполняют при помощи пипетки дистиллированной свежепрокипяченной и охлаж-

Рис. 68. Ареометр

денной до 18—20° водой выше метки, погружают его в термостат и выдерживают при температуре 20° (с точностью до 0,1°) в течение 15—20 мин (в зависимости от объема пикнометра). В это время нарезают полоски фильтровальной бумаги, которые свободно проходят в шейку пикнометра, и достают поверхность жидкости в нем. Через 15—20 мин (жидкость в пикнометре примет температуру термостата), не вынимая пикнометра из термостата, отбирают полосками фильтровальной бумаги избыток воды в пикнометре, доводя ее до метки на шейке.

Пикнометр закрывают пробкой и вынимают из термостата, тщательно вытирают снаружи фильтровальной бумагой, а затем льняной тряпочкой, не оставляющей волокон, выдерживают в весовой комнате 15—20 мин и взвешивают. Из 6—7 результатов, отличающихся между собой не более $\pm 0,005$ г, берут среднюю величину и находят объем пикнометра по формуле

$$v = \frac{g_2 - g_1}{0,99823}, \quad (\text{IV}, 6)$$

где g_1 — масса пустого пикнометра, г; g_2 — среднее значение массы пикнометра с водой при 20°, г; 0,99823 — масса 1 см³ воды при 20°.

В дальнейшем объем пикнометра считают постоянным. Калибровку пикнометра периодически проверяют. Затем воду из пикнометра выливают, ополаскивают спиртом и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100°, охлаждают и сухой пипеткой наливают в него анализируемое вещество выше метки, после чего помещают в термостат при 20° и производят определение точно так, как при калибровке пикнометра.

Вычисление ρ_4^{20} производят по формуле

$$\rho_4^{20} = \frac{g_2 - g_1}{v}, \quad (\text{IV}, 7)$$

где g_1 — масса пустого пикнометра, г; g_2 — масса пикнометра с анализируемым веществом, г; v — объем пикнометра, найденный при калибровке, см³.

При определении плотности темных продуктов уровень жидкости в пикнометре устанавливают по верхнему мениску, а светлых — по нижнему, в зависимости от этого соответственно производят и калибровку пикнометра.

Выполнение определения плотности методом гидростатического взвешивания (на весах Вестфalia — Мора). Весы Вестфalia — Мора (рис. 70) состоят из вращающегося на призме коромысла 1 с висящим на конце его поплавком и неподвижного штатива 2, снабженного в нижней части регулировочным винтом 3, а в верхней части — неподвижным острием 4. Коромысло состоит из двух частей или плеч. На одном плече помещен противовес 6 со стрелкой, которая в момент равновесия устанавливается на одной линии с неподвижным острием 4. На другом

плече нанесены 10 делений. Последнее деление соответствует крючку 8, к которому на тонкой платиновой проволочке диаметром 0,20—0,25 мм подвешивают стеклянный поплавок 9. Масса поплавка подобрана таким образом, чтобы он точно уравнивал коромысло в воздухе.

Прибор снабжен пятью разновесками, имеющими форму дужек (рейтеров). Их вешают на крючок или вырезы плеча, помеченные цифрами. Каждая из двух больших разновесок имеет массу, точно равную массе воды при температуре 20°, вытесняемой поплавком. Масса трех малых разновесок в 10, 100 и 1000 раз меньше массы большой разновески. Данный набор разновесок пригоден только для данного поплавка, поэтому, если поплавок разобьется, необходимо заново проградуировать прибор и разновески.

Перед определением плотности весы Вестфalia — Мора осматривают и убеждаются в их исправности (особенно призмы 5). Металлические части весов тщательно протирают. Поплавок и проволоку промывают спиртом и этиловым эфиром, затем просушивают продуванием воздуха. Штатив устанавливают на горизонтальной плоскости, пинцетом подвешивают поплавок 9 на крючок 8 коромысла и при помощи винта 3

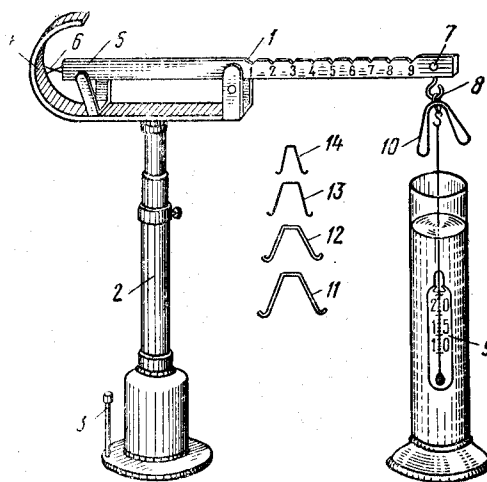


Рис. 70. Весы Вестфalia — Мора:

1 — коромысло; 2 — штатив; 3 — регулировочный винт; 4 — острие; 5 — призмы; 6 — противовес; 7 — ось; 8 — крючок; 9 — стеклянный поплавок; 10, 11, 12, 13, 14 — разновески

устанавливают штатив 2 с коромыслом в положение равновесия, так чтобы острия на коромысле и на штативе совпадали. Затем наливают в стеклянный цилиндр с внутренним диаметром не менее 40 мм и высотой 150—200 мм дистиллированную воду с температурой точно 20°. Поплавок опускают в центр цилиндра с водой, а на десятое деление навешивают самый большой рейтер. Поплавок, а также часть проволоки длиной не менее 15 мм должны быть полностью погружены в воду. При опускании поплавка необходимо следить, чтобы около него не было пузырьков воздуха и чтобы он не касался стенок цилиндра.

Если весы точны, то при погружении поплавка и проволоки равновесие не нарушается. В случае отсутствия равновесия определяют поправку, которую затем учитывают в расчетах. Для этого весы приводят в равновесие (устанавливают нулевую точку) при помощи самой маленькой разновески. Если разновеска, принятая за единицу, несколько меньше, чем нужно, то самую маленькую разновеску подвешивают

вают на первое, второе, третье или четвертое деление коромысла. Если же она тяжелее, то ее подвешивают на девятое деление, а самую маленькую — на восьмое, седьмое или шестое деление до достижения равновесия. Полученную поправку вносят в расчеты.

После установки нулевой точки прибора поплавков и цилиндр высушивают. В сухой цилиндр осторожно по палочке наливают испытуемое масло так, чтобы не было пузырьков воздуха. Перед определением плотности масло выдерживают при температуре окружающей среды. Объем масла в цилиндре должен быть таким же, как и объем воды при проверке весов. В масло опускают поплавок. При этом равновесие нарушается. Для восстановления равновесия на коромысло помещают разновески. Разновески берут пинцетом, начиная с наибольшей, затем переходят к меньшим до наступления полного уравнивания. Производят отсчет плотности и измеряют температуру испытуемого продукта.

Для пересчета «видимой» плотности на истинную и получения ρ_4^{20} пользуются объединенной формулой (IV, 4). Пользуясь весами Вестфalia — Мора, можно определить плотность веществ меньше и больше единицы, а также плотность жидких нефтепродуктов при температурах выше комнатной. Для этого цилиндр с испытуемой жидкостью вставляют на пробке в широкогорлую колбу, частично заполненную жидкостью с постоянной температурой кипения.

Вязкость. Вязкостью, или внутренним трением, называют свойство жидкости сопротивляться взаимному перемещению ее частиц, вызванному действием приложенной к жидкости силы. Для жидкостей вязкость при данной температуре и давлении является постоянной физической величиной.

Вязкость нефтепродуктов имеет большое практическое значение. От вязкости масла зависит ряд эксплуатационных свойств: износ трущихся деталей, отвод тепла от них и расход масла. С повышением температуры вязкость уменьшается и сильно возрастает при ее понижении. Эти изменения численно характеризуются индексом вязкости, представляющим собой температурный коэффициент вязкости. По индексу вязкости оценивают пригодность масел для данных условий работы механизмов. Для определения индекса вязкости сопоставляют вязкость масла при различных температурах, обычно при 50 и 100°. Чем меньше вязкость зависит от температуры, тем выше индекс. Различают три вида вязкости: динамическую, кинематическую и относительную.

Динамическую, или абсолютную, вязкость определяют как силу в динах, которая необходима для взаимного перемещения со скоростью 1 см/сек двух слоев жидкости с поверхностью 1 см², находящихся на расстоянии 1 см друг от друга. Динамическую вязкость определяют при помощи вискозиметра Уббелюде — Голде и рассчитывают по формуле

$$\eta = \frac{\pi P r^4 \tau}{8 \nu L}, \quad (IV, 8)$$

где η — динамическая вязкость; P — давление, при котором происходило истечение жидкости; τ — время истечения жидкостей в объеме ν ; L — длина капилляра; r — радиус капилляра.

Единица динамической вязкости называется *пуазом*. Размерность пуаза — г/см·сек; 0,01 пз называется *сантипуазом*.

В Международной системе (СИ) единица динамической вязкости — *ньютон-секунда на квадратный метр* — равна динамической вязкости такой жидкости, в которой при изменении скорости движения жидкости 1 м/сек на расстоянии 1 м касательное напряжение равно силе в 1 ньютон на квадратный метр н·сек/м². Эта единица в 10 раз больше пуаза — единицы вязкости в системе СГС.

Кинематической вязкостью называют отношение динамической вязкости η_i при данной температуре к плотности ρ_i при той же температуре:

$$\nu = \frac{\eta_i}{\rho_i}. \quad (IV, 9)$$

Единицу кинематической вязкости называют *стоксом (ст)*, 1 ст = = 100 сст (сантистоксам). Размерность кинематической вязкости выражается в см²/сек. Практической единицей измерения кинематической вязкости является сантистокс. Единица кинематической вязкости в СИ имеет размерность м²/сек. Она равна кинематической вязкости такой жидкости, динамическая вязкость которой 1 н·сек/м², а плотность 1 кг/м³. Эта единица в 10⁴ раз больше стокса.

Относительная (условная) вязкость не представляет собой физической характеристики нефтепродукта, так как она зависит от способа определения, конструкции прибора и других условий, но удобна как сравнительная величина. В расчетах, в технических нормах, при арбитражных и контрольных испытаниях используют только абсолютную (кинематическую и динамическую) вязкость. В нефтяной практике относительной вязкостью называют отношение вязкости данного нефтепродукта к вязкости воды при 0°:

$$\mu = \frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{\eta}{1,789}, \quad (IV, 9a)$$

где 1,789 — вязкость воды при 0°.

Условная вязкость представляет собой отношение времени истечения определенного объема исследуемого продукта ко времени истечения такого же объема стандартной жидкости при определенно установленной температуре. В качестве стандартной жидкости используют дистиллированную воду при температуре + 20°. Условную вязкость выражают условными единицами, градусами или секундами. В различных странах, в зависимости от выбора стандартной аппаратуры для определения условной вязкости, приняты различные условные единицы вязкости. Чаще всего условная вязкость выражается градусами Энглера. *Числом градусов Энглера* называют отношение времени истечения из вискозиметра Энглера 200 мл испытуемого продукта при данной температуре ко времени истечения 200 мл дистиллированной

воды при температуре 20°. Условную вязкость в градусах Энглера при данной температуре t обозначают знаком ВУ или Е. Вязкость нефтепродуктов определяют обычно при 50 или 100°.

Для пересчета кинематической вязкости в условную или обратно пользуются специальными таблицами или эмпирическими формулами

$$\nu = 7,24E_t - \frac{6,25}{E_t}, \quad (IV, 10)$$

а для высоких значений вязкости

$$\nu = 7,41E_t \text{ сст} \text{ и } E_t = 0,135\nu_t. \quad (IV, 11)$$

Однако формулы носят лишь приближенный характер и дают неточные результаты. Поэтому, если необходимо определить вязкость нефтепродукта в абсолютных единицах, следует определять ее непосредственно и прибегать к пересчету только в крайних случаях.

Выполнение определения кинематической вязкости. Для определения кинематической вязкости применяют капиллярный вискозиметр, принцип действия которого основан на истечении столба исследуемой жидкости под действием силы тяжести. Основным типом такого прибора является вискозиметр Оствальда, известный в различных модификациях.

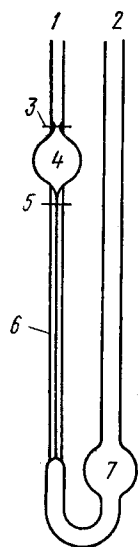


Рис. 71. Вискозиметр Оствальда

Вискозиметр Оствальда (рис. 71) представляет собой стеклянную U-образную трубку. В колено 1 впаивают капилляр 6, который соединен с шарообразным резервуаром 4. Контрольные метки 3 и 5 служат для наблюдения времени истечения определенного объема нефтепродукта. Колено 2 и резервуар 7 служат для наполнения вискозиметра испытуемой жидкостью. При определении вязкости вискозиметры следует выбирать с капиллярами такого диаметра, чтобы время истечения нефтепродукта при данной температуре было в пределах 180 — 300 сек. Для топлива допускается время истечения 60 сек при температуре 20°.

Для поддержания постоянной температуры пользуются термостатом. Для измерения температуры бани применяют термометр с ценой деления 0,1°. Для калибровки вискозиметра Оствальда, т. е. для определения его постоянной, можно применять эталонные жидкости, кинематическая вязкость которых при разных температурах известна, или калибровочные масла.

Определение константы капилляра проводят следующим образом. В колено 2 вискозиметра, тщательно промытого петroleйным или серным эфиром, этиловым спиртом и дистиллированной водой и высушенного чистым воздухом, вводят пипеткой 4 мл эталонной жидкости, вязкость которой при данной температуре точно известна. Затем через резиновую трубку с грушей, надетой на колено 1, засасывают жидкость

160

выше верхней метки. При наполнении вискозиметра необходимо следить за тем, чтобы в капилляре и шариках не образовывалось пузырьков воздуха, разрывов и пленок. После наполнения вискозиметра в бане устанавливают температуру, при которой известна вязкость эталонной жидкости, с точностью $\pm 0,1^\circ$ и выдерживают вискозиметр не менее 30 мин. После этого открывают кран, вставленный в конце резиновой трубки, а когда уровень жидкости в колене 1 пройдет мимо верхней метки, пускают в ход секундомер. Следят за опусканием жидкости в колено от верхней до нижней метки. Секундомер останавливают в тот момент, когда жидкость пройдет нижнюю метку, и замечают время истечения жидкости от верхней до нижней метки. Измерения повторяют не менее 5 раз. Постоянную вискозиметра в сантистоксах вычисляют по формуле

$$K = \frac{\nu_t}{\tau},$$

где τ — время истечения эталонной жидкости при температуре опыта, сек; ν_t — вязкость эталонной жидкости при температуре опыта, сст.

Значение K определяют как среднее арифметическое из пяти измерений.

Выполнение определения. В тщательно промытый и высушенный вискозиметр вводят пипеткой определенное количество обезвоженного и профильтрованного нефтепродукта. При анализе вязкого нефтепродукта вискозиметр заполняют засасыванием этого продукта через колено 1. Для этого вискозиметр переворачивают и колено 1 погружают в сосуд с испытуемым нефтепродуктом. При помощи резиновой трубки с краном, надетой на колено 2 вискозиметра и резиновой груши или водоструйного насоса, присоединенного к нему, производят заполнение вискозиметра испытуемым нефтепродуктом. Если при этом заполнение происходит медленно, допускается подогревание испытуемого продукта. Определение производят так же, как при определении постоянной вискозиметра. Измерение времени истечения испытуемого продукта производят не менее трех раз и принимают среднее арифметическое значение. При работе с вискозиметром необходимо строго следить за тем, чтобы в шариках и капиллярах не образовывалось пленок, которые нарушают режим истечения. Кинематическую вязкость ν_t испытуемого продукта вычисляют по формуле

$$\nu_t = K\tau, \quad (IV, 12)$$

где τ — время истечения испытуемого продукта, сек.

Пример. Определить кинематическую вязкость дизельного масла при температуре 100°. Диаметр капилляра вискозиметра 0,8 мм. $K = 0,03312$ сст/сек. Время истечения масла при 100° — 5 мин 22 сек, 5 мин 18 сек и 5 мин 20 сек, следовательно, $\tau_{\text{ср}} = 320$ сек.

Тогда $\nu_{100} = 0,03312 \cdot 320 = 10,5984$ сст.

Выполнение определения условной вязкости. В нефтяной практике обычно определяют условную вязкость

при помощи технических вискозиметров различных систем. Наиболее широко распространены вискозиметры Энглера.

Существует много различных конструкций этого прибора. В СССР в качестве стандартного принят вискозиметр ВУ (ГОСТ 1532—54).

Вискозиметр Энглера (рис. 72) состоит из двух латунных цилиндров: внутреннего 1, предназначенного для наполнения испытуемым

продуктом, и наружного 2 — для жидкости, обогревающей или охлаждающей продукт. Внутренний цилиндр имеет несколько выпуклое дно, в котором сделано сточное отверстие 7, закрываемое деревянной палочкой 6. Внутренняя поверхность резервуара отполирована. На равной высоте от дна резервуара 1 установлены три изогнутых под прямым углом заостренных штифта 10, служащих одновременно для отмеривания определенного количества продукта и проверки установки аппарата. Объем цилиндра от дна до концов штифтов составляет около 240 мл.

Резервуар 1 закрывается толстостенной латунной крышкой 3 с двумя отверстиями 4, 5, через одно из которых проходит палочка 6, а через другое — термометр для измерения температуры испытуемого продукта. К стенкам наружного цилиндра прикреплены мешалка 11 и термометр для измерения температуры жидкости в бане. Весь аппарат установлен на железном треножнике 13, имеющем на ножках регулировочные винты

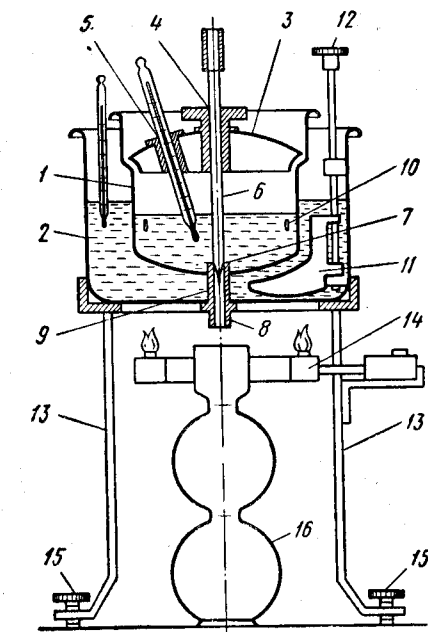


Рис. 72. Вискозиметр Энглера:

1 — внутренний цилиндр; 2 — наружный цилиндр (баня); 3 — крышка; 4, 5 — отверстия в крышке; 6 — деревянная палочка; 7 — сточная трубка; 8, 9 — трубки; 10 — заостренный штифт; 11 — мешалка; 12 — рукоятка мешалки; 13 — треножник; 14 — горелка; 15 — регулировочные винты; 16 — колба

15; к треножнику прикрепляется кольцевая горелка 14, или монтируется электронагревательный элемент. При изготовлении и эксплуатации прибора необходимо строго придерживаться стандартных размеров сточной трубки 7. Незначительные отклонения от стандартных размеров заметно изменяют результаты определения вязкости.

Оба термометра (для измерения температуры испытуемого продукта и жидкости в бане) снабжены латунной гильзой наружным диаметром 8 мм. Гильза закреплена на термометре так, чтобы при истечении жидкости ртутный баллон термометра начинал обнажаться лишь тогда, когда из внутреннего сосуда вытечет 200 мл продукта. К вискозиметру прилагаются три колбы (рис. 73), на которых указаны емкость и температура, при которой они градуированы.

Так как при определении условной вязкости сравниваются время истечения масла и время истечения такого же объема воды, то, прежде чем приступить к анализу масла, необходимо определить время истечения воды (водяное число). Водяным числом вискозиметра называют время истечения 200 мл дистиллированной воды при температуре $+20^{\circ}$. Водяное число должно составлять 50—52 сек.

Для определения водяного числа вискозиметра необходимо внутренний цилиндр промыть петролевым эфиром, спиртом и дистиллированной водой, затем высушить воздухом. В чистый цилиндр наливают немного выше метки дистиллированную воду при температуре 20° и при помощи регулировочных винтов устанавливают прибор в строго горизонтальном положении. Температура в бане (наружном цилиндре) должна быть около 20° . Прибор с водой выдерживают 10 мин при температуре 20° , затем спускают избыток воды, осторожно приподнимая палочку 6 или отсасывая пипеткой. Под сточное отверстие прибора подставляют колбу и осторожно, не толкая аппарата, вынимают палочку и спускают воду из резервуара в колбу; одновременно пускают в ход секундомер и отмечают время истечения 200 мл воды (до метки на колбе). Производят четыре замера и среднее значение принимают за водяное число. Расхождение между определениями не должны превышать 0,5 сек.

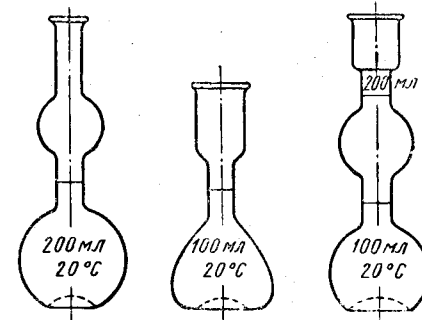


Рис. 73. Колбы к вискозиметру Энглера

Водяное число проверяют не реже одного раза в четыре месяца. Если значение водяного числа выходит за пределы 50—52 сек, то вискозиметр для работы не пригоден. Перед каждым определением внутренний цилиндр вискозиметра тщательно промывают чистым бензином и просушивают воздухом. Плотное закрывающее сточное отверстие палочкой. Предварительно обезвоженный и освобожденный от механических примесей нефтепродукт наливают во внутренний цилиндр несколько выше остря. При введении продукта в прибор необходимо следить за тем, чтобы не образовались пузырьки воздуха. Во внешний цилиндр наливают нагретую до $50—52^{\circ}$ воду. Подняв деревянную палочку, спускают избыток масла в стакан, поставленный под сточную трубку 7. Когда поверхность масла совпадет с острием штифтов, палочку опускают. Установив прибор в строго горизонтальное положение, закрывают его крышкой и под сточную трубку ставят мерную колбу. Для равномерного нагревания масла перемешивают термометром, вращая крышку вискозиметра. Если температура падает, то водяную баню подогревают горелкой. После доведения температуры продукта до 50° выдерживают еще 5 мин при непрерывном помешивании, следя за тем, чтобы температура не изменялась, затем быстро вынимают

палочку и одновременно пускают в ход секундомер. Когда продукт дойдет до метки в колбе 200 мл (пена не считается), секундомер останавливают. Помечают время и вычисляют вязкость в градусах ВУ по формуле

$$ВУ_t = \frac{\tau_t}{\tau_{20}^{H_2O}}, \quad (IV, 13)$$

где τ_t — время истечения 200 мл продукта при температуре t ; $\tau_{20}^{H_2O}$ — время истечения 200 мл воды при 20° (водяное число вискозиметра).

Согласно ГОСТ 6258—52, при определении условной вязкости (ВУ) расхождение между параллельными определениями не должно превышать при времени истечения от 250 до 500 сек — 1 ÷ 3 сек, при времени истечения от 500 до 1000 сек — 5 сек, при времени истечения более 1000 сек — 10 сек.

Очень вязкие масла анализируют таким же образом, но при температуре 100°.

Температура застывания и текучесть. При понижении температуры жидкие нефтепродукты ведут себя несколько иначе, чем индивидуальные химические соединения. Последние переходят из жидкого состояния в твердое при определенной температуре, а у жидких нефтепродуктов этот переход совершается постепенно: вначале они становятся более густыми, а затем постепенно теряют свою подвижность. Поэтому термин «температура застывания» по отношению к нефтепродуктам является несколько условным.

Температурой застывания нефтепродукта называют температуру, при которой испытуемое вещество загустевает настолько, что при наклоне стандартной пробирки с продуктом под углом 45° уровень вещества остается неподвижным в течение 1 мин. Температура застывания имеет большое практическое значение. Это — наименьшая температура, при которой нефтепродукт можно использовать. Застывание нефтепродуктов вызвано главным образом выпадением парафина (церезина), который образует кристаллическую решетку по всей массе нефтепродукта и лишает его подвижности. На температуру застывания нефтепродуктов сильно влияет наличие смолистых и поверхностно-активных веществ, которые, адсорбируясь на поверхности кристаллов парафина, задерживают их рост и дальнейшее образование кристаллов. Удаляя из нефтепродукта смолистые вещества очисткой или перегонкой, можно повысить температуру застывания. Переход нефтепродукта из жидкого состояния в твердое можно охарактеризовать еще пределом подвижности, или текучестью.

Текучестью, или пределом подвижности, называют минимальную температуру, при которой продукт еще сохраняет свою подвижность и может вытекать из сосуда стандартной формы.

Выполнение определения температуры застывания. Температуру застывания нефтепродуктов производят по ГОСТ 8513—57 или способом Гернера — Рудницкой. Нефтепродукты, содержащие воду, обезвоживают вначале предварительным отстаиванием и последующим сливанием нефтепродукта. Дальнейшую

осушку проводят взбалтыванием нефтепродукта со свежeproкаленным и измельченным сульфатом натрия или гранулированным хлористым кальцием в течение 10—15 мин, затем дают хорошо отстояться и фильтруют через сухой фильтр.

В пробирку 1 (рис. 74) (внутренний диаметр 20 ± 1 мм и высота 100 ± 10 мм) наливают испытуемый обезвоженный продукт до кольцевой метки, сделанной на наружной поверхности пробирки (на высоте 30 мм). Затем при помощи корковой пробки плотно вставляют термометр 2 с пределами измерения от +60 до —80° и ценой деления 1°. Термометр укрепляют так, чтобы он проходил по оси пробирки, а резервуар с ртутью находился на расстоянии 8—10 мм от ее дна. Пробирку помещают в водяную баню, нагретую предварительно до $50 \pm 1^\circ$, и выдерживают в ней до тех пор, пока продукт не примет температуру бани. Затем пробирку вынимают, насухо вытирают снаружи и укрепляют при помощи корковой пробки в пробирке-муфте 3 (диаметром 40 ± 2 и высотой 130 ± 10 мм) так, чтобы стенки ее находились на равном расстоянии от стенок пробирки-муфты. На дно пробирки-муфты перед испытанием наливают 0,5—1,0 мл серной кислоты.

Собранный прибор закрепляют в держателе штатива в вертикальном положении и выдерживают при комнатной температуре до тех пор, пока нефтепродукт не охладится до $35 \pm 5^\circ$, а затем его помещают в стеклянный или металлический цилиндр с охлаждающей смесью. Для температур выше 0° охлаждающую смесь готовят из воды и льда, для температур от 0 до —20° — из хлористого натрия и мелко истолченного льда или снега. Температуру охлаждающей смеси во время охлаждения продукта поддерживают с точностью до 1°. Когда термометр в пробирке покажет ожидаемую по нормам для испытуемого продукта температуру, прибор наклоняют под углом 45° и оставляют в таком положении на 1 мин, затем осторожно вынимают, пробирку-муфту быстро вытирают и наблюдают, не сместился ли мениск испытуемого продукта. Если мениск сместился, то пробирку вынимают из муфты, снова подогревают до $50 \pm 1^\circ$ и определяют застывание при температуре на 4° ниже предыдущей. Опыт повторяют до тех пор, пока мениск не перестанет смещаться. Если при первом определении мениск не смещается, то производят новое определение при температуре на 4° выше предыдущей.

После определения границ застывания (переход от подвижности к неподвижности) опыт повторяют, повышая или понижая температуру испытания на 2°, до установления температуры, при которой мениск

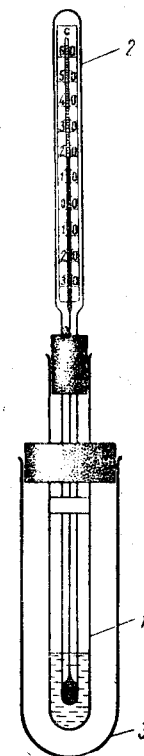


Рис. 74. Прибор для определения температуры застывания

продукта остается неподвижным. Эта температура фиксируется как установленная для данного опыта.

Для установления температуры застывания продукта производят два параллельных испытания, одно из которых проводят при температуре на 2° выше, чем второе. За температуру застывания испытуемого нефтепродукта принимают среднее арифметическое двух параллельных испытаний, при условии расхождения между ними не более чем на 2° .

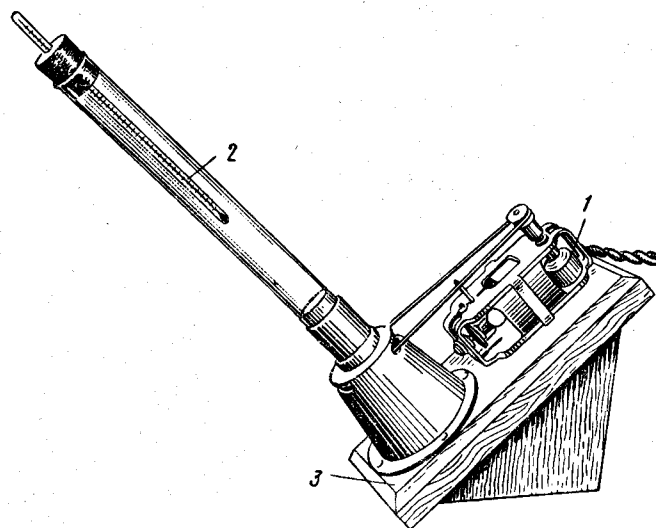


Рис. 75. Прибор Гернера — Рудницкой:
1 — мотор; 2 — термометр; 3 — подставка

Для определения температуры застывания по способу Гернера — Рудницкой (экспресс-метод) используют прибор (рис. 75), который представляет собой стеклянный цилиндр диаметром 37—38 мм, высотой 250 мм. Цилиндр помещают в металлический стакан, который смонтирован под углом 45° к горизонтальной поверхности. Через пробку в цилиндр вставляют термометр. Стакан и цилиндр расположены на одной оси и приводятся в движение при помощи мотора 1. Скорость вращения цилиндра 40 об/мин. Для работы прибор устанавливают на обычном рабочем столе. Испытуемый образец помещают в фарфоровую чашку, расплавляют на водяной бане и нагревают выше температуры плавления на $5\text{--}10^\circ$. В расплавленную массу испытуемого образца погружают шарик термометра 2 и держат до тех пор, пока он не покажет температуру на $1\text{--}2^\circ$ выше температуры плавления. Затем термометр вынимают из расплавленной массы так, чтобы на ртутном шарике осталась капля. Термометр с каплей жидкой массы образца осторожно вставляют в цилиндр прибора и включают мотор. При вращении капля жидкости начинает мутнеть и вращаться вокруг своей оси. Температура застывания соответствует моменту сползания за-

стывшей капли и совмещению оси вращения затвердевшей капли с осью вращения термометра.

Температура плавления и каплепадения. В отличие от кристаллических тел расплавление твердых нефтепродуктов и консистентных смазок протекает в некотором температурном интервале, причем последний в зависимости от свойства и состава нефтепродукта может быть относительно узким, а иногда может достигать нескольких десятков градусов. С повышением температуры твердые нефтепродукты постепенно размягчаются, и установить точную границу перехода от нетекучего в текучее состояние очень трудно. Поэтому в большинстве применяемых методов за температуру плавления нефтепродукта принимают температуру, при которой образуется первая жидкая капля, и называют ее *температурой каплепадения*.

Таким образом, температура каплепадения показывает температуру, при которой нефтепродукт переходит в жидкое состояние. Температура плавления твердых нефтепродуктов, консистентных смазок, битумов является величиной условной, зависящей от применяемого метода определения. Поэтому в ГОСТах указаны не только значения температуры плавления, но и методы, при помощи которых они определены. Наиболее распространенным и принятым в качестве стандартного является способ определения каплепадения по Уббеллоде. Кроме метода Уббеллоде, часто применяют метод Жукова.

Выполнение определения температуры каплепадения по Уббеллоде (ГОСТ 6793—53). Для определения температуры каплепадения по Уббеллоде применяют термометр (рис. 76) со шкалой в интервале от 0 до 125° или от 80 до 200° . Цена деления 1° . Нижняя часть термометра наглухо вделана в металлическую гильзу, имеющую нарезку, на которую навинчивают металлическую трубку 1 с отверстием 2. Общая длина гильзы с трубкой — 45 ± 1 мм. В нижней части металлической трубки на расстоянии 6 мм от края имеется бортик или три штифта 3. Гильзу с трубкой закрепляют на термометре таким образом, чтобы нижний край ее находился на одном уровне с нижним конусом термометра. В нижний конец металлической трубки вставляют стеклянную капсулу (чашку) 4, у которой края нижнего отверстия отшлифованы.

С поверхности испытуемого нефтепродукта шпателем снимают и отбрасывают верхний слой, затем в нескольких местах (не вблизи стенок) берут не менее трех проб примерно в равных количествах. Пробы помещают в фарфоровую чашку и осторожно смешивают, не допуская образования воздушных пузырьков в толще продукта. Испытуемый продукт из общей пробы при помощи металлического шпателя плотно вмазывают в капсулу (чашку) 4 так, чтобы при этом не образовались пузырьки воздуха. Затем тщательно вытирают чашку, срезают избыток продукта с верхней части и помещают чашку в металлическую трубку термометра до соприкосновения со штифтами 3. При этом шариком термометра выдавливают из нижнего отверстия чашки некоторое количество продукта, которое аккуратно срезают ножом. Твердые углеводороды (церезин, парафин) предварительно

расплавляют и по каплям наливают в чашку прибора, установленную узким отверстием на гладкую горизонтальную поверхность (стеклянную или керамическую пластинку). После загустевания массы излишек продукта срезают ножом, вставляют термометр и ставят чашку с термометром на 20 мин на лед.

В пробирку диаметром 40—45 и длиной 180—200 мм, на дно которой помещен кружок белой бумаги, при помощи корковых прокладок вставляют термометр с чашкой так, чтобы нижний край термометра находился на расстоянии 25 мм от края кружка бумаги. В стакан емкостью 1,5—2 л наливают воду или глицерин в зависимости от ожидаемой температуры каплепадения и при помощи лапки штатива устаналивают пробирку с термометром строго вертикально на расстоянии 10—20 мм от дна стакана. Затем стакан с содержимым нагревают при периодическом перемешивании со скоростью 1 град/мин. Температуру, при которой размягченный продукт начинает выступать из отверстия чашки, называют температурой каплеобразования, а температуру, при которой падает первая капля или столбик нефтепродукта касается дна пробирки, — точкой каплепадения. Допустимое расхождение между двумя параллельными определениями должно быть не более 1°.

Выполнение определения температуры плавления по способу Жукова. Температуру плавления по способу Жукова (ГОСТ 4255—48) определяют в стеклянном плоскодонном двустенном сосуде (рис. 77) или сосуде Дьюара. Анализируемый продукт, расплавленный и нагретый на 10—20° выше предполагаемой температуры плавления, наливают на $\frac{3}{4}$ высоты в подогретый прибор Жукова.

Рис. 76. Термометр Убеллоде

Рис. 77. Прибор Жукова

В отверстие прибора вставляют термометр, укрепленный на плотно пригнанной пробке так, чтобы ртутный шарик находился на половине высоты испытуемого продукта. Термометр применяют с ценой деления 0,1°. Прибор с расплавленным продуктом оставляют в покое до тех пор, пока температура не будет превышать предполагаемой температуры плавления продукта на 3—4°. Затем содержимое прибора интенсивно встряхивают. Продукт начинает мутнеть и пениться. После этого прибор ставят на стол и отмечают по секундомеру вначале через

каждые 10 сек, а затем через 1 мин показания термометра с точностью до 0,1° до полного затвердевания продукта. Так как разреженный воздух между двойными стенками сосуда является плохим проводником тепла, то расплавленный продукт охлаждается очень медленно и равномерно.

За температуру плавления принимают температуру, на которой столбик ртути термометра держался наибольшее время. Допустимое расхождение между двумя определениями для одного и того же образца не должно превышать 0,2°.

Температура вспышки и воспламенения. Температурой вспышки называют температуру, при которой пары вещества, нагреваемого в определенных условиях, образуют с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени. Если нефтепродукт нагревать выше температуры вспышки, то наступит такой момент, когда при поднесении пламени он загорится. Температура, при которой продукт загорается и горит не менее 5 сек, называется температурой воспламенения.

Температура вспышки и воспламенения характеризует степень огнеопасности нефтепродукта, наличие влаги, содержание легко испаряющихся веществ. По температуре вспышки в нем довольно легко можно определить примеси легко испаряющихся углеводородов. Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродукта, и ее величина имеет большое практическое значение. От температуры вспышки зависит возможность применения масел в механизмах с нагреваемыми поверхностями. Если в масле содержится много фракций и температура вспышки низкая, то во время работы масло будет испаряться, что приведет к значительным потерям продукта и ухудшению условий работы. Поэтому лучшим является масло, у которого температура вспышки выше.

Температура вспышки нефтепродукта зависит от устройства применяемого прибора и методики работы на нем. Температура вспышки без указания метода определения не является характеристикой нефтепродукта. В ГОСТах обычно указывают, на каком приборе температуру вспышки определяли. Для определения температуры вспышки применяют приборы закрытого и открытого типов. Температура вспышки одного и того же нефтепродукта в аппаратах открытого типа всегда несколько выше, чем в аппаратах закрытого типа. Это объясняется тем, что в последних испарение продукта происходит в сосуде, и давлением паров, необходимое для создания воспламеняющейся смеси с воздухом от поднесения пламени, достигается значительно раньше, чем в приборах открытого типа, в которых образующиеся пары свободно диффундируют в воздух.

Различие температуры вспышки одного и того же продукта в закрытых и открытых приборах можно использовать для контроля производства данного нефтепродукта.

В зависимости от характера использования нефтепродукта применяют разные методы определения температуры вспышки. Температуру вспышки смазочного масла для открытых частей машины опреде-

ляют в открытом сосуде, а вязких масел и масел, применяемых для смазки закрытых механизмов — в закрытом. К аппаратам открытого типа относят аппараты: Бренкена, Маркусона и Клевеланде. Наиболее распространенными аппаратами закрытого типа являются аппараты: Абея — Пенского и Мартенса — Пенского.

Температура воспламенения определяется только в приборах открытого типа, так как имеется достаточный доступ воздуха к поверхности, который способен обеспечить горение.

Выполнение определения температуры вспышки в аппаратах открытого типа. Аппарат Бренкена (рис. 78) состоит из железного тигля 1 диаметром 63—65 мм, металлического штатива 2, песчаной бани 3, изготовленной из железа, термометра 4 с градуировкой от 0 до 360° через 1°, зажигательной трубки 5, по которой подводится газ, и газовой горелки 6. Прибор имеет шаблон, служащий для установления определенного уровня анализируемой жидкости в тигле. Перед выполнением определения тигель промывают бензином, высушивают и подогревают на пламени горелки. После охлаждения его ставят на песчаную баню так, чтобы между дном тигля и дном бани был слой песка толщиной 5—8 мм. Уровень песка должен быть на высоте около 12 мм от верхнего края тигля. Затем укрепляют лапку с термометром в штативе в строго вертикальном положении. В тигель помещают обезвоженный и охлажденный до комнатной температуры нефтепродукт.

Нефтепродукты с температурой вспышки до 100° обезвоживают при температуре не выше 20°, а нефтепродукты с температурой вспышки выше 100° — при температуре до 50—80°. При испытании нефтепродуктов с температурой вспышки до 210° уровень жидкости должен находиться от края тигля на расстоянии 12 мм, а при анализе продуктов с температурой вспышки выше 210° — на расстоянии 18 мм. Прибор окружают кожухом и помещают в таком месте, где нет заметного движения воздуха и где свет настолько затемнен, что вспышка хорошо видна. Под песчаную баню подставляют горелку, причем пламя должно быть таким, чтобы температура поднималась вначале со скоростью 10 град/мин, а за 40° до ожидаемой температуры вспышки скорость нагревания уменьшают до 4 град/мин. За 10° до ожидаемой температуры вспышки начинают испытание. Через каждые 2° проводят по краям тигля пламенем зажигательной трубки, делая ее два оборота: один по часовой стрелке, а другой — против.

Длина пламени для зажигания должна быть 3—4 мм, а длительность каждого испытания не более 2—3 сек. За момент вспышки принимается появление над продуктом голубоватого, быстро исчезающего пламени, сопровождающегося легким взрывом. Температура, соответствующая этому моменту, является температурой вспышки. Допускаемое расхождение между двумя параллельными определениями для продуктов с температурой вспышки до 150° не более $\pm 4^\circ$, для продуктов с температурой вспышки выше 150° — не более $\pm 6^\circ$.

Температуру воспламенения нефтепродукта определяют после определения температуры вспышки. Для этого продукт продолжают

нагревать с той же скоростью (4 град/мин). Через каждые 2° пламенем зажигательной трубки проводят над поверхностью тигля. Замечают температуру, при которой продукт воспламеняется и горит не менее 5 сек. Эту температуру принимают за температуру воспламенения продукта. Допустимое расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 6°.

Выполнение определения температуры вспышки в аппаратах закрытого типа. Согласно ГОСТ 6356—52, определение температуры вспышки в закрытом тигле проводят в

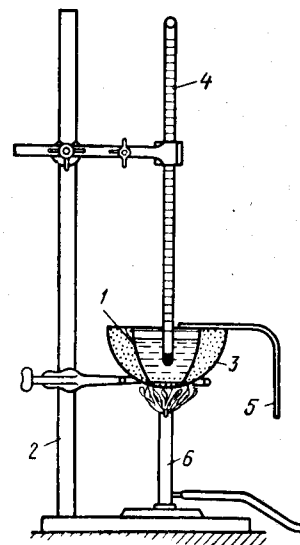


Рис. 78. Прибор Бренкена

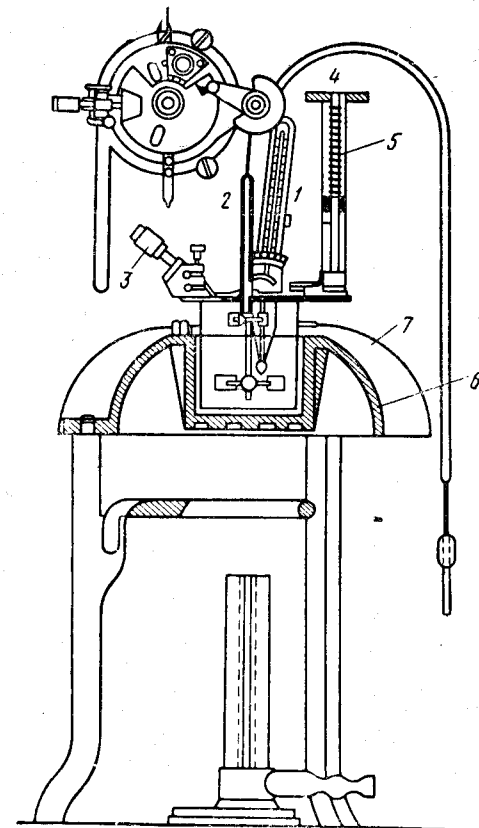


Рис. 79. Аппарат Мартенса — Пенского

аппарате Мартенса — Пенского (рис. 79), который состоит из медного или железного (оцинкованного или никелированного) резервуара с внутренним диаметром 50—53 мм, высотой 55—57 мм, плоским дном, кольцевой меткой на внутренней стороне (до нее наливают испытуемый продукт); крышки резервуара, плотно пригнанной к цилиндру, имеющей тубус для термометра 1, мешалки на гибкой пружинной ручке 2, зажигательной лампочки 3, которая при поворачивании ручки 4 с механизмом 5 наклоняется через отверстие в крышке в паровое пространство цилиндра; чугунной воздушной бани 6 соединенной плотно с треножником. Баня окружена металлической рубашкой 7, защищающей ее от потери тепла.

Перед определением резервуар, промытый чистым бензином и эфиром и тщательно высушенный, заливают обезвоженным нефтепродуктом до кольцевой метки. Обезвоживают нефтепродукты обработкой их свежeproкаленной и охлажденной поваренной солью или хлористым кальцием при температуре не менее чем на 20° ниже предполагаемой температуры вспышки. Для испытания берут верхний слой продукта. Резервуар с продуктом помещают в гнездо чугунной воздушной бани, закрывают его чистой и сухой крышкой и вставляют термометр. После этого прибор начинают нагревать газовой горелкой или электрическим током. В начале опыта температуру продукта с температурой вспышки выше 150° поднимают со скоростью до $10\text{--}12^\circ/\text{мин}$, а ниже 150° — со скоростью $5\text{--}8^\circ/\text{мин}$. За 30° до ожидаемой температуры вспышки нагревание регулируют так, чтобы скорость подъема температуры установилась $2^\circ/\text{мин}$. Продукт в это время следует перемешивать вращением мешалки (не слишком быстро, но и не очень медленно). При температуре на 10° ниже ожидаемой температуры вспышки через каждые 2° поворачивают рукоятку 4, и зажигательная лампочка с огоньком наклоняется в паровое пространство цилиндра. Во время испытания перемешивание прекращают. Моментом вспышки считается появление синего пламени над всей поверхностью продукта. После первой вспышки испытание продолжают, повторяя зажигание в тех же условиях через 2° . Если при этом вспышка не произойдет, то испытание повторяют заново.

За температуру вспышки принимают показания термометра в момент первого появления синего пламени над поверхностью нефтепродукта в резервуаре. Проводят два параллельных определения.

Расхождение между параллельными испытаниями допускается $\pm 2^\circ$. Если расхождение между двумя параллельными испытаниями превышает 4° , делают третье определение со свежей порцией продукта, и за окончательный результат принимают среднее арифметическое испытаний, отличающихся друг от друга не более чем на $\pm 2^\circ$. Если испытанию подвергают неизвестный продукт, делают предварительное определение температуры вспышки, после чего проводят повторное ее определение.

Пенетрация. Свойства сложных веществ (консистентные смазки, битумы и др.) могут быть охарактеризованы только комплексом физико-химических величин. Для определения физико-химических величин сложных продуктов отсутствуют надежные и достаточно точные методы, поэтому о рабочих свойствах таких веществ часто судят по чисто эмпирической величине их консистентности или обратной ее величине — пенетрации. Пенетрацию определяют по глубине погружения иглы (конуса) в массу анализируемого продукта. Чем глубже погружается игла (конус), тем мягче продукт. Консистенция зависит от химического состава и вязкости продукта. Однако следует иметь в виду, что пенетрация (консистентность) не считается параметром, равноценным вязкости продукта.

Для определения пенетрации служит стандартный прибор — пенетрометр, конструкция которого показана на рис. 80, а. Прибор состоит

из специальной мешалки 1, столика 2, стандартной иглы (индентор) 3, укрепленной на стержне, и циферблата 4, разделенного на 360° . Игла со стержнем весит 150 г . В комплект прибора входит специальная латунная коробочка, которая служит для испытания образцов, изготовляемых в виде брусков.

Подготовка образца для определения пенетрации производится по индивидуальной методике в зависимости от свойства анализируемого продукта. Перед началом испытания анализируемую мазь вмазывают до верха в мешалку (рис. 80, б), заворачивают крышку и помещают на баню, где образец выдерживают 1 ч при температуре

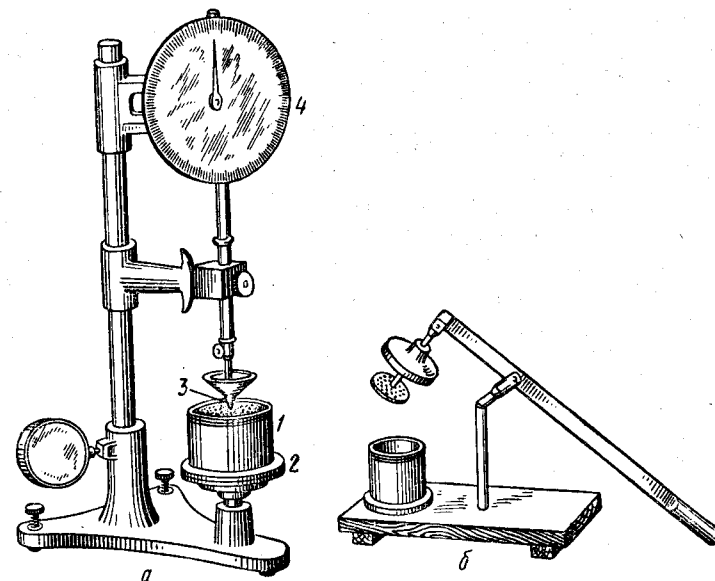


Рис. 80. Прибор для определения пенетрации (а) и мешалка для перемешивания смазок (б)

испытания, установленной техническими нормами для каждого продукта. Нагретую смазку перемешивают и опять ставят в баню на 15 мин . Для определения пенетрации твердых продуктов, изготовленных в виде брикетов, брусок продукта размером $100 \times 100 \times 60\text{ мм}$ помещают в латунную коробку, закрывают крышкой и помещают на баню на 1 ч , для того чтобы он принял температуру, установленную для испытания. Затем баню (с находящейся в ней открытой мешалкой) с образцом или латунной коробкой помещают на столик 2 пенетromетра и тщательно выравнивают ножом поверхность образца.

Выполнение определения. Определение величины пенетрации консистентных смазок производят при постоянной температуре, измеренной с точностью $\pm 0,5^\circ$, чаще всего при 25° .

Стрелку прибора устанавливают на нуль, а иглу так, чтобы нижний конец ее касался поверхности смазки. Одновременно пускают

в ход секундомер и нажимают кнопку пенетromетра, давая игле возможность свободно погружаться в продукт в течение 5 сек, после чего кнопку опускают. При погружении в смазку игла не должна касаться стенок мешалки или коробки. Глубина погружения иглы указывается стрелкой на циферблате. Показание стрелки на циферблате и дает число пенетрации, равное количеству десятых долей миллиметра, на которые игла погрузится в смазку в течение 5 сек. Чем глубже погружается игла, тем мягче смазка. Определение повторяют пять раз. За число пенетрации принимают среднее арифметическое этих определений. Пределы числа пенетрации нормируются стандартом. После каждого определения пенетрации, иглу снимают, тщательно очищают от смазки ватой и насухо вытирают. Перед повторным определением пенетрации поверхность смазки в мешалке выравнивают, следя за тем, чтобы не образовались воздушные пузыри в испытуемой массе.

Определение содержания воды в нефтепродуктах. Вода может содержаться в нефти и нефтепродуктах или в виде простой взвеси, которая легко отстаивается при хранении, или в виде эмульсии. Наличие воды в нефтепродуктах нежелательно, в особенности в нефтепродуктах, применяемых при очень низких температурах. При этих температурах растворенная влага начинает выпадать в виде кристаллов льда, что может вызвать серьезные осложнения при применении таких нефтепродуктов. Максимальная растворимость воды в граммах на 100 г нефтепродукта приведена в табл. 16.

Таблица 16

Растворимость воды в некоторых нефтепродуктах

Температура, °С	Растворимость воды, г на 100 г		
	бензола	бензина	трансформаторного масла
5	0,034	0,003	0,011
25	0,072	0,007	0,024
50	0,161	0,025	0,054
75	0,318	0,057	0,105

В зависимости от природы нефтепродукта применяют различные способы определения воды. Присутствие воды в светлых нефтепродуктах: бензине, керосине, реактивных и дизельных топливах, бензоле и т. д. определяют по способу Клиффорда. Для определения воды в смазочных маслах и других темных нефтепродуктах используют пробу на «потрескивание». Количественное содержание воды в нефтепродуктах определяют по способу Дина и Старка. Этот метод наиболее доступен и достаточно точен.

Качественное определение влаги по способу Клиффорда. Испытуемый продукт встряхивают в делительной воронке с марганцевокислым калием. При наличии влаги образуется быстро исчезающая слабо-розовая окраска.

Проба на потрескивание. В тщательно вымытую и просушенную теплым воздухом стеклянную пробирку длиной 120—150 мм и диаметром 10—15 мм наливают слой испытуемого продукта высотой 80—90 мм. Пробирку закрывают пробкой, в отверстие которой вставляют термометр со шкалой 0—200° таким образом, чтобы шарик его находился на равных расстояниях от стенок пробирки и на высоте 20—30 мм от дна пробирки. Для нагревания пробирки с маслом используют баню, которая представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 100 мм и высотой 90 мм. На расстоянии 10 мм от дна бани прикреплен металлический круг, в котором имеются два отверстия для термометра и пробирки (рис. 81). Баню наполняют маслом с температурой вспышки не ниже 240° и нагревают до $175 \pm 5^\circ$. Пробирку с испытуемым продуктом вставляют вертикально в нагретую баню и наблюдают за ней несколько минут (до достижения температуры в пробирке 150°). При наличии в испытуемом продукте влаги он начинает пениться, слышится треск, пробирка вздрагивает, а капли продукта на стенках верхней части пробирки мутнеют.

Выполнение определения содержания воды по методу Дина и Старка (ГОСТ 2477—65). Наиболее простым и достаточно точным методом количественного определения воды является способ Дина и Старка, основанный на отгонке воды из смеси испытуемого продукта с безводным растворителем. В качестве растворителя применяют бензин марки «Галоша», бензин, от которого отогнаны фракции, кипящие до 80°, лигроин, толуол, бензол и др. Перед употреблением растворитель обезвоживают и профильтровывают. Для обезвоживания растворитель взбалтывают с высушенным и охлажденным сульфатом натрия. Смесь оставляют на несколько минут при температуре не выше 20°, а затем фильтруют.

Прибор (рис. 82, а) состоит из круглодонной металлической или стеклянной колбы 1 емкостью 500 мл, холодильника 3, приемника-ловушки 2, представляющего собой градуированную цилиндрическую пробирку емкостью 10 мл с конической нижней частью (рис. 82, б). Общая длина ловушки составляет 150—200 мм, диаметр цилиндрической части 15 мм. Приемник градуирован от 0 до 1 мл через каждые 0,5 мл, а от 1 до 10 мл через каждые 0,2 мл. Для лучшего стока кон-

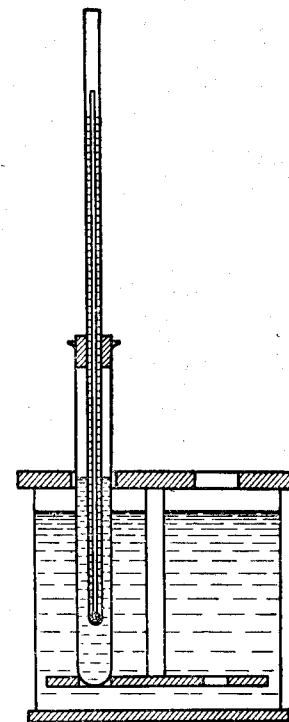


Рис. 81. Прибор для определения воды в нефтепродуктах

денсифицирующихся паров трубка холодильника срезана под острым углом к оси трубки.

В предварительно промытую и просушенную в сушильном шкафу колбу прибора помещают 100 г нефтепродукта, взвешенного на технических весах с точностью 0,1 г, и прибавляют 100 мл обезвоженного и профильтрованного растворителя. Затем в колбу опускают несколько кусочков неглазурованного фаянса, пемзы или стеклянные

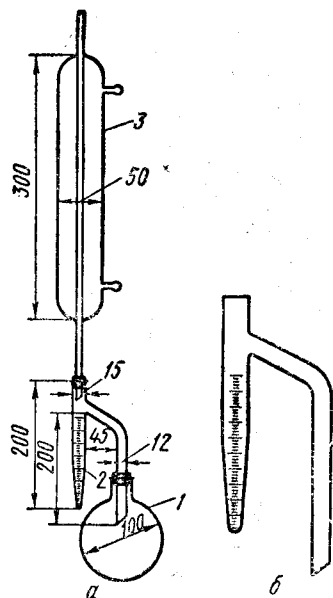


Рис. 82. Прибор для определения воды по Дину и Старку (а) и ловушка для воды (б)

капилляры, запаянные с одного конца, для предотвращения толчков при нагревании. Нижний конец трубки приемника вставляют на хорошо пригнанной корковой пробке в отверстие колбы с таким расчетом, чтобы он входил в колбу не более чем на 15—20 мм. Холодильник укрепляют в приемнике-ловушке так, чтобы косо срезанный конец его находился против отводной трубки приемника. Для герметичности корковые пробки заливают коллодием или замазкой из глета с глицерином.

Колбу и холодильник устанавливают на штативе, в рубашку холодильника пускают воду и подставляют под колбу горелку, пламя которой регулируют таким образом, чтобы из конца трубки холодильника падало 2—4 капли в 1 сек. Конденсирующиеся в холодильнике пары стекают в пробирку, вода собирается в ее нижней части. Иногда в конце определения в трубке холодильника задерживаются капли воды; их смывают кратковременным сильным кипячением, а если это не помогает, то их сталкивают на дно градуированной пробирки приемника медной или стек-

$$W = \frac{v}{g} 100, \quad (IV, 14)$$

где v — объем воды в приемнике-ловушке, мл; g — навеска продукта, г.

Содержание воды в объемных процентах (W_1) рассчитывают по формуле

$$W_1 = \frac{v\rho}{g} 100, \quad (IV, 15)$$

где ρ — плотность испытуемого продукта при температуре опыта, г/см³.

Разница между двумя параллельными определениями не должна превышать 0,2 мл. Если количество воды меньше 0,025 мл (половины нижнего деления ловушки), то считают, что вещество содержит следы воды.

Определение содержания сернистых соединений в нефтепродуктах.

В сырых нефтях сера содержится главным образом в виде органических сернистых соединений, а в дистиллятах и в готовых нефтепродуктах она присутствует как в чистом виде, так и в виде сероводорода и органических соединений. Появление сероводорода и серы в нефтепродуктах объясняется частичным разложением органических сернистых соединений при термическом воздействии в процессе переработки, причем основную массу продуктов распада составляет сероводород, в результате окисления которого образуется сера.

В нефтепродуктах могут содержаться сернистые соединения, появляющиеся в результате очистки нефтяных дистиллятов. К ним относят кислые и средние эфиры серной кислоты и сульфокислот. Сернистые соединения являются нежелательными компонентами нефти; в результате их распада выделяется элементарная сера, сильно корродирующая и разрушающая аппаратуру. Сернистые соединения нежелательны и в готовых нефтепродуктах, так как некоторые из них обладают высокой корродирующей способностью даже при низких температурах. Поэтому необходимо проводить систематический контроль нефтепродуктов на содержание серы.

Способы анализа нефти и нефтепродуктов на содержание сернистых соединений можно разбить на три группы: качественные способы определения содержания активных сернистых соединений, количественные способы определения суммарного содержания сернистых соединений, количественные способы определения отдельных классов сернистых соединений. Качественные способы определения активных сернистых соединений широко используют в практике производства и применения нефтепродуктов. Наиболее распространенными способами качественного определения активных соединений серы являются проба на медную пластинку и ртутная проба.

Количественные способы определения серы делят на две группы. Способы первой группы служат для определения содержания серы в светлых нефтепродуктах: бензине, лигроине, керосине, реактивных и дизельных топливах. Способы второй группы служат для определения содержания серы в смазочных маслах, котельных топливах, гудронах и других нефтепродуктах.

Выполнение определения содержания серы в моторном топливе. Проба на медную

пластинку. Определения проводят для того, чтобы предотвратить применение топлива, которое может оказать разрушающее действие на металл в карбюраторной и топливоподающей системе двигателя внутреннего сгорания. Испытания производят при температуре 50°, так как она соответствует условиям применения топлива.

Пробирку диаметром 15 и длиной 150 мм заливают испытуемым продуктом до высоты 60 мм. Щипцами опускают в нее медную пластинку длиной 40, шириной 10 и толщиной 2 мм. Пластишку изготовляют из электролитической меди, очищенной шлифовальной шкуркой. Новые пластинки промывают 96%-ным раствором спирта, а затем серным эфиром и подсушивают фильтровальной бумагой. Пробирку закрывают плотно пригнанной корковой пробкой и устанавливают в штативе, который помещают в водяную баню при температуре $50 \pm 2^\circ$. Через 3 ч пластинку вынимают из пробирки и промывают в фарфоровой чашке уксусом или спирто-бензольной смесью. Если пластинка покрылась налетом любого цвета или пятнами, продукт считается не выдержавшим испытания. Каждый образец испытывают не менее двух раз.

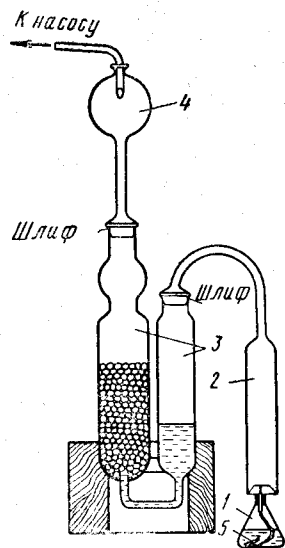
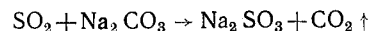


Рис. 83. Схема прибора для количественного определения серы ламповым способом

Для определения содержания серы в светлых нефтепродуктах наиболее распространён ламповый метод.

Выполнение определения содержания серы ламповым методом. Сущность лампового метода заключается в полном сжигании испытуемого продукта, улавливании продуктов горения и определении в них образовавшейся двуокиси серы. Двуокись серы улавливают раствором карбоната натрия:



Избыток карбоната натрия оттитровывают соляной кислотой. По количеству вступившего в реакцию карбоната натрия вычисляют содержание серы в анализируемом продукте.

Данный метод определения содержания серы является одним из самых точных, так как при этом методе достигается фиксация всей серы, применяется сравнительно большая навеска испытуемого продукта, что значительно уменьшает погрешность при проведении испытания.

Схема прибора для количественного определения содержания серы ламповым методом приведена на рис. 83. Прибор состоит из лампочки

1, лампового стекла 2, адсорберов 3 (поглотителей продуктов сгорания) и брызгоуловителя 4. Лампочкой служит плоскодонная колба из тонкого стекла, закрытая корковой пробкой с отверстием для стеклянной трубки, через которую пропущен фитиль 5 из хлопчатобумажных нитей.

Реактивы:

- 1) соляная кислота, 0,05 н. раствор;
- 2) карбонат натрия, 0,3%-ный раствор;
- 3) бензин бессернистый (содержание серы не более 0,005%);
- 4) эфир петролейный.

Перед сборкой прибора тщательно промывают все его части дистиллированной водой, а фитиль и лампочки — петролейным эфиром. Фитиль и лампочки после промывки тщательно высушивают. Большие сосуды адсорбера заполняют на $\frac{2}{3}$ высоты стеклянными палочками или бусами, которые предварительно промывают дистиллированной водой и высушивают. В адсорберы при помощи бюретки заливают по 10 мл раствора карбоната натрия и по 10 мл дистиллированной воды.

В лампочку приливают 4—5 мл испытуемого малосернистого низкокипящего продукта или 1,5—3 мл сернистого и высококипящего продукта и закрывают пробкой с фитилем. Нижний конец фитиля укладывают по окружности дна лампочки. После того как фитиль пропитается испытуемым продуктом, наружный конец его срезают заподлицо с верхним краем фитильной трубки, лампочку зажигают, устанавливают высоту пламени, равную 5—6 мм, затем пламя гасят, лампочку прикрывают специальным стеклянным колпачком для предотвращения потерь от испарения и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,004 г.

Таким же образом заполняют испытуемым продуктом вторую лампочку, в третью же наливают этиловый спирт. Затем колбу Бунзена соединяют при помощи вакуумной трубки с водоструйным насосом, и в горло колбы через резиновую трубку вставляют отросток трехотводного стеклянного паука. Конец паука соединяют при помощи вакуумной трубки с брызгоуловителями, последние с адсорберами, установленными на деревянных подставках, а адсорберы — с ламповыми стеклами. На резиновые трубки между колбой Бунзена и насосом и между брызгоуловителями и пауком надевают винтовые зажимы. После этого пускают в ход вакуум-насос, зажигают лампочку пламенем, не содержащим соединений серы (применение спичек запрещается), и регулируют длину фитиля, высоту пламени и скорость просасывания воздуха с таким расчетом, чтобы сгорание продукта было полным и чтобы вся двуокись серы успевала поглощаться раствором карбоната натрия. Испытание считается законченным, когда сгорит весь испытуемый продукт. После сжигания продукта в лампочку наливают 1—2 мл бессернистого бензина и сжигают полностью. Затем лампочки гасят, накрывают их колпачками и через 3—5 мин выключают насос. Прибор разбирают, брызгоуловители, ламповые стекла и верхние части адсорберов тщательно промывают струей дистиллированной воды из промывалки, промывные воды собирают в соответствующий адсорбер.

К раствору в адсорбере приливают 1—2 капли метилового оранжевого и титруют непрореагировавший карбонат натрия 0,05 н. раствором HCl. Вначале титруют раствор из адсорбера контрольного опыта, а затем из адсорберов после сжигания анализируемого продукта. Содержание серы x_S в анализируемом нефтепродукте (в весовых процентах) вычисляют по формуле

$$x_S = \frac{(v_1 - v_2) K 0,0008 \cdot 100}{g}, \quad (IV, 16)$$

где v_1 — количество 0,05 н. раствора соляной кислоты, затраченное на титрование контрольного опыта, мл; v_2 — количество 0,05 н. раствора соляной кислоты, затраченное на титрование раствора в адсорберах после сжигания анализируемого продукта, мл; K — поправочный коэффициент к 0,05 н. раствору соляной кислоты; 0,0008 — количество серы, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора соляной кислоты, г; g — навеска анализируемого нефтепродукта, г.

Определение минеральных кислот, щелочей и солей в нефтепродуктах. Минеральная кислотность нефтепродуктов почти всегда обусловлена присутствием серной кислоты или ее производных (сульфокислоты, кислые эфиры серной кислоты). Щелочность в основном обуславливается присутствием NaOH и Na_2CO_3 .

Свободные кислоты и щелочи могут образоваться и при применении нефтепродуктов. Если в нефтепродукте содержатся соли сульфокислот, кислых эфиров, нафтенных кислот и подобных соединений, то при действии высоких температур или влаги (гидролиз) могут образоваться кислые и щелочные вещества минерального характера. Кислоты, щелочи и минеральные соли в нефтепродуктах являются нежелательными примесями, так как они вызывают коррозию аппаратуры. Поэтому нефтепродукты должны периодически контролироваться на содержание кислот, щелочей и солей.

Качественное определение минеральных кислот и щелочей в жидких нефтепродуктах производится по ГОСТ 6307—60.

Выполнение определения. В чистую делительную воронку емкостью 250—300 мл наливают 50 мл дистиллированной воды, нагретой до 70—80°, и 50 мл нефтепродукта, взятого из тщательно размешанной в течение 3 мин исходной пробы. Содержимое воронки энергично взбалтывают 5 мин, после чего смеси дают расслоиться. После расслоения часть нижнего водного слоя спускают в две пробирки. В одну из них приливают две капли 0,02%-ного водного раствора метилового оранжевого, а в другую — три капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина. В присутствии кислоты раствор в первой пробирке приобретает розовую окраску, в присутствии щелочи раствор во второй пробирке окрашивается в малиновый цвет. Если при смешении нефтепродукта с водой образуется стойкая эмульсия, то испытания повторяют, но уже не с чистой водой, а с спиртово-водной смесью (1 : 1), предварительно нагретой до 50°.

Количественное содержание в нефтепродуктах кислот характеризуется кислотным числом, а щелочей — щелочным числом.

Определение механических примесей в нефтях. Механические примеси в нефтях состоят в основном из песка, глины, мельчайших частиц железа и минеральных солей. В готовых очищенных нефтепродуктах механическими примесями могут быть частицы адсорбента (белая глина), железной окалины, минеральных солей и других веществ. Светлые маловязкие нефтепродукты почти не содержат механических примесей вследствие их быстрого оседания. Твердые механические примеси (песок и др.) в смазочных маслах очень вредны, так как царапают и истирают трущиеся поверхности. Содержание механических примесей в нефтепродуктах определяют весовым методом.

Гладкий бумажный беззольный фильтр марки «красная полоса» диаметром 10—11 мм помещают в бюкс с крышкой и высушивают до постоянной массы в термостате при температуре 105—110°. Фильтр взвешивают вместе с бюксом с точностью до 0,0002 г. Пробу испытуемого нефтепродукта тщательно перемешивают в течение 5 мин. Затем 100 г пробы взвешивают в высоком стакане с носиком на технических весах с точностью до 0,1 г и разбавляют двух-, четырехкратным количеством растворителя (бензин или бензол). Смесь продукта с растворителем тщательно перемешивают и фильтруют через подготовленный фильтр, вложенный в стеклянную воронку. Сгустки нефтепродукта или твердые примеси, приставшие к стенкам колбы, снимают стеклянной палочкой с резиновым наконечником, с которого затем чистым растворителем смывают эти частицы на фильтр. Стакан и фильтр промывают растворителем до тех пор, пока растворитель не будет совершенно прозрачным и бесцветным. Затем фильтр снимают с воронки, помещают в тот же бюкс и сушат в термостате при температуре 105—110° до постоянной массы. Процентное содержание механических примесей x рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a}{g} 100, \quad (IV, 17)$$

где a — масса механических примесей, г; g — навеска анализируемого продукта, г.

Определение механических примесей в консистентных смазках. Определять механические примеси в консистентных смазках можно, применяя соляную кислоту. С поверхности испытуемого образца лопаточкой счищают верхний слой мази, затем берут пробы в трех местах на некотором расстоянии от стенок сосуда. Пробу помещают в фарфоровую чашку и тщательно перемешивают до однородности.

В коническую колбу отвешивают 20—25 г с точностью до 0,1 г отобранной смазки. В колбу добавляют 50 мл 10%-ной соляной кислоты и 50 мл петролейного эфира или легкого бензина. Колбу соединяют с обратным холодильником, помещают на водяную баню и нагревают до полного растворения смазки. Затем содержимое колбы переносят в делительную воронку и после разделения фильтруют нижний

водный слой через высушенный при температуре 105—110° и доведенный до постоянной массы беззольный фильтр. Фильтрование производят под вакуумом, используя водоструйный или ручной насос. Колбу промывают 50 мл спиртово-бензольной смеси (1:1), добавляют ее в делительную воронку, взбалтывают и фильтруют через тот же фильтр. Если раствор плохо фильтруется, его осторожно подогревают на водяной бане.

По окончании фильтрования делительную воронку ополаскивают чистым бензином или бензолом до тех пор, пока на фильтре не будет оставаться следов нефтепродукта и растворитель не будет стекать совершенно прозрачным и бесцветным. Затем фильтр промывают горячей дистиллированной водой для удаления солей и кислот (до получения нейтральной реакции промывной воды по метиловому оранжевому) и один-два раза спиртом. После промывания фильтр с осадком помещают в бюкс или стаканчик, сушат в сушильном шкафу или термостате при температуре 105—110° до постоянной массы. Затем охлаждают 30 мин в эксикаторе. Стаканчик закрывают крышкой и взвешивают. Процентное содержание механических примесей x вычисляют по формуле

$$x = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_3} \right) 100, \quad (IV, 18)$$

где g_1 — масса стаканчика с фильтром и осадком, г; g_2 — масса стаканчика с чистым фильтром, г; g_3 — навеска испытуемой смазки, г.

Для определения механических примесей проводят два параллельных опыта. За результат принимают среднее арифметическое значение двух определений. Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,025%.

Определение коксового числа нефтепродукта. Плохо очищенные от асфальто-смолистых соединений нефтепродукты при сгорании оставляют осадок. В состав этих осадков входят различные углеродистые соединения, механические примеси, а также различные минеральные соли, остающиеся в золе. Эти отложения нагара, накапливаясь в камере сгорания топлива, ухудшают передачу тепла, ведут к перегреву двигателя и перерасходу топлива. О склонности нефтепродукта к образованию нагара приблизительно судят по коксовому числу. Коксовое число выражают в процентах. Определение производят на приборе, схема которого приведена на рис. 84. Прибор состоит из фарфорового тигля 1, двух железных тиглей 2 и 3, треножника 4, колпака 5.

Выполнение определения. В предварительно прокаленном фарфоровом тигле взвешивают 10 г испытуемого продукта и помещают его в железный тигель 2 с крышкой. Эти тигли помещают в тигель 3, на дне которого находится прокаленный песок. Тигли устанавливают на треножник, прикрывают колпаком и нагревают. При этом происходит разложение продукта без доступа воздуха. Нагревание ведут так, чтобы пламя от загоревшихся продуктов разложения было не более 5 см от края колпака. По окончании разложения нагревание прекращают, прибор охлаждают до комнатной температуры и взвешивают фарфоровый тигель с образовавшимся коксом. Коксовое число вычисляют по формуле

где K — коксовое число, %; a — масса коксового остатка, г; g — навеска продукта, г.

$$K = \frac{a}{g} 100,$$

Чем меньше коксовое число, тем выше качество нефтепродукта. Так, например, топливо для быстроходных двигателей считается хорошим, если оно имеет коксовое число не более 0,05%.

Определение фракционного состава бензинов. Фракционированием называют разделение сложной смеси компонентов на смеси более простого состава или в пределах на индивидуальные составляющие. Основным методом фракционирования моторных топлив является разделение по температурам кипения, т. е. перегонка. Поэтому и установилось понятие о фракционном составе, как о выходе по объему отдельных потоков — температурных фракций.

Фракционный состав моторных топлив имеет важное эксплуатационное значение, так как характеризует их испаряемость в двигателях и давление паров при различных температурах.

В ГОСТах обычно нормируют температуру начала кипения; температуры, при которых отгоняются 10, 50, 90—98 об. % продукта от загрузки, а также остаток и иногда температура конца кипения.

Выполнение определения. Перед определением из бензина удаляют влагу отстоем, а затем взбалтыванием со свежепрокаленным и измельченным сульфатом натрия или гранулированным хлористым кальцием с последующим фильтрованием.

В чистую сухую колбу 1 (рис. 85) мерным цилиндром отмеривают 100 мл испытуемого бензина при температуре $20 \pm 3^\circ$. Колбу закрывают хорошо пригнанной пробкой. Через отверстие в пробке вставляют термометр 2 с градуировкой от 0 до 350° . При этом следят за тем, чтобы ось термометра совпала с осью шейки колбы, а верх ртутного шарика находился на уровне нижнего края отводной трубки в месте ее припая. Протирают трубку холодильника 3 (марлей, намотанной на шомполе) и соединяют его через пробку с отводной трубкой колбы,

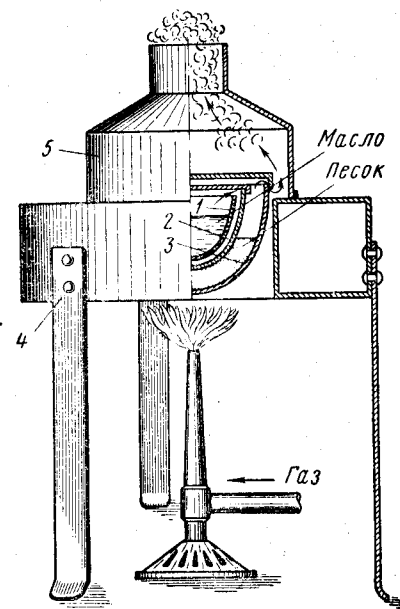


Рис. 84. Прибор для определения коксового числа нефтепродуктов

которая должна входить в трубку холодильника на 25—40 мм и не касаться ее стенок. Ванну холодильника 5 заполняют смесью льда и воды и поддерживают температуру от 0 до 5°. Мерный цилиндр 7, не высушивая, ставят под нижний конец трубки холодильника так, чтобы трубка холодильника входила в цилиндр не менее чем на 25 мм, но не ниже метки 100 мл. Цилиндр 7 помещают в стеклянный сосуд с водой и, чтобы он не всплывал, его укрепляют подковообразным грузом. Отверстие цилиндра закрывают ватой. Под колбу подкладывают асбестовую прокладку 8 диаметром 30 мм. Колбу закрывают кожухом 9 и нагревают на газовой горелке или электрическом нагревателе с реостатом, позволяющим регулировать нагрев.

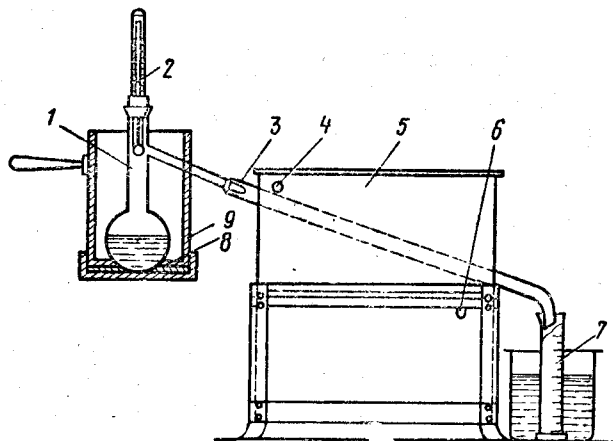


Рис. 85. Стандартная установка для разгонки нефтепродуктов

Для соблюдения стандартных условий разгонки необходимо регулировать обогрев таким образом, чтобы от начала нагрева до падения первой капли дистиллята в приемник прошло не менее 5 и не более 10 мин, а в дальнейшем нагрев регулируют так, чтобы за 1 мин собралось 4—5 мл дистиллята, что примерно соответствует 20—25 каплям за 10 сек. Записи результатов определения фракционного состава проводят в соответствии с техническими условиями: отмечают температуры, при которых уровень жидкости в приемном цилиндре соответствует 10, 50, 90, 97—98 об. % дистиллята. В случае необходимости отмечают температуру конца кипения. Записи последнего объема дистиллята в мерном цилиндре производят по истечении 5 мин после прекращения нагрева, чтобы дистиллят стек из холодильника.

На этой установке можно определить фракционный состав и высококипящих нефтепродуктов, но для этого применяют асбестовую прокладку 8 диаметром 50 мм и охлаждение проводят проточной водой, подавая ее через патрубок 6 и отводя через патрубок 4. Температура отходящей воды не должна превышать 30° и нагрев ведут так, чтобы

первая капля упала с конца холодильника не ранее, чем через 10 мин и не позже, чем через 20 мин от начала нагрева, скорость отгона первых 8—10 мл составляла 2—3 мл/мин. В дальнейшем отбор дистиллята ведут со скоростью 4—5 мл/мин. Для определения остатка прибор разбирают и горячий остаток выливают в цилиндр емкостью 10 мл. После охлаждения содержимого цилиндра до $20 \pm 3^\circ$ отмечают объем остатка. Отсчеты температуры ведут с точностью до 1°, а отсчеты объемов до 0,5 мл. Разность между 100 мл и суммой объемов дистиллята и остатка записывают как потери при перегонке. Если перегонка ведется при барометрическом давлении выше 770 или ниже 750 мм рт. ст., то в показания термометра вводят поправку C

$$C = 0,00012 (760 - P) (273 + t),$$

где P — барометрическое давление во время перегонки, мм рт. ст.; t — температура, °С.

Поправку C прибавляют к показаниям термометра при барометрическом давлении ниже 750 мм рт. ст. и вычитают при барометрическом давлении выше 770 мм рт. ст. Кроме того, вводят поправку на неточность термометра согласно приложенному к нему свидетельству. Проводят две параллельные разгонки.

§ 23. АНАЛИЗ ПАРАФИНА И ВАЗЕЛИНА

Парафин. При анализе парафина определяют температуру плавления, содержание воды, водорастворимых кислот и щелочей, органических примесей, хлоридов и сульфатов, механические примеси. Определение температуры плавления проводят по способу Жукова (см. стр. 168).

Определение содержания сульфатов и хлоридов в парафине.

Реактивы:

- 1) хлористый барий, 10%-ный раствор;
- 2) азотнокислое серебро, 3%-ный раствор;
- 3) эталонный раствор сульфат-иона;
- 4) эталонный раствор хлорид-иона.

Выполнение определения. Для испытания парафина на содержание сульфатов и хлоридов 5 г расплавленного продукта взбалтывают 1 мин с 25 мл нагретой до 80° дистиллированной воды. Полученную смесь фильтруют. Отбирают по 10 мл фильтрата в две пробирки. В одной определяют содержание сульфатов, а в другой — хлоридов.

При определении сульфатов 10 мл испытуемого фильтрата помещают в пробирку и добавляют 0,5 мл разбавленной соляной кислоты и 1 мл 10%-ного раствора хлористого бария, содержимое пробирки перемешивают и через 10 мин сравнивают с эталоном, содержащим 10 мл 0,001%-ного раствора сульфат-иона и такое же количество реактивов, какое добавлено к испытуемому раствору. Муть, появившаяся в испытуемом растворе, не должна превышать эталон.

Для приготовления эталонного раствора сульфат-иона 1,814 г сернокислого калия, предварительно высушенного при 100—105° до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и доводят водой до метки; 10 мл полученного раствора разводят водой до 1 л. Этот раствор содержит 0,001% сульфат-иона.

При определении хлоридов 10 мл испытуемого фильтрата помещают в пробирку и добавляют 0,5 мл азотной кислоты, 0,5 мл 3%-ного раствора азотнокислого серебра, перемешивают и через 5 мин сравнивают с эталоном, содержащим 10 мл 0,0002%-ного раствора хлорид-иона и такое же количество реактивов, какое добавлено к испытуемому раствору. Опалесценция, появившаяся в испытуемом растворе, не должна превышать эталон.

Для приготовления эталонного раствора хлорид-иона 0,659 г прокаленного хлористого натрия растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л и доводят объем раствора до метки водой; 5 мл полученного раствора разводят водой в мерной колбе до 1 л. Полученный раствор содержит 0,0002% хлорид-иона.

Определение содержания органических примесей в парафине. В тщательно промытую теплой серной кислотой пробирку помещают 3 г парафина и 3 мл серной кислоты (пл. 1,84 г/см³). Смесь нагревают на водяной бане в течение 10 мин при постоянном перемешивании. Если кислота слегка окрашивается в буроватый цвет, а парафин остается без изменения, то продукт не содержит органических примесей.

• **Определение водорастворимых кислот и щелочей в парафине.** Навеску 10 г расплавленного парафина вносят в коническую колбу емкостью 100—150 мл, прибавляют 25 мл нагретой до 80° дистиллированной воды, проверенной на нейтральность по фенолфталеину и метиловому оранжевому. Смесь встряхивают 1 мин и подогревают на горелке или электроплитке. По охлаждению сливают водный слой в две пробирки. В одну из них прибавляют две капли 0,02%-ного водного раствора метилового оранжевого, а в другую — три капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина. При наличии кислоты раствор в первой пробирке приобретает розовую окраску, при наличии щелочи раствор во второй пробирке окрашивается в малиновый цвет.

Определение механических примесей и содержания воды в парафине. В сухой цилиндр емкостью 100 мл с притертой пробкой вливают 50 мл бензина с температурой кипения не ниже 70°, вносят 10 г (кусочки) парафина и нагревают содержимое на водяной бане при 70° до растворения парафина. Цилиндр закрывают пробкой, содержимое взбалтывают и ставят цилиндр в стакан с водой, нагретой до 70°. После 15 мин стояния из раствора не должно выделяться заметной на глаз мути, осаждающегося на дно цилиндра осадка или выделившейся воды. Допускается лишь легкая опалесценция раствора.

Вазелин. Важнейшими показателями качества вазелина являются температура каплепадения, содержание жиров и смол, присутствие

кислот и щелочей, содержание воды и посторонних примесей, органических примесей и сернистых соединений.

Определение температуры каплепадения. Это определение описано на стр. 167. Здесь следует обратить внимание на особенности наполнения чашечки. Если заполнить чашечку застывшим при комнатной температуре вазелином, как в случае испытания консистентных смазок, то температура каплепадения получится ниже, чем при стандартном заполнении. Происходит это оттого, что при стандартном наполнении в чашечке образуется более крепко связанный скелет из кристаллов парафина, тогда как при вмазывании застывшего вазелина этот скелет очень непрочен. При стандартном наполнении чашечки вазелином (см. рис. 76) ее ставят на стеклянную или фарфоровую пластинку, помещенную на кусочки мелко истолченного льда, наливают в нее до края расплавленный вазелин и оставляют на 20 мин, затем срезают излишек вазелина и вставляют в чашечку термометр. Дальнейший ход определения описан на стр. 168.

Качественное определение содержания воды, посторонних примесей, жиров, смол и органических соединений в вазелине.

В стеклянный цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 мл вливают через фильтр около 40 мл бензина с температурой кипения выше 60°, предварительно высушенного хлористым кальцием, и 10 г расплавленного вазелина. Смесь нагревают (при открытой пробке) на водяной бане до 60° и тщательно взбалтывают. При отсутствии воды раствор должен быть прозрачным и не содержать на глаз взвешенной мути.

Для определения содержания жиров и смол 3 г вазелина кипятят 2 мин в колбе, снабженной обратным холодильником, с 10 мл 10%-ного раствора едкого натра. После охлаждения водный слой подкисляют соляной кислотой. Если при этом в колбе не образуется ни мути, ни осадка, то в испытуемом образце отсутствуют жиры и смолы.

Испытание вазелина на наличие нестойких органических соединений производят действием серной кислоты. Для этого растворяют в течение 1 мин в фарфоровой ступке 3 г вазелина в 6 г х. ч. серной кислоты пл. 1,84 г/см³. Смесь выдерживают при комнатной температуре 30 мин и наблюдают изменение окраски. Появление черного окрашивания указывает на присутствие нестойких органических соединений.

Качественное определение сернистых соединений. Для проверки на присутствие сернистых соединений 3 г вазелина, 2 капли 20%-ного раствора основного ацетата свинца и 2 г безводного спирта нагревают до 70°. Потемнение смеси указывает на присутствие нестойких соединений серы.

Определение кислот и щелочей. В стеклянный цилиндр с притертой пробкой наливают 5 г расплавленного вазелина и 10 мл дистиллированной воды. Смесь энергично взбалтывают в течение 1 мин. Сливают водный слой в пробирку и добавляют 2—3 капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина. Если раствор не окраши-

вається в малиновий цвет, то испытуемый образец вазелина не содержит щелочи. При отсутствии кислоты в данном образце раствор от прибавления одной капли 0,1 н. раствора щелочи окрашивается в малиновый цвет.

§ 24. АНАЛИЗ НЕФТЕБИТУМОВ

Определение температуры размягчения (плавления). Температура плавления нефтебитумов (асфальтов) является понятием условным и показывает тот температурный интервал, во время которого нефтебитум в строго стандартных для каждого способа условиях приобретает капельно-текучее состояние. Поэтому температуры плавления асфальта, определенные различными способами, не совпадают одна с другой. Наиболее распространенные методы определения температуры размягчения нефтебитумов (асфальтов): способы «кольца и шара», Кремера — Сарнова и Ковака.

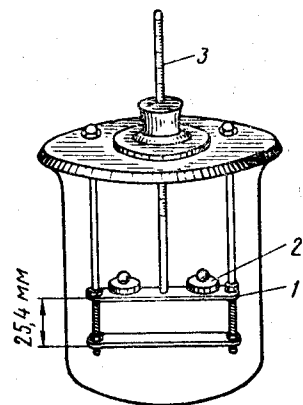


Рис. 86. Прибор для определения температуры плавления по методу «кольца и шара»:

1 — отверстия среднего кружка;
2 — латунное кольцо; 3 — термометр

Способ «кольца и шара». Этот способ принят в качестве стандартного (ГОСТ 1156—65). Прибор «кольца и шара» состоит (рис. 86) из трех металлических кружков, скрепленных на определенном расстоянии друг от друга при помощи проходящих через них и прикрепленных к ним металлических стержней. Два нижних кружка расположены друг от друга на расстоянии 25,4 мм. Средний кружок имеет три или пять отверстий. В каждое из крайних отверстий вставляют латунное кольцо 2 с внутренним диаметром 15,88, толщиной стенок 2,38 и высотой 6,35 мм (допустимое колебание внутреннего диаметра и толщины кольца 0,25 мм). Через середину верхнего круга до центрального отверстия среднего кружка проходит термометр 3 (с градуировкой до 200°). На одном из скрепляющих стержней на расстоянии 51 мм от среднего кружка имеется метка, указывающая высоту залива воды или глицерина. Прибор помещают в стакан, наполненный водой или глицерином в зависимости от ожидаемой температуры размягчения битума.

Выполнение определения. Обезвоженный образец битума массой не менее 1 кг расплавляют при перемешивании палочкой на песчаной или масляной бане или в сушильном шкафу до подвижного состояния, нагревая не выше 120—180°, затем процеживают через сито с сеткой № 07 (0,7 мм) и тщательно перемешивают до полного удаления пузырьков воздуха. Затем образец наливают с некоторым избытком в латунные кольца, помещенные на металлическую поли-

рованную пластинку, которая плотно покрыта смесью талька с глицерином (1 : 3) или папиросной бумагой. Лист папиросной бумаги предварительно смачивают слегка глицерином, удаляя избыток его ватой.

При работе с битумами, температуры размягчения которых выше 120°, кольца предварительно слегка подогревают. Образец охлаждают до температуры $20 \pm 5^\circ$ и выдерживают в течение 30 мин. Затем избыток битума срезают нагретым ножом вровень с краями колец. Кольца устанавливают в отверстия на средней пластинке горизонтально. Вставляют термометр в среднее отверстие верхнего кружка прибора точно по оси последнего так, чтобы нижняя точка ртутного резервуара была на одном уровне с нижней поверхностью битума в кольцах. Если температура размягчения битума ниже 80°, прибор с кольцами ставят на 15 мин в стакан, наполненный свежeproкипяченной водой при температуре 5°. Если температура размягчения битума выше 80°, образец выдерживают 15 мин в глицерине при температуре 32°. Жидкость заливают до метки на скрепляющем стержне так, чтобы на верхней и нижней поверхности битума в кольцах не было прилипших пузырьков воздуха. По истечении 15 мин прибор вынимают из стакана, на каждое кольцо точно в центре поверхности битума кладут стальной шарик и прибор снова опускают в стакан. Стакан устанавливают на нагревательный прибор так, чтобы плоскость колец была строго горизонтальна. При нагревании температура воды или глицерина в стакане после первых 3 мин нагревания должна подниматься со скоростью $5 \pm 0,5$ град/мин. За температуру размягчения битума принимают температуру, при которой деформирующийся битум касается нижнего кружка прибора. Расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать $\pm 0,5^\circ$.

Определение пенетрации битумов. Под проникаемостью, или мягкостью, битума подразумевают его свойства оказывать то или иное сопротивление игле, входящей в него, при постоянной нагрузке и определенной температуре. Эти данные позволяют судить о пенетрации (консистенции) битума.

Для определения пенетрации асфальтов в качестве стандартного принят пенетрометр типа Ричардсона — Фореста, ручной или автоматический (см. рис. 80). В пенетрометре имеется цилиндрическая стальная отполированная игла длиной 50,8 мм и диаметром 1—1,02 мм. Конеч иглы должен быть коническим и вполне симметричным; длина его 6,35 мм; угол от 8°40' до 9°40'. Острие иглы затуплено, диаметр 0,15 ($\pm 0,01$ мм). Игла должна быть закалена и отполирована.

Выполнение определения. Предварительно обезвоженный испытуемый образец битума расплавляют при помешивании палочкой на песчаной или масляной бане, или в сушильном шкафу до подвижного состояния, процеживают его через сито и основательно перемешивают до полного удаления пузырьков воздуха. Затем битум наливают в чашку диаметром 55 и высотой 35 мм слоем не менее 30 мм и оставляют охлаждаться на 1 ч при температуре от 18 до 20°, предохраняя от пыли. После этого чашку с битумом помещают на водяную

баню емкостью 1,5 л и высотой 70 мм с температурой воды 25° и оставляют на 1 ч. Высота слоя воды над битумом должна быть не менее 25 мм. Температуру в бане поддерживают постоянной, добавляя по надобности горячую или холодную воду. Колебания температуры воды в бане не должны превышать $\pm 0,5^\circ$. По истечении 1 ч чашку с образцом вынимают и помещают в плоский сосуд (кристаллизатор), наполненный водой так, чтобы высота слоя воды над поверхностью битума была не менее 10 мм. Вращением винтовых ножек устанавливают столик 2 пенетromетра (см. рис. 80) строго горизонтально по отвесу или уровню и помещают на нем кристаллизатор с испытуемым образцом битума. Подводят острые иглы к поверхности битума так, чтобы игла только слегка касалась ее, но не входила в битум. Стрелку устанавливают на «0» или отмечают ее положение; после этого пускают секундомер и нажимают кнопку, давая игле свободно входить в испытуемый образец в течение 5 сек. Затем кнопку отпускают. Отмечают положение стрелки 7 на циферблате. Определение повторяют не менее трех раз в различных точках поверхности образца битума, отстоящих не менее чем на 10 мм от краев чашки и друг от друга. Среднее из этих определений дает величину погружения, выраженную в градусах. После каждого погружения (определения) иглу вынимают из гнезда, отмывают кончик ее от прилипшего битума каким-либо растворителем (керосин, бензин, бензол и т. п.) и тщательно вытирают чистой сухой тряпочкой или ватой по направлению к ее острию. Допустимые расхождения между полученными величинами пенетрации должны быть:

Величины пенетрации	Допустимые расхождения
150÷200	<10
75÷150	<5
75÷25	<3
>25	<1

Определение содержания водорастворимых соединений в битумах. Содержание водорастворимых примесей в битумах нежелательно, так как они вымываются водой, что выводит из строя дорожные покрытия, кровлю и т. п. Поэтому определение содержания водорастворимых соединений в битумах имеет серьезное значение. Определение содержания водорастворимых соединений в битумах производят по ГОСТ 1150—65.

Выполнение определения. Перед испытанием образец битума обезвоживают: вязкие битумы — осторожным нагреванием без перегрева при помешивании стеклянной палочкой; жидкие битумы — фильтрованием нагретого до 60° битума через слой крупнокристаллической свежeproкаленной поваренной соли. Обезвоженный и расплавленный до подвижного состояния битум процеживают через металлическое сито с сеткой № 07 и тщательно перемешивают до полного удаления пыzuрьков воздуха.

В коническую колбу емкостью 250 мл помещают навеску испытуемого битума около 1 г, слегка нагревают его и легким движением колбы

равномерно распределяют по дну колбы, затем наливают 25 мл дистиллированной воды. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают до кипения в течение 30 мин, затем охлаждают до комнатной температуры ($20 \pm 5^\circ$) и профильтровывают водную вытяжку через фильтр во взвешенную с точностью до 0,0002 г фарфоровую чашку емкостью 50 мл. Фильтрат выпаривают до объема 5 мл и остаток сушат в сушильном шкафу при 100—105° до постоянной массы. Расхождения между двумя взвешиваниями должны быть не более 0,0004 г. Процентное содержание водорастворимых соединений в битуме x вычисляют по формуле

$$x = \frac{a - g_1}{g} 100,$$

где a — масса чашки с сухим остатком, г; g_1 — масса чистой сухой чашки, г; g — навеска битума, г.

Качественное определение минеральных кислот и щелочей в битумах. Присутствие минеральных кислот и щелочей в битумах вызывает коррозию и нарушает прочность металла и других материалов, соприкасающихся с ними в условиях производства и применения. Кроме того, с течением времени при воздействии атмосферных реагентов (влаги, кислорода) и нагревании в битумах возникают процессы окисления и разложения. Минеральные кислоты в битумах определяют согласно ГОСТ 1151—65.

Выполнение определения. Навеску 10 г очень мелко нарезанного битума помещают в коническую колбу емкостью 250—300 мл, добавляют 150 мл дистиллированной воды и кипятят в течение 30 мин. Воду предварительно проверяют на нейтральную реакцию по метиловому оранжевому. Затем осторожно в две пробирки отбирают по 10—15 мл в каждую пипеткой из колбы водную вытяжку. В одну из них приливают две капли 0,02%-ного водного раствора метилового оранжевого, а в другую — три капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина. При наличии кислоты раствор в первой пробирке приобретает розовую окраску; при наличии щелочи раствор во второй пробирке окрашивается в малиновый цвет.

Литература

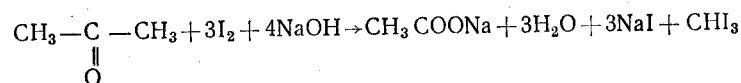
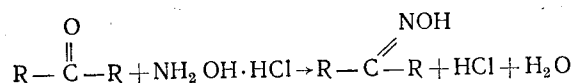
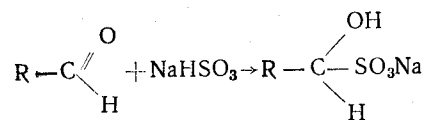
Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Гостоптехиздат, 1962.
Лазарев А. И., Харламов И. П., Лазарева В. И. Применение рациональных величин в количественном анализе. Московское правление ВХО им. Д. И. Менделеева. Секция аналитической химии. М., 1964.

ГЛАВА V

ПРОИЗВОДСТВО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В связи с бурным развитием промышленности органического синтеза (производство мономеров, полимеров, каучука, моющих средств, лекарственных веществ и т. д.) анализ органических веществ приобрел большое практическое значение.

Для анализа органических веществ, как правило, не могут быть использованы обычные методы, которые применяют для анализа неорганических веществ. Методы количественного анализа большинства органических веществ основаны на молекулярных реакциях, которые протекают медленнее, чем ионные. Поэтому при анализе органических соединений исходят из характерных свойств функциональных групп исследуемого вещества. Так, например, при анализе соединений, относящихся к классу альдегидов и кетонов, применяют методы, основанные на способности альдегидной или кетонной группы вступать в реакции присоединения, замещения или окисления:



Вследствие большого многообразия органических соединений, сложности строения молекул, наличия нескольких разных функциональных групп не всегда возможно установить общие методы анализа, и часто вещества, содержащие одни и те же функциональные группы, определяют разными методами. В последнее время в практику работы заводских лабораторий производств органических веществ широко внедряются передовые физико-химические методы анализа: хроматография, полярография и др.

Температура плавления. Температурой плавления называется температура, при которой вещество из твердого состояния переходит в жидкое. Вещества, разлагающиеся при нагревании, характеризуются температурой разложения. За температуру разложения вещества принимают температуру, при которой начинается изменение вещества (побурение, вспенивание). Чистое вещество имеет строго определенную температуру плавления. Примеси понижают температуру плавления. Поэтому в практике органической химии пользуются определением температуры плавления для проверки чистоты анализируемого вещества. Если температура плавления исследуемого вещества ниже значения, приведенного для этого вещества в справочниках, то исследуемое вещество содержит примеси больше допустимого. Если температура плавления исследуемого вещества выше, то это вещество чище, чем вещество, принятое в качестве стандартного. При определении температуры плавления неизвестного ранее вещества его очищают (перекристаллизацией, сублимированием, перегонкой и т. п.) до тех пор, пока температура плавления не перестанет изменяться после очередной очистки.

Практически определяют температурный интервал плавления, т. е. интервал между началом плавления, появлением первой капли жидкости и концом плавления — полным превращением вещества в жидкое состояние. Для чистого продукта этот интервал составляет 0,5—1°. Перед определением температуры плавления вещество предварительно высушивают и измельчают в агатовой ступке, так как на температурный интервал плавления влияет присутствие влаги и величина частиц. Мелкие частицы плавятся быстрее, крупные — медленнее.

Для определения температуры плавления применяют капиллярный метод, метод определения под микроскопом и др. Если вещество при температуре плавления полимеризуется или происходят полиморфные превращения, то в таких случаях определяют ориентировочную температуру плавления при помощи нагревателя Кофлера. Для этого исследуемое вещество насыпают непосредственно на хромированную поверхность нагревателя и наблюдают за его изменением. Этим методом можно определить ориентировочную температуру плавления в интервале от 50 до 250° с точностью 1—2°. Существуют методы определения температуры плавления веществ, плавящихся при температуре ниже 0°. Точное определение температуры плавления производят при помощи измерения температуры равновесия фаз (твердой и жидкой). Путем математической обработки полученных данных можно не только определить температуру плавления исследуемого вещества, но и точно оценить степень чистоты исследуемого образца.

Выполнение определения. Тонко измельченное вещество помещают в сухую капиллярную трубочку длиной 40—60 мм с внутренним диаметром около 1 мм, запаивая с одного конца. Для

этого открытый конец капилляра погружают в испытуемое вещество. Вещество в капилляре уплотняют капиллярной палочкой или многократным опусканием капилляра через стеклянную трубку диаметром 60—80 мм и длиной 1 м, поставленную вертикально на стеклянную пластинку. Уплотнения повторяют до получения слоя вещества высотой 2—3 мм. Если определение температуры плавления производится не сразу после заполнения капилляра, то образец выдерживают в эксикаторе.

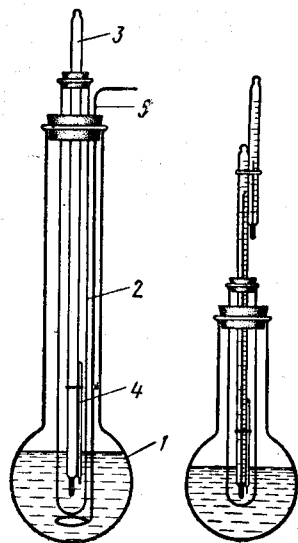


Рис. 87. Прибор для определения температуры плавления

Твердые вещества, которые не растираются в порошок: жиры, воск, парафин, смолы и т. п., расплавляют в фарфоровой чашке на водяной бане при возможно более низкой температуре и перемешивают. Капиллярную трубочку длиной 60 мм и внутренним диаметром 1—2 мм, открытую с обоих концов, погружают в расплавленное вещество так, чтобы оно заполнило конец трубочки и образовался слой высотой 10 мм. Капилляр охлаждают при температуре не выше +10° в течение 24 ч или на льду в течение 2 ч. Капилляр с веществом помещают в прибор, схема которого приведена на рис. 87. Прибор состоит из круглодонной колбы 1 емкостью 150—200 мл с длинным и широким горлом, длина которого около 200, диаметр 30—40 мм, широкой пробирки 2 и термометра 3 с ценой делений 0,5°. Капилляр 4 прикрепляют к термометру резиновым колечком и закрепляют так, чтобы находящееся в нем вещество было расположено на уровне

середины шарика ртути термометра. Термометр вставляют в пробирку через пробку, имеющую прорез для выхода нагретого воздуха. Термометр с капилляром не должны касаться стенок пробирки. Пробирку вставляют (через пробку) в колбу так, чтобы она отстояла от дна на 1 см.

Колбу заполняют на $\frac{2}{3}$ объема шара концентрированной серной кислотой или глицерином. Перемешивание кислоты или глицерина осуществляют возвратно-поступательным движением мешалки 5. При исследовании веществ, имеющих температуру плавления выше 300°, применяют раствор, который состоит из 3 вес. ч. сульфата калия и 7 вес. ч. концентрированной серной кислоты. В прибор вставляют лабораторный термометр и помещают его на газовую горелку или электроплитку, нагревают так, чтобы за 10—15 мин температура повысилась на 20—30° ниже предполагаемой температуры плавления. Затем регулируют нагревание так, чтобы температура поднималась на 1—2 град/мин для веществ, плавящихся ниже 200°, и на 2—3 град/мин для веществ, плавящихся выше 200°.

Когда температура будет на 10° ниже ожидаемого нижнего предела температурного интервала плавления, быстро вынимают термометр и заменяют его термометром 3 с прикрепленным к нему капилляром. Термометр с капилляром вставляют в прибор, как описано выше. За 5° до ожидаемого нижнего интервала плавления нагревание ведут так, чтобы температура повышалась со скоростью 0,5 град/мин, и внимательно наблюдают за состоянием вещества.

При переходе от твердого состояния к жидкому в капилляре с тонко измельченным веществом наблюдают три стадии: вначале происходит усадка вещества, затем спекание и, наконец, плавление. При усадке вещество уплотняется и отстает от стенок капилляра, при этом плавление еще не наблюдается. При дальнейшем нагревании вещество спекается, на стекле иногда появляются мельчайшие капельки жидкости. После этого наступает собственно плавление, при этом в капилляре наряду с жидкостью находятся еще и твердые частички. Появление первой капли жидкости и образование мениска считают началом плавления. Конец плавления отмечают, когда исчезнут последние крупинки твердого вещества. Если столбик ртути в термометре значительно выступает над пробкой пробирки, то вносят поправку на высоту выступающего столбика ртути. В этом случае к термометру прибора присоединяют другой термометр так, чтобы его резервуар находился на середине выступающего столбика ртути. Поправку вычисляют по формуле

$$\Delta t = 0,00016h(t - t_1),$$

где h — высота столбика ртути, выступающего над пробкой, °С; t — наблюдаемая температура плавления, °С; t_1 — температура воздуха, наблюдаемая по второму термометру, °С.

Истинную температуру плавления вычисляют по формуле

$$t_{\text{ист}} = t + \Delta t,$$

где t — наблюдаемая температура плавления, °С; Δt — поправка на выступающий столбик ртути.

Температура затвердевания. Температуру затвердевания определяют, охлаждая расплавленное вещество. Химически чистое вещество имеет определенную температуру затвердевания. Примеси понижают температуру затвердевания. Поэтому температура затвердевания может служить для оценки чистоты веществ, имеющих низкую температуру плавления или находящихся при комнатной температуре в жидком состоянии.

Для определения температуры затвердевания в пределах 30—150° применяют прибор Жукова (см. рис. 77) или упрощенный прибор (рис. 88). Прибор состоит из толстостенной пробирки 1 с внутренним диаметром 20±1 мм, снабженной пробкой, в которой укреплены термометр 2 и мешалка 3. Термометр имеет цену деления 0,5°. Мешалку применяют стеклянную или из проволоки, согнутую на конце петлей под прямым углом. Пробирку укрепляют на пробке во второй пробирке 4 диаметром около 35 мм, служащей воздушной баней. Прибор

помещают в толстенный стакан 5 емкостью 1000 мл. Стакан наполняют водой или охлаждающей смесью. Температуру в стакане измеряют при помощи второго термометра 6.

Выполнение определения. Навеску 10 г испытуемого вещества, находящегося в жидком состоянии (твердое вещество предварительно расплавляют при возможно более низкой температуре), помещают во внутреннюю сухую пробирку 1 прибора и укрепляют термометр 2 таким образом, чтобы ртутный шарик находился посредине слоя испытуемого вещества. Пробирку с веществом вставляют в наружную пробирку 4 и укрепляют в сосуде 5, жидкость в котором должна иметь температуру на 5° ниже ожидаемой температуры затвердевания и находится на уровне выше испытуемого вещества во внутренней пробирке. Испытуемое вещество энергично перемешивают мешалкой и каждые 30 сек отмечают температуру по термометру 2. Вначале температура быстро возрастает до некоторой постоянной величины и удерживается в течение некоторого времени. Затем под влиянием внешнего охлаждения она начинает постепенно понижаться. При этом вещество переохлаждается. Энергичным перемешиванием вызывают быструю кристаллизацию вещества, во время которой температура смеси быстро возрастает до некоторой максимальной величины и удерживается в течение некоторого времени. Под влиянием внешнего охлаждения температура начинает постепенно понижаться.

Рис. 88. Прибор для определения температуры затвердевания

Температурой затвердевания считается максимальная температура, которая удерживается постоянной в течение короткого времени. Для контроля вещество вновь расплавляют, дают ему охладиться и повторяют определение температуры затвердевания. Для определения температуры застывания восков и воскоподобных веществ применяют экспресс-метод Гернера—Рудницкой (см. стр. 166, рис. 75).

Температура кипения. Температурой кипения называется температура, при которой жидкость кипит при нормальном давлении (760 мм рт. ст.), т. е. при которой упругость паров вещества равна атмосферному давлению. Химически чистое вещество имеет определенную температуру кипения. Поэтому по температуре кипения судят о качественном и количественном составе испытуемого вещества.

Температуру кипения определяют микрометодом и методом перегонки.

Выполнение определения температуры кипения микрометодом. Для определения температуры кипения данным методом применяют прибор, схема которого приведена на рис. 89. В пробирку 2 диаметром 10—20, высотой 150—200 мм, в стенке которой имеется отверстие 3, наливают 1—1,5 мл испытуемой жидкости.

На 2 см над поверхностью жидкости в пробирке через пробку устанавливают термометр 4. Пробирку 2 с испытуемым веществом и термометром вставляют через пробку в круглодонную колбу 1 емкостью 100 мл. В колбу наливают жидкость, имеющую температуру кипения на 30—50° выше температуры кипения испытуемой жидкости. Жидкость в колбе нагревают так, чтобы температура поднималась со скоростью 2—3 град/мин, и наблюдают за температурой. Как только испытуемая жидкость закипит, температура некоторое время будет оставаться постоянной. Эту температуру принимают за температуру кипения исследуемого вещества.

Выполнение определения температуры кипения методом перегонки. Определение температурного интервала кипения методом перегонки производят на установке (рис. 90), состоящей из круглодонной колбы 1 емкостью 100 мл с отводной трубкой, термометра 2, приемника 4, в качестве которого служит цилиндр емкостью 100 мл с делением в 1 мл, холодильника 3.

При анализе жидкостей, кипящих ниже 150°, применяют водяное охлаждение, для жидкостей, кипящих выше 150°, — воздушное. Для определения температурного интервала кипения применяют колбу и холодильник, изготовленные из термостойкого стекла. Для измерения температуры рекомендуется применять укороченный термометр с ценой деления не более 0,5°.

В колбу для перегонки при помощи цилиндра (приемник) наливают 100 мл исследуемой жидкости так, чтобы жидкость не попадала на стенки колбы и в особенности в отводную трубку. Во избежание перегрева жидкости, толчков и задержки кипения в перегонную колбу опускают несколько тонких, запаянных с одного конца капилляров. В горло колбы вставляют термометр при помощи хорошо подобранной пробки таким образом, чтобы верхний край ртутного шарика находился на 1 см ниже нижнего края отверстия отводной трубки. Колбу укрепляют на штативе при помощи лапки с прокладкой из корковой пробки. К отводной трубке колбы присоединяют холодильник (укрепленный на штативе лапкой), так чтобы конец отводной трубки колбы входил в трубку холодильника не менее чем на 3—4 см (но не достигал суженной части холодильника). К холодильнику присоединяют чистый и сухой приемник, так чтобы изогнутый конец холодильника входил в приемник на 2,5 см. Затем колбу нагревают на бане, температура которой должна быть примерно на 20° выше ожидаемой температуры кипения вещества. Высококипящие вещества нагревают непосредственно коптящим пламенем газовой горелки, которым непрерывно, осторожно обводят всю сферическую часть колбы.

Колбу с исследуемым веществом нагревают постепенно и ведут наблюдения за температурой и жидкостью. В момент начала кипения температура жидкости быстро поднимается и останавливается на не-

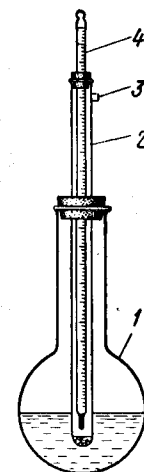


Рис. 89. Прибор для определения температуры кипения

которой определенной величине (с колебаниями в пределах 1°). Температуру, которую показывает термометр при падении в приемник первой капли жидкости, отмечают как начало кипения. После установления температуры начала кипения приемник подвигают к концу трубки холодильника, чтобы она касалась стенки приемника, и продолжают нагревать так, чтобы отгонялось 3—4 мл жидкости в 1 мин. При перегонке необходимо все время наблюдать за показаниями термометра. Для чистых веществ температура остается постоянной (до перегонки не менее 95% жидкости). Если вещество находится в смеси с высококипящими компонентами, то его температура кипения повышается.

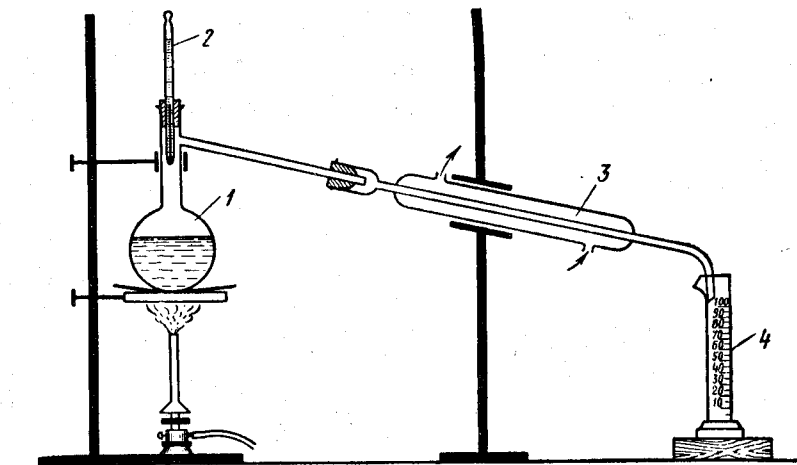


Рис. 90. Установка для определения температуры кипения методом перегонки

Так как температура кипения зависит от внешнего давления, то перед началом перегонки отмечают барометрическое давление. Если оно отличается от нормального, в наблюдаемую температуру кипения вносят поправку $\pm 0,05^\circ$ на каждый миллиметр ртутного столба разницы между нормальным давлением и давлением, наблюдаемым при определении температуры кипения, приведенным к 0° . При давлении ниже 760 мм рт. ст. поправку прибавляют, выше 760 мм рт. ст. вычитают. Для приведения наблюдаемого давления к 0° вычитают из показания барометра 2 мм рт. ст. при температуре окружающей среды $13-20^\circ$, 3 мм рт. ст. — при $20-28^\circ$ и 4 мм рт. ст. — при $29-35^\circ$. Если ртуть термометра поднимается выше пробки, то вносят поправку на выступающий столбик по формуле

$$\Delta t = 0,00016h(t_1 - t_2),$$

где Δt — температурная поправка; h — высота столбика ртути над пробкой, $^\circ\text{C}$; t_1 — наблюдаемая температура кипения, $^\circ\text{C}$; t_2 — температура окружающего воздуха, измеренная вторым термометром на середине столбика ртути, выступающего над пробкой, $^\circ\text{C}$.

§ 26. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ В ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Определение влаги производят физическими, химическими и физико-химическими методами. К физическим методам определения воды относятся удаление воды высушиванием, азеотропная дистилляция, определение содержания воды по изменению электропроводности, поглощению инфракрасных лучей. К химическим методам относятся взаимодействие воды с гидридами щелочных и щелочно-земельных металлов, карбидом кальция, нитридом магния, уксусным ангидридом, реактивом Фишера. К физико-химическим методам определения воды относят химические методы, в которых конец реакции определяют при помощи ручных или автоматических электрометрических установок. Выбор метода определения влаги в органических веществах зависит от стойкости анализируемого продукта.

Метод высушивания. В веществах, стойких к повышенной температуре, влагу определяют высушиванием до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре на $10-15^\circ$ ниже температуры плавления.

Выполнение определения. Навеску 5—10 г (в зависимости от ожидаемого содержания воды), взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в высушенный и взвешенный бюкс. Бюкс с веществом высушивают до постоянной массы. Процентное содержание влаги x вычисляют по формуле

$$x = \frac{g - g_1}{g} 100, \quad (\text{V}, 1)$$

где g — навеска вещества до сушки, г; g_1 — масса вещества после сушки, г.

Влажность веществ, разлагающихся при нагревании, определяют по методу Дина и Старка. Этот метод основан на отгонке воды с не растворимыми в воде органическими жидкостями, образующими с водой азеотропные смеси, и описан при определении воды в нефтепродуктах (см. стр. 174).

Метод инфракрасного облучения. Метод основан на способности воды поглощать инфракрасные лучи ($\lambda = 10\,000-16\,000 \text{ \AA}$). Использование инфракрасных лучей позволяет осуществлять более быстрый перенос тепла и более равномерное нагревание вещества, что значительно ускоряет определение воды в различных материалах (15—20 мин). Наиболее благоприятные условия высушивания (величина навески, продолжительность высушивания и др.) при помощи инфракрасных лучей устанавливаются экспериментально для каждого вещества. Определение содержания влаги по данному методу производят при помощи инфракрасной лампы мощностью 500 вт.

Выполнение определения. Инфракрасную лампу (рис. 91) укрепляют на штативе таким образом, чтобы расстояние от стола до ее купола было равно 5 см. За 5 мин до начала определения лампу включают в сеть, чтобы она прогрелась. Постоянное напряже-

ние на лампе поддерживают включением ее через стабилизатор. При таких условиях температура поднимается до 220—250°. Под лампой на столе помещают кусочек асбеста, на котором при включенной лампе вырисовывается освещенный круг.

Во взвешенный бюкс берут навеску анализируемого вещества около 1—3 г с точностью до 0,0002 г. Бюкс с навеской помещают на асбест в центре освещенного круга и сушат до постоянной массы. Обычно сушка продолжается около 3 мин. Затем бюкс охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Процентное содержание воды x вычисляют по формуле (V, 1).

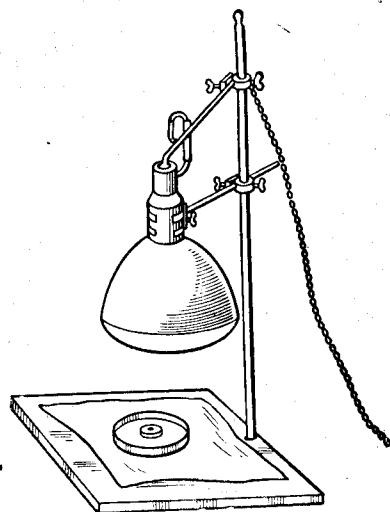


Рис. 91. Прибор для определения влаги при помощи инфракрасного облучения

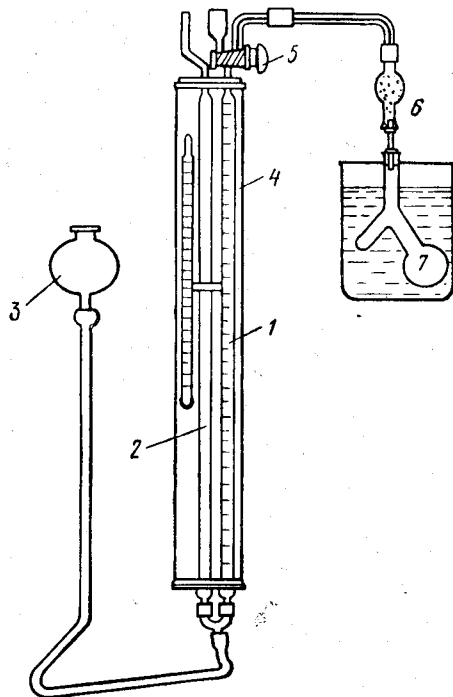
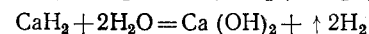
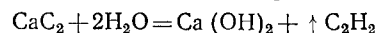


Рис. 92. Прибор для определения влаги карбидным и гидридным методами

Карбидный и гидридный методы. Методы основаны на реакции взаимодействия воды, находящейся в исследуемом веществе, с карбидом или гидридом кальция и измерении объема выделившегося ацетилена или водорода, эквивалентного содержанию воды



Прибор для определения влаги данными методами (рис. 92) состоит из газовой бюретки 1 емкостью 50—100 мл с двухходовым краном 5 и уравнильной трубки 2. К уравнильной трубке прикреплен термометр. Газовая бюретка с уравнильной трубкой заключены в стеклянную рубашку 4, наполненную водой. При помощи тройника бю-

ретка и уравнильная трубка соединены между собой и с напорным сосудом 3. В качестве запирающей жидкости употребляют раствор хлористого натрия, насыщенный ацетиленом или водородом в зависимости от применяемого метода. Один отросток крана 5 заканчивается воронкой, другой через хлоркальциевую трубку 6 соединен посредством стеклянной трубки с колбой-реактором 7.

Выполнение определения. В колбу-реактор 7 (см. рис. 91) емкостью 25 мл, в зависимости от предполагаемого содержания воды, вносят 0,5—5 г анализируемого вещества, взвешенного с точностью до 0,0002 г. При анализе твердых веществ навеску предварительно растворяют в неводном растворителе с невысокой упругостью пара.

В отросток реактора через воронку с изогнутым концом осторожно вносят около 1 г тщательно измельченного и высушенного в эксикаторе над хлористым кальцием карбида или гидрида кальция. Реактор быстро присоединяют к прибору и помещают на баню с водой при комнатной температуре. Кран 5 поворачивают так, чтобы реактор был соединен с газовой бюреткой, и уравнивают давление в приборе, т. е. приводят к одному уровню жидкости в газовой бюретке и в уравнильной трубке. Для удаления остатка газа из бюретки от предыдущего опыта поворачивают кран 5 так, чтобы бюретка соединилась с атмосферой, поднятием напорного сосуда 3 вытесняют газ из бюретки. Закрывают кран 5, опускают напорную грушу примерно до середины бюретки и поворотом крана бюретку снова соединяют с реактором.

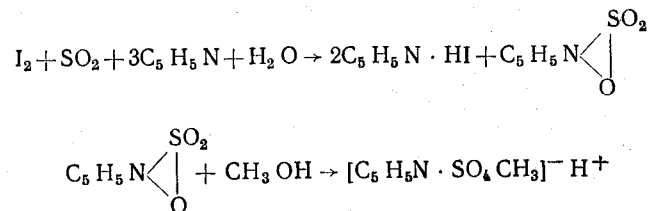
Реактор вынимают из бани и, наклонив его, постепенно пересыпают карбид кальция из отростка к анализируемой навеске. Когда выделение газа прекратится, содержимое реактора тщательно перемешивают, реактор погружают на 5 мин в баню с водой, нагретой до 35—45° при анализе водно-спиртовых растворов, а при анализе продуктов с высокой температурой кипения — в баню с температурой до 80—90°. По мере выделения газа напорную грушу опускают ниже уровня жидкости в газовой бюретке, чтобы в приборе поддерживалось небольшое разрежение. Затем реактор помещают на 15—20 мин в баню с водой, температура которой точно должна соответствовать температуре воды в рубашке 4. Когда в газовой бюретке установится постоянный объем, измеряют объем выделившегося газа и отмечают температуру. Процентное содержание воды x вычисляют по формуле

$$x = v \frac{273,2 (P - P_1) A \cdot 100}{760 (273,2 + t) g},$$

где v — объем выделившегося при анализе газа, измеренный в бюретке при температуре и давлении во время опыта, мл; P — барометрическое давление во время проведения опыта, мм рт. ст.; P_1 — давление паров над водой или раствором хлористого натрия при температуре опыта, мм рт. ст.; t — температура опыта, °C; g — навеска анализируемого вещества, г; A — коэффициент для пересчета объема газа (мл), приведенного к 0° и 760 мм рт. ст., на массу воды.

Для ацетилена $A = 0,001620$, для водорода $A = 0,000804$.

Физико-химический метод определения влаги. Определение влаги методом титрования реактивом Фишера. Реактив Фишера представляет собой раствор двуокиси серы, иода и пиридина в метаноле. Реакция с водой протекает стехиометрически по уравнению



При помощи реактива Фишера можно точно и быстро определять любые количества воды как в органических, так и в неорганических соединениях, в различных растворителях, а также в летучих веществах, в которых определение воды другими методами затруднено или невозможно. Определение содержания влаги при помощи реактива Фишера сводится к титрованию точной навески испытуемого вещества. Конец титрования определяют визуально по изменению окраски раствора от желтой до красно-коричневой или электрохимически, проводя потенциометрическое титрование.

Электрохимическое определение основано на том, что при погружении двух платиновых электродов в раствор электролита и при наложении на эти электроды небольшой э. д. с. сила тока в цепи постепенно уменьшается и доходит до нуля, вследствие явления поляризации. Явление поляризации может быть устранено введением в электролит деполяризатора.

Деполяризация катода свободным иодом лежит в основе метода прямого электрометрического титрования влаги реактивом Фишера (I_2). При электрометрическом титровании исследуемого раствора тока в цепи не будет до тех пор, пока вся влага, содержащаяся в исследуемом растворе, не прореагирует с реактивом Фишера. При появлении в растворе свободного иода (избыток реактива Фишера) происходит деполяризация катода, и при этом сила тока в цепи возрастает. Реактивы и растворы, применяемые в данном методе, очень чувствительны к воде, поэтому должны быть приняты меры предохранения их от попадания атмосферной воды.

Для титрования применяют прибор (рис. 93), который представляет собой закрытую систему, состоящую из склянки 1 с реактивом, бюретки 2, колбы для титрования 3, хлоркальциевых трубок 4, 5, защищающих сосуд с реактивом и колбу для титрования от попадания влаги из атмосферы.

Для ручного электрометрического титрования применяют установку, схема которой показана на рис. 94. К платиновым электродам, погруженным в исследуемый раствор, прилагают небольшую разность потенциалов от батареи 1. Приложенное напряжение равно-

вешивают э. д. с. поляризации раствора, и стрелка микроамперметра устанавливается на нуле. При титровании, как только появляется избыток реактива Фишера — окислителя, катод деполяризуется, и в цепи возникает ток, величина которого указывается стрелкой микроамперметра. Сила тока в цепи при титровании зависит от величины поверх-

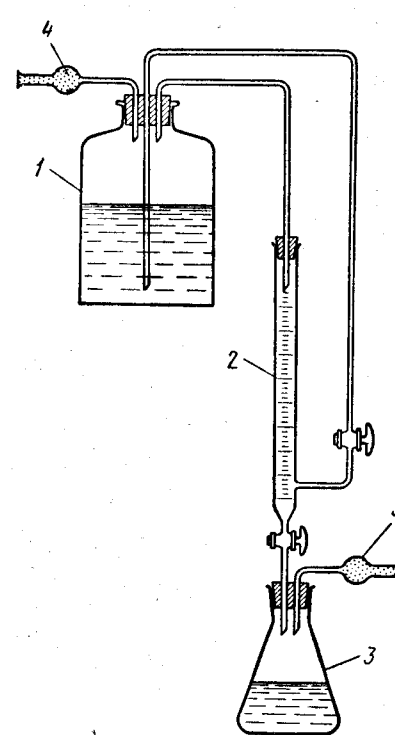


Рис. 93. Прибор для титрования воды реактивом Фишера

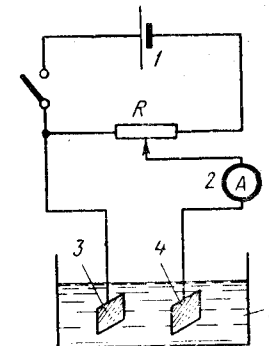


Рис. 94. Электрическая схема ручной электрометрической установки: 1 — батарея; 2 — микроамперметр на 100—150 мкА; 3, 4 — платиновые электроды; 5 — сосуд для титрования (ячейка); R — переменное сопротивление на 2000—10 000 ом

ности платиновых электродов, расстояния между ними и напряжения, поданного на электроды. Перед началом работы платиновые электроды замыкают накоротко и при помощи переменного сопротивления R стрелку микроамперметра устанавли-

вают на максимальное значение шкалы. После этого электроды размыкают, и стрелка микроамперметра возвращается в нулевое положение.

Реактивы:

- 1) иод металлический, очищенный;
- 2) метанол, очищенный и обезвоженный;
- 3) пиридин, очищенный и обезвоженный;
- 4) серная кислота, пл. 1,84;
- 5) реактив Фишера.

Для определения используют очищенный и обезвоженный метанол. Для этого метанол предварительно сушат прокаленным медным купоросом. Навеску 100—150 г прокаленной сернокислой меди помещают в склянку и добавляют 1 л метанола. Содержимое склянки тщательно перемешивают, закрывают пробкой и дают отстояться в течение 3—4 суток.

Прозрачный голубой раствор метанола осторожно при помощи сифона сливают в перегонную колбу, отгоняют на установке, схема которой приведена на

рис. 95. Перегонку производят в круглодонной колбе 1, на водяной бане. Собирают фракцию метанола, кипящую при 64°. Приемник 5 соединяют с хлоркальциевой трубкой 6 для предохранения от попадания влаги из воздуха.

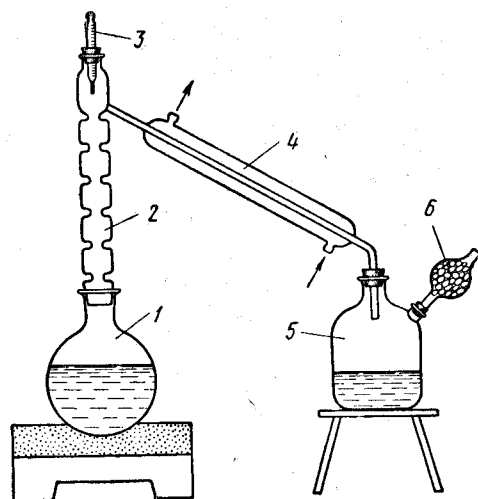


Рис. 95. Схема установки для отгонки метанола:

1 — круглодонная колба; 2 — елочный дефлегматор; 3 — термометр; 4 — холодильник; 5 — приемник; 6 — хлоркальциевая трубка

Раствор Фишера хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой. При хранении раствора его титр постепенно уменьшается, поэтому необходимо

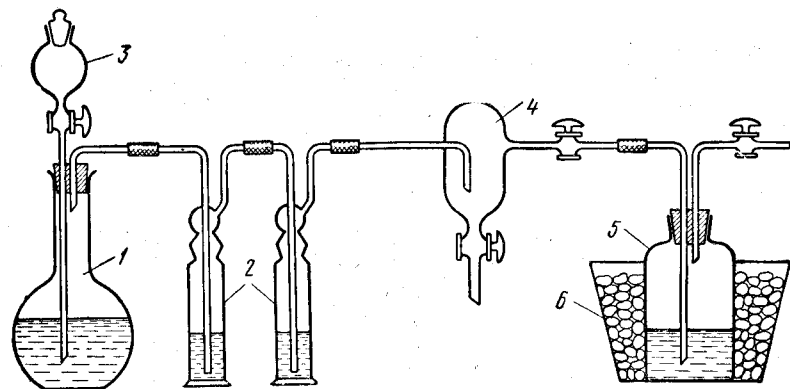


Рис. 96. Схема установки для получения сернистого ангидрида:

1 — колба; 2 — промывочные склянки; 3 — капельная воронка; 4 — брызгоуловитель; 5 — склянка с иод-пиридиновым раствором; 6 — кристаллизатор со льдом

перед употреблением проверять его. Титр реактива Фишера устанавливают следующим образом: 0,03—0,05 г воды, взятой с точностью до 0,0002 г, вносят в сухую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 мл метанола и титруют раствором Фи-

шера до появления коричнево-красного окрашивания. Под конец титрования реактив прибавляют по 1—2 капли. Параллельно титруют 5 мл метанола (контрольный опыт). Титр реактива вычисляют по формуле

$$T = \frac{g}{v_1 - v_2},$$

где g — навеска воды, г; v_1 — количество реактива, израсходованное на титрование навески воды, мл; v_2 — количество реактива, израсходованное на титрование контрольного опыта, мл.

Пиридин и метанол, употребляемые для приготовления реактива, должны содержать воды не более чем 0,1%. Если они содержат воды больше указанного количества, то необходимо производить их обезвоживание.

Выполнение определения.

Вариант I. В колбу для титрования (рис. 97), снабженную магнитной мешалкой, наливают безводный метиловый спирт до погружения платиновых электродов в спирт. Реактивом Фишера оттитровывают влагу, содержащуюся в метиловом спирте (следы), и влагу, адсорбированную стенками сосуда и электродами.

Вначале титруют медленно (1 каплю в 1 сек), при этом стрелка микроамперметра отклоняется от нулевого положения мало, при дальнейшем добавлении реактива стрелка микроамперметра начинает сильно колебаться. В это время реактив подают медленнее (1 каплю в 6—7 сек). Титрование продолжают до тех пор, пока стрелка микроамперметра не установится на определенном делении шкалы и не останется в таком положении в течение 1—1,5 мин. В этот момент в системе отсутствует влага.

Для установления титра раствора Фишера в колбу для титрования через отверстие, в которое вставляется заглушка 4, вносят навеску воды, взятую с точностью до 0,0002 г, и оттитровывают влагу реактивом Фишера.

Для экономии реактивов и времени для последующих титрований используют оттитрованный раствор. В колбу с оттитрованным раствором через отверстие, в которое вставляется заглушка 4 вводят 10 мл анализируемого раствора и титруют реактивом Фишера. Процентное содержание влаги W в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$W = \frac{vT \cdot 100 \cdot 100}{10g},$$

где T — титр реактива Фишера; g — навеска вещества, г; v — количество реактива, израсходованное на титрование пробы, мл.

Вариант II. Навеску испытуемого вещества 1—5 г (в зависимости от предполагаемого содержания воды), взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу на 100 мл, добавляют 30 мл сухого метанола, взбал-

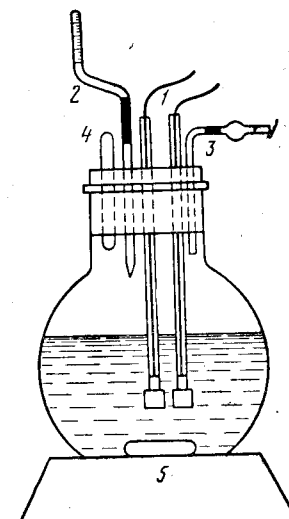


Рис. 97. Колба для титрования воды реактивом Фишера:

1 — платиновые электроды; 2 — микробюретка; 3 — хлоркальциевая трубка; 4 — стеклянная заглушка; 5 — магнитная мешалка

тывают в течение 1—2 мин для извлечения воды, доводят метанолом до 100 мл, плотно закрывают пробкой и перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора в колбу 3 (см. рис. 93). Колбу соединяют с бюреткой 2 и титруют реактивом Фишера до появления красно-коричневого окрашивания. Параллельно титруют 10 мл метанола (контрольный опыт). Процентное содержание воды W вычисляют по формуле

$$W = \frac{(v_1 - v_2) T \cdot 100 \cdot 100}{g \cdot 10},$$

где v_1 — количество реактива Фишера, израсходованное на титрование пробы, мл; v_2 — количество реактива Фишера, израсходованное на титрование контрольного опыта, мл; T — титр реактива Фишера; g — навеска вещества, г.

§ 27. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Для определения элементарного состава органических веществ проводят количественный анализ на содержание углерода, водорода, азота, хлора, фосфора и серы. В последние годы при проведении количественного элементарного анализа широко применяют микрометоды.

Определение углерода и водорода микрометодом. Определение содержания углерода и водорода является самой главной задачей элементарного анализа органических соединений. Для определения содержания углерода и водорода органическое вещество сжигают до CO_2 и H_2O и затем определяют количество продуктов сгорания.

Для окисления обычно применяют окислители при повышенной температуре или кислород в присутствии платины (в качестве катализатора) при температуре 600—700°. Часто используют одновременно и то и другое. Окисление органического вещества можно проводить и без применения катализатора, но для этого необходимы большой избыток кислорода и температура около 1000°. Количественное определение двуокиси углерода и воды, образующихся при сжигании, можно проводить различными методами: газометрическим, объемным и весовым. Наиболее простым является весовой метод, основанный на поглощении и взвешивании двуокиси углерода в поглотительном сосуде, содержащем вещество, химически связывающее CO_2 . Для поглощения двуокиси углерода применяют натронную известь или аскарит, а для поглощения воды — сухой хлористый кальций, концентрированную серную кислоту, безводный сульфат кальция, полученный высушиванием гипса при 230—250°. Самым распространенным поглотителем воды является хлорид кальция.

Если вещество, кроме углерода, водорода и кислорода, содержит другие элементы, их улавливают в специальных сосудах, и они не мешают определению воды и двуокиси углерода. Так, например, если проба содержит галоиды и серу, то, чтобы поглотить их, в трубку для сжигания помещают платиновую или кварцевую лодочку

длиной 80 мм, наполненную электролитическим серебром. При температуре 450° электролитическое серебро количественно поглощает хлор и другие галоиды, а при 650° — окислы серы. Если испытуемое вещество содержит азот, то образующиеся при сжигании окислы азота адсорбируются в специальном сосуде, который помещают перед сосудами для поглощения воды и двуокиси углерода. Для поглощения окислов азота применяют мелко измельченный силикагель, пропитанный раствором бихромата калия в 98%-ной серной кислоте.

Определение углерода и водорода производят на установке, схема которой приведена на рис. 98. Установка состоит из газометра 1, трех

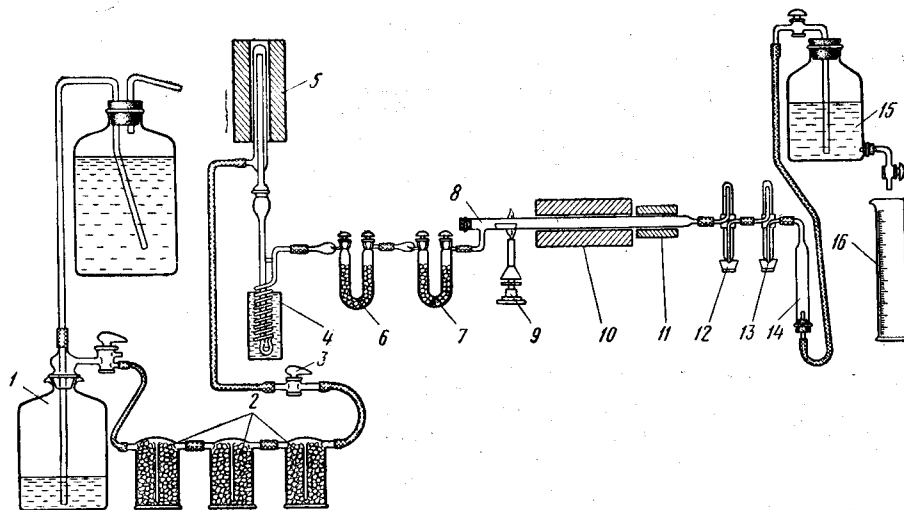


Рис. 98. Схема установки для микроопределения углерода и водорода

осушительных склянок 2, крана с насадкой 3, прибора для очистки кислорода 4, электропечи 5, 10, 11, U-образных трубок 6, 7; трубки для сжигания пробы 8, горелки 9, поглотительных сосудов для воды, двуокиси углерода 12, 13; трубки 14; аспиратора 15 и мерного цилиндра 16. Осушительные склянки служат для предварительной осушки кислорода, поступающего из баллона. Первую осушительную склянку наполняют на $\frac{1}{3}$ концентрированным раствором КОН, вторую — натронной известью и третью — прокаленным крупнозернистым CaCl_2 . Прибор для очистки кислорода предназначен для сжигания незначительных примесей органических веществ, которыми может быть загрязнен кислород. U-образные трубки служат для поглощения воды и двуокиси углерода, образующихся после сжигания органических примесей кислорода. Трубка для сжигания изготовляется из прозрачного кварца с боковым отводом и оттянутым носиком, через который поступает кислород. Толщина стенок трубки 1—1,5 мм. Трубку нагревают электропечью.

Сосуды для поглощения двуокиси углерода и воды являются наиболее ответственной частью установки. Сосуды изготавливаются из стекла. Аппараты соединяют встык, поэтому концы должны иметь срез, строго перпендикулярный оси аппарата. Новые поглотительные аппараты обрабатывают 10%-ным раствором соляной кислоты. Для этого их помещают в стакан с кислотой и нагревают 2 ч на кипящей водяной бане. После этого их промывают хромовой смесью, дистиллированной водой, спиртом, эфиром и сушат, сначала просасывая воздух водоструйным насосом, а затем — в сушильном шкафу при 120°.

Сосуд для поглощения воды наполняют прокаленным хлористым кальцием, чтобы предотвратить закупорку отверстия в стеклянной перегородке сосуда частицами поглотителя, на перегородку кладут слой стеклянной ваты толщиной в 5 мм, насыпают поглотитель до шлифа и снова закрывают его слоем стеклянной ваты. Затем тщательно вытирают шлиф и закрывают аппарат, несколько раз поворачивая пробку. Шлиф должен быть совершенно прозрачным.

Для поглощения двуокиси углерода поглотительный сосуд наполняют натронной известью слоем 30 мм, заключенной между двумя прокладками из стеклянной ваты, и слоем аскарита, сверху которого помещают тампон из гигроскопической ваты. Шлиф обоих сосудов (для поглощения воды и CO_2) предварительно смазывают специальной смазкой, а затем закрывают хорошо пришлифованной пробкой.

Трубка 14 помещается между поглотительным сосудом для двуокиси углерода и аспиратором. Ее назначение — предохранять поглотительный аппарат для двуокиси углерода от попадания в него влаги из аспиратора, ее изготавливают из обычного стекла и наполняют прокаленным хлористым кальцием. Широкий конец трубки закрывают резиновой пробкой, в отверстие которой вставлена стеклянная соединительная трубка, согнутая под прямым углом. Резиновый шланг аспиратора надевают на соединительную трубку. Другой конец трубки 14 соединяют встык с поглотительным аппаратом для двуокиси углерода посредством толстостенной резиновой трубки. Аспиратор служит для измерения количества кислорода, расходуемого во время сжигания, и поддержания атмосферного давления в местах соединений поглотительных сосудов. Аспиратор представляет собой обычную склянку с нижним тубусом емкостью 2 л. В верхнюю резиновую пробку склянки вставляют П-образную трубку, снабженную краном. В пробку нижнего тубуса склянки вставлена изогнутая под прямым углом вращающаяся трубка со слегка оттянутым концом, так называемый «клюв» аспиратора.

Выполнение определения. Через вновь собранную установку при нагретых электропечах пропускают в течение 30 мин кислород (50 мл/мин), за это время трубку для сжигания несколько раз прокалывают электрогорелкой. Это прокалывание повторяют каждый раз перед началом анализа. При этом к установке присоединяют поглотительные сосуды и пропускают 500 мл кислорода со скоростью 35—50 мл/мин. Затем поглотительные сосуды отключают,

вытирают, кладут на металлическую подставку и оставляют около весов. Через 5 мин сосуд для поглощения двуокиси углерода подвешивают на крючки левой чашки весов, выдерживают еще 5 мин и взвешивают. Затем на чашку весов помещают сосуд для поглощения воды и взвешивают. Поглотительные сосуды всегда взвешивают в одном и том же порядке и через одинаковый промежуток времени после вытирания (первый через 10 мин, второй — через 15 мин). К трубке для сжигания присоединяют взвешенные поглотительные сосуды. Последний сосуд (для поглощения CO_2) при помощи заключительной трубки соединяют с аспиратором.

Навеску испытуемого вещества около 3—7 мг, взятую на микроаналитических весах, в стаканчике помещают в трубку для сжигания на расстоянии 10 см от электропечи так, чтобы открытый конец стаканчика был обращен к печи, и приступают к сжиганию. Для этого электрогорелку помещают у открытого конца стаканчика с навеской и постепенно передвигают ее навстречу потоку кислорода, который поступает из газометра со скоростью 35—50 мл/мин. Скорость передвижения горелки зависит от свойств анализируемого соединения. Если разложение вещества протекает слишком бурно, о чем судят по появляющимся в стаканчике вспышкам, горелку отодвигают к открытому концу стаканчика (далее отодвигать не следует). Когда все вещество обуглится, горелку продвигают в несколько приемов до конца стаканчика и процесс сжигания заканчивают. После этого горелкой прокалывают трубку по всей длине до электропечи. По окончании сжигания снимают поглотительные сосуды и взвешивают их.

По увеличению массы поглотительных сосудов вычисляют содержание углерода и водорода. Процентное содержание углерода x_c вычисляют по формуле

$$x_c = \frac{K_c a 100}{g},$$

где K_c — коэффициент пересчета двуокиси углерода на углерод, равный 0,2729; a — масса двуокиси углерода, мг; g — навеска анализируемого вещества, мг.

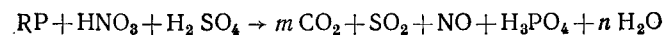
Процентное содержание водорода x_{H_2} вычисляют по формуле

$$x_{H_2} = \frac{K_{H_2} a_1 100}{g},$$

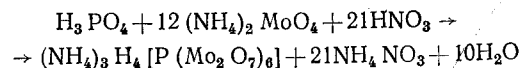
где K_{H_2} — коэффициент пересчета воды на водород, равный 0,1119; a_1 — масса воды, мг; g — навеска анализируемого вещества, мг.

Определение содержания фосфора микрометодом. Для определения фосфора органическое вещество предварительно окисляют. При этом фосфор переходит в фосфат-ион, который определяют обычными методами неорганического анализа. Для определения фосфора применяют метод сжигания пробы в токе кислорода и микрометод.

Микрометод основан на мокром сжигании анализируемого вещества смесью серной и азотной кислот до образования фосфорной кислоты



При взаимодействии фосфорной кислоты с молибдатом аммония образуется фосформолибдат аммония, фосфор в котором определяют алкалметрическим титрованием, колориметрическим или весовым методами:



Реактивы:

- 1) раствор молибдата аммония;
- 2) азотная кислота (пл. 1,24 и 1,36);
- 3) серная кислота (пл. 1,84);
- 4) нитрит аммония, 2%-ный раствор;
- 5) этиловый спирт, 95%-ный раствор;
- 6) ацетон;
- 7) смесь концентрированных кислот серной и азотной (1 : 1).

Выполнение определения. Для приготовления молибдата аммония в мерной колбе емкостью 1000 мл растворяют 50 г сульфата аммония в 500 мл азотной кислоты (пл. 1,36). Отдельно в другой колбе растворяют 150 г порошкообразного молибдата аммония в 400 мл кипящей дистиллированной воды и кипятят до полного растворения осадка (допускается слабая муть). Раствор охлаждают до комнатной температуры и медленно, небольшими порциями, вносят в мерную колбу, содержащую раствор сульфата аммония, стараясь, чтобы он не попадал на стенки колбы. После внесения каждой порции мерную колбу встряхивают до полного растворения осадка. Объем раствора доводят водой до метки и оставляют на 3 суток в хорошо закрытой колбе в темном месте, затем фильтруют. Хранят раствор в склянке из темного стекла. Навеску образца 0,2—0,3 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу и приливают 10 мл смеси азотной и серной кислот. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на асбестовой сетке 2 ч. По окончании разложения бесцветный прозрачный раствор охлаждают, промывают холодильник 50 мл дистиллированной воды, количественно переводят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, добавляют 50 мл азотной кислоты пл. 1,24 г/см³, доводят водой до 250 мл и перемешивают. Затем 25 мл приготовленного раствора отбирают пипеткой в коническую колбу емкостью 200—250 мл, нагревают до 80° на кипящей водяной бане, быстро приливают 25 мл раствора молибдата аммония, взбалтывают в течение 1 мин и оставляют на 1 ч до полного осаждения осадка. Выпавший осадок отфильтровывают через предварительно взвешенный стеклянный тигель с пористой пластинкой № 4. Осадок промывают 2%-ным раствором нитрата аммония порциями по 10 мл до нейтральной реакции в промывной жидкости по индикатору конго. Осадок и тигель промывают два раза 95%-ным спиртом по 10 мл и три раза ацетоном такими же порциями. После этого тигель с осадком помещают в вакуум-экзикатор на 30 мин, затем вынимают и взвешивают.

Процентное содержание фосфора x_p вычисляют по формуле

$$x_p = \frac{0,01621a \cdot 250 \cdot 100}{25g},$$

где a — масса полученного осадка, г; g — навеска пробы, г; 0,01621 — фактор пересчета массы фосформолибдата аммония на массу фосфора, г.

Определение содержания азота в органических веществах по Кьельдалю. Метод основан на сжигании органических соединений, содержащих азот, в концентрированной серной кислоте в присутствии катализатора. При этом азот органического соединения переходит в состав образующегося сульфата аммония.

При действии концентрированного раствора щелочи на сульфат аммония выделяется аммиак, который поглощают определенным количеством титрованного раствора кислоты, а затем избыток кислоты титруют раствором щелочи. По количеству H_2SO_4 , вступившей в реакцию с аммиаком, определяют содержание азота в анализируемом веществе.

Метод достаточно прост и позволяет производить несколько параллельных определений. Однако его нельзя считать универсальным, так как он совершенно не применим для определения азота в некоторых органических соединениях, содержащих азот в ядре (например, пиридин). В некоторых случаях при анализе методом Кьельдаля необходимо применять дополнительную обработку анализируемых веществ. Так, например, при сжигании в серной кислоте нитросоединений ($\text{R}-\text{NO}_2$), нитрозосоединений ($\text{R}-\text{NO}$), азосоединений ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$), азоксисоединений ($\text{R}-\text{N}=\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$), гидразосоединений ($\text{R}-\text{NH}-\text{NH}-\text{R}$) и некоторых других, кроме аммиака, образуются свободный азот и окислы азота, что приводит к неправильным результатам. Поэтому при анализе таких соединений их предварительно восстанавливают до аминов ($-\text{NH}_2$), так как азот аминогруппы при анализе по методу Кьельдаля количественно превращается в аммиак.

Реактивы:

- 1) серная кислота, концентрированная, 0,1 н. раствор;
- 2) сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, х. ч.;
- 3) сульфат калия, х. ч. безводный;
- 4) едкий натр, 0,1 н. раствор; 40%-ный раствор;
- 5) индикатор — метиловый красный;
- 6) индикатор — фенолфталеин.

Выполнение определения. Навеску испытуемого вещества около 0,1—0,5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу Кьельдаля (рис. 99) емкостью 300—350 мл, прибавляют 10 г растертой смеси, состоящей из сульфата калия и сульфата меди (10 : 1), и вливают 25 мл концентрированной серной кислоты. Колбу неплотно закрывают полым стеклянным сосудом с заплавленным вытянутым концом, помещают на асбестовую сетку в наклонном положении под тягой и нагревают сначала на маленьком пламени, а затем более интенсивно, пока жидкость не начнет кипеть. Нагревание продолжают до тех пор, пока содержимое колбы не станет прозрачным, светло-зеленого цвета. Разложение органического ве-

щества в большинстве случаев заканчивается через 2—3 ч. Колбу охлаждают и осторожно вливают в нее 20 мл дистиллированной воды, прибавляют пять капель фенолфталеина и присоединяют к установке для отгонки аммиака.

Установка для отгонки аммиака (см. рис. 99) состоит из парообразователя 1, брызгоуловителя (ловушки) 3 с соответственно изогнутыми трубками, капельной воронки 6, холодильника 4 длиной 10—12 см и конической колбы-приемника 5. Колбу Кьельдаля 2 закрывают пробкой, имеющей два отверстия. В одно из них вставляют трубку, которая соединена с капельной воронкой и парообразователем, в другое — ловушку 3. Ловушку при помощи изогнутых трубок соединяют с холодильником, конец которого погружен в коническую колбу (приемник), содержащую v_1 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 .

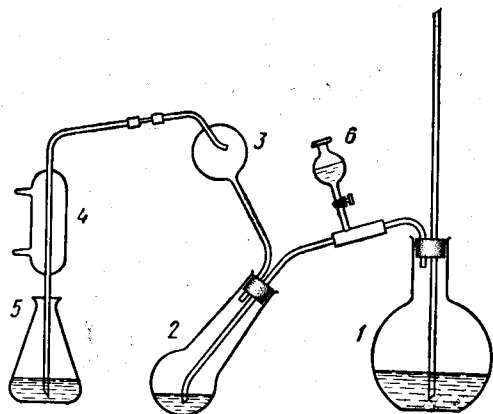


Рис. 99. Установка для отгонки аммиака

В капельную воронку наливают 100 мл 40%-ного раствора едкого натра. Когда прибор собран и в холодильник пущена вода, начинают нагревать воду в парообразователе. Для равномерного кипения в парообразователь бросают несколько капилляров, запаянных с одной стороны. После того как вода в парообразователе закипит, в колбу через воронку осторожно прибавляют едкий натр до появления интенсивной красно-фиолетовой окраски. Затем кран капельной воронки закрывают и продолжают умеренное нагревание парообразователя до тех пор, пока не будет отогнано около $2/3$ жидкости и в пробе не будет аммиака, который проверяют красной лакмусовой бумагой.

По окончании перегонки холодильник промывают дистиллированной водой и избыток кислоты в колбе титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора метилового красного до появления желтой окраски.

Процентное содержание азота x_N вычисляют по формуле

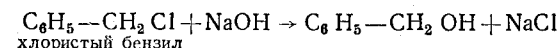
$$x_N = \frac{(v_1 K_1 - v_2 K_2) 0,0014 \cdot 100}{g},$$

где v_1 — объем 0,1 н. раствора серной кислоты, введенный в приемник, мл; K_1 — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору серной кислоты; v_2 — объем 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование избытка кислоты, мл; K_2 — поправочный коэффициент к 0,1 н.

раствору едкого натра; 0,0014 — количество азота, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора серной кислоты, г; g — навеска образца, г.

Определение содержания хлора в органических веществах. Галогенсодержащие углеводороды жирного и ароматического рядов широко применяют в качестве полупродуктов при синтезе многих органических соединений, инсектицидов, синтетического каучука, пластмасс, спиртов, красителей и многих других веществ. Из галогенсодержащих веществ большое значение имеют хлорпроизводные, меньшее — соединения, содержащие бром и иод.

В тех случаях, когда в органических соединениях связь хлора с углеродом органического радикала непрочная и хлор может перейти в ионную форму, последний легко определяют при помощи растворов нитрата серебра. Но такая связь хлора с органическим радикалом встречается довольно редко. Ароматические соединения сравнительно прочно удерживают хлор в ядре, и для их количественного определения требуется полное разрушение органического соединения. Это достигается окислением или сжиганием навески. В ароматических соединениях, содержащих сульфогруппу или карбоксильную группу в орто- или параположениях по отношению к хлору, подвижность хлора увеличивается, и он легко омыляется щелочным раствором, переходя при этом в ионную форму. Хлор, входящий в боковую цепь жирноароматических соединений, в соединениях жирного ряда и хлорангидридов также омыляется раствором щелочи:



Полученный в результате реакции хлорид оттитровывают нитратом серебра. В ряде случаев содержание хлора определяют сплавлением с металлическим натрием, при этом хлор переходит в хлорид натрия. Остаток после сплавления растворяют в воде, подкисляют азотной кислотой и титруют раствором нитрата серебра. Для определения хлора пользуются методами мокрого сжигания органического вещества серной кислотой в присутствии нитрата калия или сжигания в атмосфере кислорода в присутствии платинового катализатора. Продукты разложения поглощают водным раствором едкого кали. Ион хлора в продуктах разложения определяют по Фольгарду.

Выполнение определения содержания хлора методом сжигания.

Реактивы:

- 1) едкое кали, 0,2 н. раствор;
- 2) перекись водорода, 30%-ный раствор;
- 3) азотная кислота, 0,2 н. раствор;
- 4) нитрат серебра, 0,1 н. раствор;
- 5) роданид аммония, 0,1 н. раствор;
- 6) железоммонийные квасцы, 40%-ный раствор;
- 7) кислород (баллон).

Сжигание производят в конической колбе из жаростойкого стекла емкостью 250—300 мл с пришлифованной пробкой (рис. 100). В оттянутый конец пробки впаивают стеклянный крючок, на который при

помощи платиновой проволоки прикрепляют фильтр с навеской. Навеску исследуемого измельченного вещества 20—40 мг насыпают на кусочек беззольной фильтровальной бумаги, аккуратно свертывают ее в «пакетик», обматывают платиновой проволокой длиной 5 см и диаметром 2 мм и прикрепляют к пробке колбы.

В колбу наливают 10 мл 0,2 н. раствора едкого кали, 12—15 капель 30%-ной перекиси водорода и пропускают кислород в течение 2—3 мин. Горло колбы прикрывают часовым стеклом, поджигают «пакетик» с навеской, заменяют часовое стекло пробкой и плотно закрывают ею колбу. «Пакетик» с навеской помещают на расстоянии 30 мм над жидкостью.

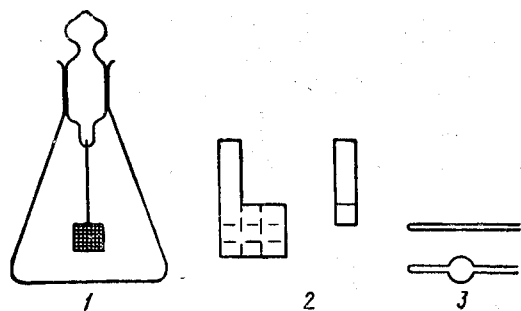


Рис. 100. Колба для сжигания:
1 — колба; 2 — фильтр; 3 — капилляры

В конце сжигания для ускорения поглощения продуктов разложения колбу несколько раз встряхивают. Окончание поглощения определяют по исчезновению белого дыма в колбе. Пробку, проволоку и стенки колбы промывают дистиллированной водой, содержимое колбы кипятят 5 мин, в горячий раствор добавляют 3 мл 0,2 н. раствора азотной кислоты и кипятят еще 2 мин. Раствор охлаждают, приливают из микробюретки 10 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра и 1 мл индикатора железоаммонийных квасцов. Избыток азотнокислого серебра оттитровывают 0,1 н. раствором роданида аммония до появления устойчивой красно-коричневой окраски.

Процентное содержание хлора x_{Cl_2} вычисляют по формуле

$$x_{Cl_2} = \frac{(v_1 K_1 - v_2 K_2) 0,00355 \cdot 100}{g},$$

где v_1 — объем 0,1 н. раствора $AgNO_3$, введенный в пробу, мл; K_1 — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору $AgNO_3$; v_2 — объем 0,1 н. раствора NH_4CNS , израсходованный на титрование избытка азотнокислого серебра, мл; 0,0035 — количество хлора, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $AgNO_3$, г; g — навеска вещества, г; K_2 — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору NH_4CNS .

Выполнение определения содержания хлора в хлороформе методом омыления. Хлороформ (трихлорметан $CHCl_3$) — прозрачная, бесцветная или слабо-желтоватая летучая жидкость. Применяют в медицине, в производстве пенициллина, а также в качестве растворителя. Омыляется щелочью по уравнению



Молекулярный вес хлороформа 119,5. Грамм-эквивалент по проведенной реакции 39,79.

Реактивы:

- 1) едкое кали, 0,5 н. спиртовой раствор;
- 2) азотная кислота, 2 н. раствор;
- 3) нитрат серебра, 0,1 н. раствор;
- 4) роданид аммония, 0,1 н. раствор;
- 5) железоаммонийные квасцы, 40%-ный раствор.

В колбу, снабженную обратным холодильником, вносят навеску хлороформа около 0,2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, добавляют 25 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали и нагревают смесь на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Затем смесь охлаждают, добавляют 3 мл 2 н. раствора азотной кислоты, 25 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, 1 мл раствора железоаммонийных квасцов и избыток нитрата серебра оттитровывают 0,1 н. раствором роданида аммония до появления устойчивой красно-коричневой окраски. Процентное содержание хлороформа x вычисляют по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2) 0,00398 \cdot 100}{g},$$

где v_1 — объем 0,1 н. раствора $AgNO_3$, введенный в пробу, мл; v_2 — объем 0,1 н. раствора NH_4CNS , израсходованный на титрование избыточного количества нитрата серебра, мл; 0,00398 — количество хлороформа, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $AgNO_3$, г; g — навеска хлороформа, г.

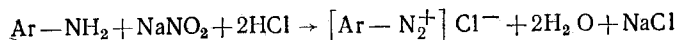
§ 28. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химические методы определения органических соединений основаны на реакциях их функциональных групп. Например, для качественного и количественного определения спиртов используют реакции, характерные для спиртовой группы, для определения альдегидов, кетонов и аминов — реакции, характерные для групп: —CHO, —CO, —NH₂ и т. п.

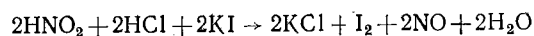
Для анализа различных соединений с одинаковыми группами применяют методы, основанные на одной и той же реакции. Но так как на реакционную способность функциональных групп влияет строение всей молекулы, то условия проведения реакции несколько отличные. Правильные результаты анализа можно получить лишь при точном соблюдении условий проведения реакции, применяемой для данного

анализа. Даже незначительные отклонения в условиях проведения реакции могут привести к неправильным результатам.

Определение содержания аминов методом диазотирования. Диазотированием называют реакцию взаимодействия первичных ароматических аминов с азотистой кислотой, в результате которой образуются соли диазония. Так как азотистая кислота — вещество нестойкое, то применяют ее соли в среде минеральной кислоты. Реакция протекает по схеме

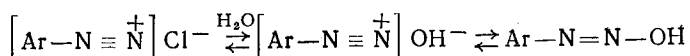


В качестве титрованного раствора применяют раствор нитрита натрия. Конец диазотирования определяют по иодокрахмальной бумажке в качестве индикатора. Первая капля избыточной азотистой кислоты, нанесенная на индикатор, окисляет иодид-ион до иода. Иод же реагирует с крахмалом и окрашивает индикатор в синий цвет:



Диазотированию подвергают не только моноамины, но и некоторые диамины, а также амины, аминогруппы которых расположены в разных ароматических ядрах, например бензидин $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$. Реакция диазотирования протекает количественно при низкой температуре, так как азотистая кислота, которая выделяется при взаимодействии минеральной кислоты с нитритом натрия NaNO_2 , нестойка и при более высокой температуре разлагается. Кроме того, образующиеся в результате реакции соли диазония при более высокой температуре разлагаются с выделением азота.

На проведение реакции диазотирования и предупреждение возникновения побочной реакции влияет количество минеральной кислоты. В кислой среде получают более стойкие диазосоединения. Из продуктов диазотирования и свободного амина, находящегося в растворе (побочная реакция), при избытке минеральной кислоты азосоединения не образуются. В слабокислой среде соли диазония легко переходят в гидроокись фенилдиазония, а затем в диазогидрат:



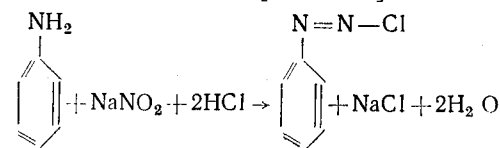
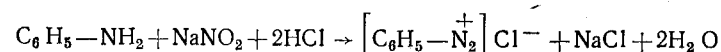
Переход диазосоединений в диазогидраты — обратимый процесс, зависящий от кислотности среды. Поэтому для проведения диазотирования необходим избыток минеральной кислоты по сравнению с теоретически рассчитанным количеством. Скорость диазотирования зависит от растворимости амина, его природы и расположения заместителей в ядре. Хорошо растворимые амины в воде диазотируются быстро.

Аминосульфокислоты бензольного и нафталинового рядов трудно растворимы в воде, а поэтому медленно диазотируются. Скорость диазотирования таких аминов можно увеличить действием бромистоводородной кислоты. Для этого к кислому раствору добавляют не-

большое количество бромида калия. Бромид калия не должен содержать следов бромата калия, который в кислом растворе выделяет свободный бром, вытесняющий иод из иодида калия иодкрахмальной бумажки, и искажает результаты титрования. Поэтому наличие следов бромата калия в используемом продукте предварительно проверяют. В случае применения бромида калия реакцию диазотирования ведут при 15—20°.

Для анализа амин растворяют в кислоте. Если вещество не растворимо в кислоте, то его растворяют в соде или аммиаке и подкисляют перед самым титрованием. Для поддержания низкой температуры стакан для диазотирования помещают в чашку со льдом. Для диазотирования применяют 1 н., 0,5 н. и 0,1 н. растворы нитрита натрия. Окрашенное пятно на иодокрахмальной бумаге появляется при некотором избытке нитрита. В случае работы с 1 н. или 0,5 н. растворами нитрита натрия избыток не превышает одной капли. Следует иметь в виду, что на иодокрахмальной бумажке может образоваться синее пятно за счет окисления иона иода кислородом воздуха в среде сильной кислоты и в отсутствии нитрит-иона, поэтому окраску иодокрахмальной бумажки надо наблюдать немедленно после нанесения капли пробы на бумажку. Пятно от нитрита возникает быстро и окрашено ярко в синий цвет с фиолетовым ободком; пятно от кислоты имеет фиолетовый оттенок, несколько буроватый по краям, и появляется медленнее, чем от действия нитритов.

Выполнение определения содержания анилина. Анилин — маслообразная прозрачная жидкость от светло-желтого до красновато-коричневого цвета. Высушенный продукт содержит не менее 99% анилина. Определение количественного содержания анилина в испытуемом продукте основано на реакции диазотирования:



Реактивы:

- 1) соляная кислота (пл. 1.19);
- 2) азотистокислый натрий, 0,5 н. раствор;
- 3) бромид калия;
- 4) иодкрахмальная бумажка.

Анилин сушат над расплавленным едким натром или едким кали в течение 12 ч и фильтруют. Около 10 г сухого анилина взвешивают и количественно переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, смывая стакан 25 мл чистой концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора водой до метки; 50 мл полученного раствора пипеткой переносят в толстостенный стакан емкостью 250—300 мл, добавляют 100 мл воды, 10 мл 10%-ной соляной кислоты, 1 г бромида калия и

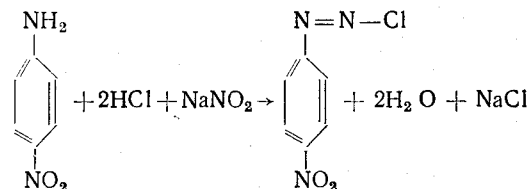
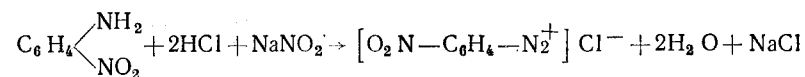
титруют 0,5 н. раствором нитрита натрия при температуре раствора 15—20°. Первое титрование производят приблизительно, добавляя по 5 мл нитрита натрия до появления не исчезающего синего пятна (проба на иодкрахмальную бумажку). Затем производят повторное титрование новой порции раствора, медленно приливая при перемешивании почти весь нужный объем (95%) нитрита натрия. Под конец титрования нитрит натрия прибавляют по каплям, проводя пробу на иодкрахмальную бумажку после каждой добавленной капли раствора. Титрование считают законченным, если нанесенная капля раствора на иодкрахмальную бумажку через 5 мин после прибавления последней порции нитрита натрия дает посинение.

Параллельно ставят контрольный опыт для определения чувствительности индикаторной бумажки. Для этого в стакан наливают все реактивы в таком же количестве, как это указано в методике, за исключением анализируемого продукта, и титруют по каплям раствором нитрита натрия до появления характерного посинения иодкрахмальной бумажки. Процентное содержание анилина x вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,04656 (v_1 - v_2) K 500 \cdot 100}{g 50},$$

где v_1 — объем 0,5 н. раствора NaNO_2 , израсходованный на титрование пробы, мл; v_2 — объем 0,5 н. раствора NaNO_2 , израсходованный на титрование контрольного опыта (для установления чувствительности иодкрахмальной бумаги), мл; K — поправочный коэффициент к 0,5 н. раствору нитрита натрия; 0,04656 — количество анилина, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора нитрита натрия, г; g — навеска анилина, г.

Выполнение определения содержания *n*-нитроанилина. *n*-Нитроанилин — мелкокристаллический порошок светло-желтого цвета. Технический продукт должен содержать не менее 97% *n*-нитроанилина. Содержание *n*-нитроанилина определяют диазотированием:



Реактивы:

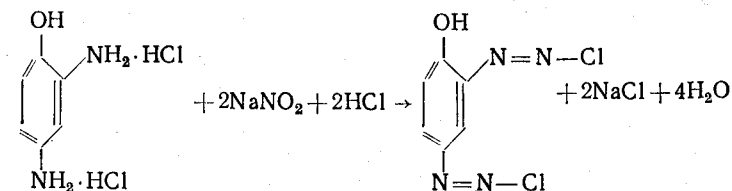
- 1) соляная кислота (пл. 1,19);
- 2) азотистокислый натрий, 1 н. раствор;
- 3) иодкрахмальная бумажка;
- 4) лед.

Навеску *n*-нитроанилина около 3 г, взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют при нагревании в 45 мл концентрированной соляной кислоты и 50 мл воды. К полученному раствору прибавляют 250—300 мл воды и лед, охлаждают до +5° и при энергичном перемешивании быстро титруют 1 н. раствором NaNO_2 по иодкрахмальной бумажке с выдержкой 30 сек. Процентное содержание *n*-нитроанилина x вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,1381 v K \cdot 100}{g},$$

где v — объем 1 н. раствора NaNO_2 , израсходованный на титрование, мл; K — поправочный коэффициент к 1 н. раствору NaNO_2 ; 0,1381 — количество *n*-нитроанилина, соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора нитрита натрия, г; g — навеска вещества, г.

Выполнение определения содержания амидола (солянокислого 2,4-диаминофенола). Амидол представляет собой белый или слегка розоватый кристаллический порошок, темнеющий на воздухе, молекулярный вес 197,08, легко растворим в воде. Водный раствор амидола имеет кислую реакцию. Амидол применяют в фотографии как проявитель и в органическом синтезе. По требованиям ТУ МХП 2668-5 содержание основного вещества $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2 \cdot 2\text{HCl}$ в препарате должно быть не менее 92%. Содержание амидола определяют методом диазотирования:



Реактивы:

- 1) соляная кислота (пл. 1,19);
- 2) азотистокислый натрий, 0,5 н. раствор;
- 3) иодкрахмальная бумажка;
- 4) лед.

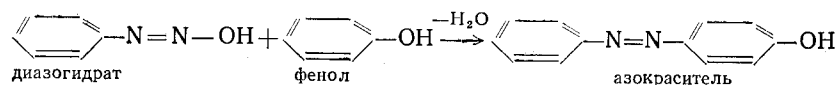
Навеску вещества около 1 г, взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в 200 мл воды при комнатной температуре. Затем прибавляют 10 мл соляной кислоты, охлаждают льдом до 0÷+2° и титруют при этой температуре 0,5 н. раствором NaNO_2 . Конец титрования определяют по истечении 1 мин после прибавления порции азотистокислого натрия, нанося при помощи тонкой (оттянутой) стеклянной палочки каплю раствора на иодкрахмальную бумажку. Если при этом в центре капли не появится синее пятно, то прибавляют новую порцию азотистокислого натрия. Если же пятно появилось, то ждут еще 5 мин, после чего повторяют указанное испытание. Вторичное появление пятна служит признаком конца реакции. Если при вторичной пробе пятно не появится, то прибавляют еще некоторое количество азотис-

токистого натрия и конец реакции определяют снова. Процентное содержание амидола x вычисляют по формуле

$$x = \frac{vK 0,04927 \cdot 100}{g},$$

где v — объем 0,5 н. раствора NaNO_2 , израсходованный на титрование, мл ; K — поправочный коэффициент к 0,5 н. раствору NaNO_2 ; 0,04927 — количество амидола, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaNO_2 , г ; g — навеска вещества, г .

Азосочетание. Метод азосочетания широко применяют для количественного анализа органических соединений. Метод основан на взаимодействии диазосоединений с ароматическими аминами, фенолами и их производными. При этом реакцию сочетания проводят титрованием диазосоединением. Реакция протекает с образованием окрашенных соединений — азокрасителей:



Поэтому реакцию азосочетания применяют также при колориметрическом методе анализа. При помощи азосочетания можно определять содержание нафтолов, нафтолсульфокислот, аминонафтолсульфокислот и других соединений. В зависимости от свойства испытуемого вещества азосочетание проводят в слабокислой или слабощелочной средах. Азосочетание с аминами проводят обычно в разбавленных растворах соляной или уксусной кислот. С фенолами, нафтолами, нафтолсульфокислотами и т. п. азосочетание осуществляют в нейтральной или слабощелочной средах: например, в уксусной кислоте совместно с уксуснокислым натрием, водном растворе аммиака, растворе соды, двууглекислого натрия. Раствор едкого натра применяют редко, так как большинство диазосоединений в сильнощелочной среде переходит в неактивную форму и не способно к сочетанию. Вследствие влияния температуры и солнечного света на стойкость растворов солей диазония сочетание обычно проводят при низких температурах, а приготовленные растворы солей диазония защищают от прямых солнечных лучей.

Реакция сочетания, как правило, протекает во времени, поэтому для доведения ее до конца при количественном определении содержания аминов или фенолов требуется затрата некоторого времени. Сочетание с окиссоединениями в щелочной или нейтральной средах обычно происходит значительно скорее, чем с аминсоединениями в кислой среде. Метод азосочетания широко применяют в аналитической практике анилинокрасочной промышленности.

Для количественных определений методом сочетания обычно применяют 0,1 н. растворы хлористого фенилдиазония $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$, хлористого p -нитрофенилдиазония $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$, хлористого p -толилдиазония $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$.

Для приготовления этих растворов исходят из 0,2—0,5 н. растворов солянокислого анилина, солянокислого p -нитроанилина или солянокислого p -толуидина, последние диазотируют и разбавляют водой. Для приготовления раствора хлористого фенилдиазония диазотируют солянокислый анилин. Раствор солянокислого анилина готовят из анилина или солянокислой соли анилина. В первом случае для приготовления 0,2 н. раствора солянокислого анилина берут точно 18,6 г (0,2 моль) свежеперегнанного анилина с температурой кипения 183—184°, прибавляют 60—70 мл концентрированной соляной кислоты (х. ч.), количественно переводят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Навеску 25,9 г (0,2 моль) чистого солянокислого анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ растворяют в 400 мл дистиллированной воды, фильтруют для удаления механических примесей. Фильтрат количественно собирают в мерную колбу емкостью 1 л, прибавляют 40—50 мл концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Титр солянокислого анилина устанавливают раствором нитрита натрия по индикатору иодкрахмальной бумажки.

Пипеткой 50 мл приготовленного 0,2 н. раствора солянокислого анилина наливают в толстостенный стакан емкостью 400 мл , добавляют 200 мл дистиллированной воды, 3 г бромистого калия, служащего катализатором, и титруют 0,5 н. раствором NaNO_2 при температуре не выше 15—20°. Поправочный коэффициент для раствора солянокислого анилина K_1 вычисляют по формуле

$$K_1 = \frac{KNv}{N_1 v_1},$$

где K — поправочный коэффициент к 0,5 н. раствору NaNO_2 ; N — нормальность раствора NaNO_2 ; v — объем раствора NaNO_2 , израсходованный на титрование пробы, мл ; N_1 — нормальность раствора солянокислого анилина; v_1 — объем раствора солянокислого анилина, взятый для титрования, мл .

Для приготовления 0,1 н. раствора хлористого фенилдиазония 100 мл титрованного 0,2 н. раствора солянокислого анилина переносят в мерную колбу емкостью 200 мл , охлаждают до 0° и к охлажденному раствору прибавляют из бюретки при перемешивании 20,1 мл 1 н. раствора NaNO_2 , выдерживают на льду 30 мин , затем проверяют присутствие азотистой кислоты по иодкрахмальной бумажке. Проба должна показывать слабую реакцию на азотистую кислоту. Полученный раствор хлористого фенилдиазония доводят ледяной дистиллированной водой до 200 мл и сохраняют раствор на льду, защитив от прямых солнечных лучей. Для проведения анализа следует применять свежеприготовленный раствор хлористого фенилдиазония, так как титр его устойчив в течение 4 ч. Поправочный коэффициент хлористого фенилдиазония, приготовленного таким образом, соответственно равен поправочному коэффициенту исходного 0,2 н. раствора солянокислого анилина.

Азосочетание проводят в приборе, схема которого приведена на рис. 101. Прибор состоит из бюретки 1, помещенной в стеклянный цилиндрический кожух 2, снабженный в нижней части краном 3 для стока воды. Снизу прибор закрывают пробкой с отверстием, через которое проходит бюретка. Кожух заполняют водой со льдом. В бюретку наливают применяемый для азосочетания раствор соли диазония. Для защиты раствора от прямых солнечных лучей охлаждающую смесь в кожухе рекомендуется подкрасить несколькими каплями спиртового раствора фуксина или другого красного красителя. Скорость прибавления раствора соли диазония зависит от скорости реакции сочетания с испытуемым веществом.

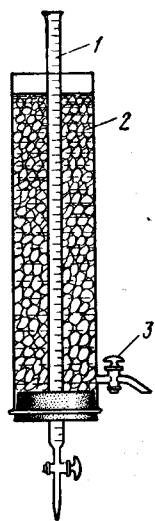


Рис. 101.
Прибор для
азосочетания

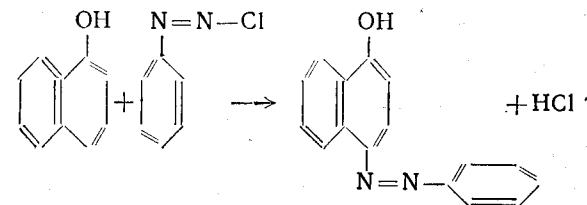
В начале титрования обычно прибавляют по 5 мл раствора соли диазония, затем уменьшают порцию раствора до 2 мл, а в конце прибавляют по 0,25 мл. Новую порцию соли диазония приливают только тогда, когда убедятся, что предыдущая его порция вступила в реакцию. Для этого проводят пробу на вытек. Из стакана с реагирующей смесью, предварительно перемешав ее, берут палочкой 2—3 капли раствора и помещают на фильтровальную бумагу. На бумаге появляется пятно от образовавшегося красителя, а бесцветная или слабо окрашенная жидкость растекается по бумаге дальше (вытек).

В вытеке может находиться или непрореагировавшее испытуемое вещество, или избыток титрованного раствора соли диазония. Чтобы определить, какой из компонентов присутствует в вытеке, рядом с ним наносят мазок раствором соли диазония. Если при этом появляется окрашивание, одинаковое по цвету с образовавшимся азокрасителем, то это значит, что испытуемое вещество еще не оттитровано — надо продолжать титрование. Если же окраска на вытеке не появляется, то титрование окончено или уже имеется избыток соли диазония. Чтобы обнаружить избыток соли диазония, на фильтровальную бумагу наносят мазок 1%-ного раствора Н-кислоты (1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты) в 5%-ном растворе соды. Затем рядом приливают 1—2 капли реакционной смеси. Появление в месте соприкосновения обоих вытеков полоски, окрашенной в слабо-фиолетовый цвет, указывает на избыток соли диазония.

Появление окрашивания в обоих случаях может наступить не сразу, а через некоторое время. Чтобы установить расход соли диазония, после пробы по соли диазония дотитровывают с раствором Н-кислоты до появления вытека. Расход диазораствора на это дотитрование не должен превышать 0,5—1 мл. Иногда в методике анализа в каждом отдельном случае указывают, по какой пробе судить об окончании сочетания (по соли диазония или по Н-кислоте). Чаще всего для вычисления результатов анализа берут средний расход соли диазония между

найденным по пробе с Н-кислотой и солью диазония. Если образующийся в результате сочетания краситель хорошо растворим и не дает бесцветного вытека, то такой краситель высаливают. Для этого небольшое количество хлорида натрия прибавляют в реакционную смесь или насыпают на фильтровальную бумагу и на него наносят испытуемый раствор. Далее производят определения, как описано выше.

Выполнение определения содержания α -нафтола. α -Нафтол представляет собой твердое вещество в виде чешуи серого цвета. Технический продукт содержит не менее 98% α -нафтола, имеющего молекулярный вес 144,16. Содержание α -нафтола в продукте определяют азосочетанием с хлористым фенилдиазонием в уксуснокислой среде:



α -Нафтол способен сочетаться не только в пара-, но и частично в орто-положение к оксигруппе. Поэтому при определении содержания α -нафтола сочетанием в щелочной среде получаются завышенные результаты. Во избежание этого реакцию проводят в уксуснокислой среде.

Р е а к т и в ы:

- 1) едкий натр, 0,5%-ный раствор;
- 2) уксуснокислый натрий, 25%-ный раствор;
- 3) индикатор лакмусовая бумага;
- 4) индикатор Н-кислота, 1%-ный раствор в 5%-ном растворе соды;
- 5) уксусная кислота, 20%-ный раствор;
- 6) хлористый фенилдиазоний, 0,1 н. раствор.

Навеску α -нафтола около 0,6 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 300—400 мл и растворяют при нагревании в 100 мл 0,5%-ного раствора едкого натра. По охлаждении раствора к нему приливают 25 мл 25%-ного раствора уксуснокислого натрия и α -нафтол осаждают прибавлением 20%-ного раствора уксусной кислоты до кислой реакции по лакмусу. Затем прибавляют лед, устанавливают температуру 3° и при этой температуре титруют 0,1 н. раствором хлористого фенилдиазония до исчезновения окраски пробы с солью диазония на вытеке.

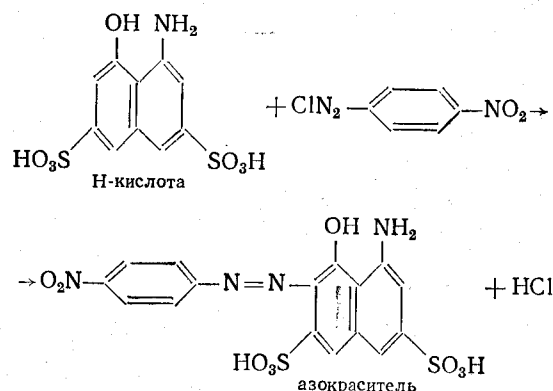
Так как образующийся азокраситель, выпадая в осадок, может увлекать с собой непрореагировавший α -нафтол, то осадок растворяют в растворе едкого натра, разбавляют водой, осаждают α -нафтол уксусной кислотой и повторяют титрование хлористым фенилдиазонием до образования малиново-красного окрашивания пробы на вытеке с Н-кислотой. Эту операцию повторяют несколько раз, пока все количество

α -нафтола не прореагирует. Процентное содержание α -нафтола x вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,01442vK100}{g},$$

где v — объем 0,1 н. раствора хлористого фенилдиазония, израсходованный на титрование, мл; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору хлористого фенилдиазония; 0,01442 — количество α -нафтола, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора хлористого фенилдиазония, г; g — навеска исследуемого вещества, г.

Выполнение определения содержания Н-кислоты (1-нафтиламин-8-окси-3,6-дисульфокислота). Н-Кислоту получают в виде кислой натриевой соли — нерасслаивающейся пасты от светло-серого до серого цвета. Паста содержит не менее 40% Н-кислоты, в пересчете на сухой продукт не менее 87%. Молекулярный вес Н-кислоты 319,3. Содержание Н-кислоты определяют методами азосочетания или диазотирования. При сочетании Н-кислоты с хлористым p -нитрофенилдиазонием образуется малиново-красный азокраситель по уравнению



Реактивы:

- 1) углекислый натрий, 10%-ный раствор;
- 2) уксуснокислый натрий, 20%-ный раствор;
- 3) хлористый p -нитрофенилдиазоний, 0,1 н. раствор;
- 4) лед.

Навеску пасты Н-кислоты около 35 г (14—15 г сухого вещества) переносят в мерную колбу емкостью 1000 мл, прибавляют 60 мл 10%-ного раствора Na₂CO₃, растворяют без нагревания и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Пипеткой 100 мл полученного раствора переносят в стакан емкостью 500 мл, добавляют 100 мл 20%-ного раствора CH₃COONa, охлаждают льдом до 3° и титруют 0,1 н. раствором хлористого p -нитрофенилдиазония. Конец титрования определяют пробой на вытек с индикатором Н-кислоты и раствором p -нитрофенилдиазония (см. стр. 222). Испытание

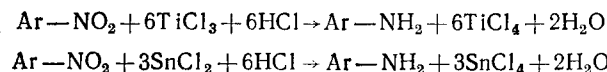
проводят через 3—5 мин после добавления последней порции хлористого p -нитрофенилдиазония.

Процентное содержание Н-кислоты x вычисляют по формуле

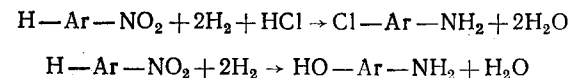
$$x = \frac{0,03193vK100}{g},$$

где v — объем 0,1 н. раствора хлористого p -нитрофенилдиазония, израсходованный на титрование пробы, мл; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору хлористого p -нитрофенилдиазония; g — навеска вещества, г; 0,03193 — количество Н-кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора хлористого p -нитрофенилдиазония, г.

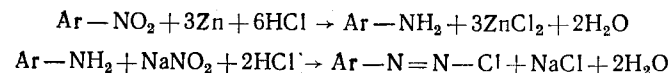
Определение нитрогруппы и нитрозогруппы. Для количественного анализа нитросоединений применяют метод восстановления их треххлористым титаном TiCl₃, хлористым оловом SnCl₂, цинком с последующим диазотированием. Во всех перечисленных случаях нитрогруппа восстанавливается до аминогруппы:



О количестве определяемого нитросоединения судят по расходу титрованных растворов TiCl₃ или SnCl₂. При восстановлении нитросоединений необходимо строго соблюдать точные условия анализа, так как наряду с восстановлением могут протекать побочные окислительные процессы, приводящие к образованию хлор- и оксипроизводных аминов по уравнениям



В таком случае уменьшается расход восстановителя и результаты определения получаются заниженными. Процесс восстановления нитросоединений следует проводить быстро с применением избытка восстановителя в достаточно кислой среде, а также введением в реакционную массу уксусной кислоты для растворения нитросоединения. Восстановление нитросоединений цинковой пылью проводят в солянокислой и уксуснокислой среде; при этом нитрогруппа восстанавливается в аминогруппу. Полученные аминсоединения титруют раствором азотистокислого натрия (диазотируют):

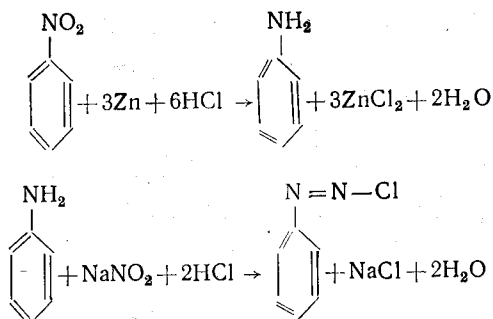


Этот метод имеет наибольшее практическое применение. Его используют для количественного анализа веществ, содержащих нитро-, а также нитрозогруппы.

Анализ ароматических нитрозосоединений основан на восстановлении нитрозогруппы NO в аминогруппу. На практике нитрозосоедине-

ние чаще всего восстанавливают цинковой пылью в солянокислой среде и далее диазотируют полученное аминосоединение. В ряде случаев для восстановления нитрогруппы применяют хлористое олово, избыток которого оттитровывают иодом. Иногда нитрозосоединение восстанавливают иодистоводородной кислотой и далее титруют выделившийся иод раствором серноватистокислого натрия.

Выполнение определения содержания нитробензола. Анализ нитробензола основан на реакциях:



Р е а к т и в ы:

- 1) уксусная кислота, 80%-ный раствор;
- 2) соляная кислота (пл. 1,19);
- 3) цинковая пыль.

Навеску нитробензола около 1 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу емкостью 250—300 мл, добавляют 40 мл 80%-ной уксусной кислоты, 20 мл концентрированной соляной кислоты, 5 г цинковой пыли. Колбу соединяют со стеклянной трубкой длиной 800 мм, служащей обратным холодильником; под колбу подкладывают асбестовую сетку и слабо нагревают в течение 15 мин. По окончании восстановления раствор охлаждают и фильтруют от цинковой пыли в мерную колбу емкостью 250 мл. Колбу и фильтр промывают несколько раз дистиллированной водой, собирая промывные воды в колбу с фильтратом. Объем раствора в мерной колбе доводят водой до 250 мл и перемешивают. Пипеткой отбирают 100 мл полученного раствора анилина и титруют 0,1 н. раствором NaNO_2 .

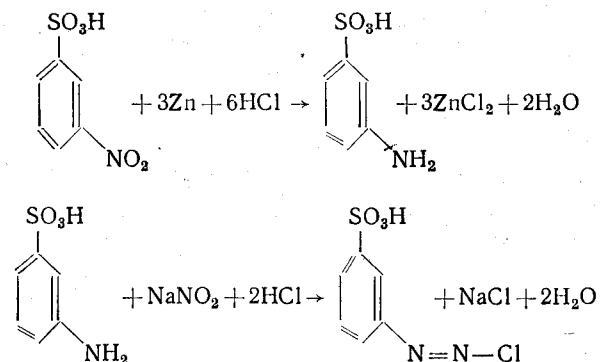
Процентное содержание нитробензола x вычисляют по формуле

$$x = \frac{vK0,01231 \cdot 250 \cdot 100}{100g},$$

где v — объем 0,1 н. раствора NaNO_2 , израсходованный на титрование, мл; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору NaNO_2 ; 0,01231 — количество нитросоединения, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора NaNO_2 , г; g — навеска нитробензола, г.

Выполнение определения содержания м-нитробензолсульфо- кислоты. Содержание м-нит-

робензолсульфокислоты в техническом продукте определяют восстановлением его цинковой пылью с последующим диазотированием:



По количеству раствора нитрита натрия, затраченному на титрование испытуемого раствора, рассчитывают содержание м-нитробензолсульфокислоты, молекулярный вес которой 203,17.

Р е а к т и в ы:

- 1) соляная кислота (пл. 1,19);
- 2) цинковая пыль;
- 3) нитрит натрия, 0,1 н. раствор;
- 4) индикатор — иодкрахмальная бумага.

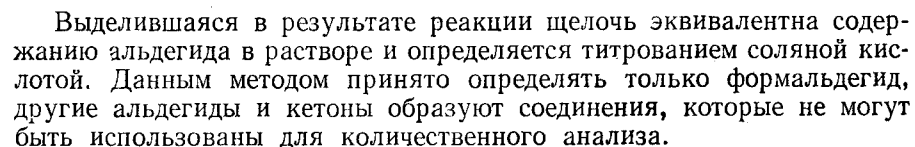
Навеску вещества около 10 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 300 мл, добавляют 100 мл воды и растворяют его при слабом нагревании. После полного растворения продукта содержимое стакана охлаждают до 5°, добавляют 110 мл соляной кислоты (пл. 1,19) и при перемешивании постепенно добавляют 15 г цинковой пыли. Через 30 мин добавляют еще 10 г цинковой пыли и периодически перемешивают в течение 30 мин. Полученный раствор фильтруют под вакуумом и промывают горячей водой. Фильтрат и промывные воды переводят в мерную колбу емкостью 500 мл и после охлаждения доводят объем раствора до метки водой. Отбирают пипеткой 25 мл полученного раствора в стакан емкостью 250—300 мл, добавляют 100 мл воды, 20 мл соляной кислоты (пл. 1,19), титруют 0,1 н. раствором NaNO_2 . Индикатор иодкрахмальная бумажка. Выдержка 5 мин.

Процентное содержание м-нитробензолсульфокислоты x вычисляют по формуле

$$x = \frac{vK0,02032 \cdot 500 \cdot 100}{25g},$$

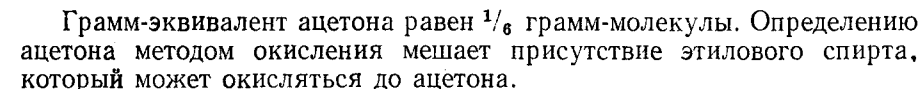
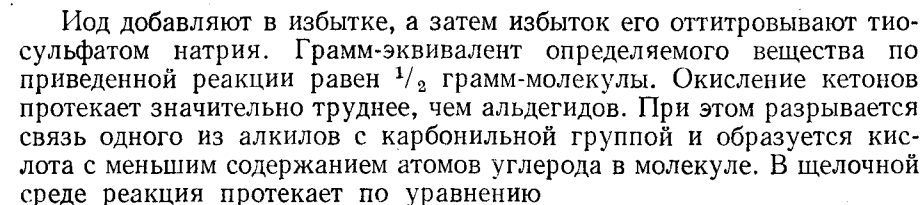
где v — объем 0,1 н. раствора NaNO_2 , израсходованный на титрование, мл; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору NaNO_2 ; g — навеска вещества, г; 0,02032 — количество м-нитробензолсульфокислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора нитрита натрия, г.

Реакция присоединения. Реакцию образования бисульфитного соединения осуществляют с растворами сульфита натрия или бисульфита натрия:


$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{R}-\overset{\text{NOH}}{\parallel}\text{C}-\text{R} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$$

228

Реакция замещения протекает во времени и неодинаково для всех альдегидов и кетонов. Так, например, время выдержки гидроксилamina с формальдегидом и ацетоном 10 мин, бензальдегидом — 40 мин, ацетальдегидом — 40—50 мин. Если анализируемое вещество плохо растворимо в воде, его растворяют в спирте.

$$\text{I}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaOI} + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$$

По количеству титрованного раствора NaOH, израсходованному на нейтрализацию выделившейся HCl, рассчитывают содержание бензальдегида, молекулярный вес которого 106,12.

Р е а к т и в ы:

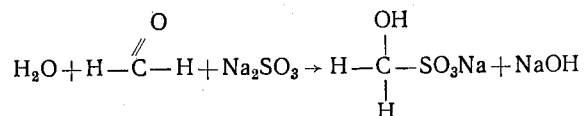
- 1) солянокислый гидроксилламин, 20%-ный раствор;
- 2) этиловый спирт, 96%-ный раствор;
- 3) едкий натр, 1 н. раствор;
- 4) индикатор бромфеноловый синий, 0,1%-ный водно-спиртовой раствор.

Коническую колбу с притертой пробкой емкостью 200—250 мл, содержащую 15 мл 20%-ного раствора солянокислого гидроксилламина и 20 мл 96%-ного этилового спирта, закрывают пробкой и взвешивают, затем вносят 2 мл бензальдегида, быстро закрывают пробкой, перемешивают и оставляют на 40 мин. Колбу с содержимым вновь взвешивают и по разности масс до и после внесения бензальдегида определяют величину навески бензальдегида. В колбу добавляют 4—5 капель индикатора бромфенолового синего и титруют 1 н. раствором NaOH до появления отчетливого голубого окрашивания. Одновременно ставят контрольный опыт с теми же реактивами и в том же количестве, что и основной, но без испытуемого вещества. Процентное содержание бензальдегида x вычисляют по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2) K 0,10612 \cdot 100}{g}$$

где v_1 — объем 1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование пробы, мл; v_2 — объем 1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; K — поправочный коэффициент к 1 н. раствору едкого натра; 0,10612 — количество бензальдегида, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора едкого натра, г; g — навеска вещества, г.

Выполнение определения содержания формальдегида сульфитным методом. Технический формальдегид представляет собой 36—40%-ный водный раствор формальдегида. Водный раствор формальдегида может содержать от 1 и более процентов метилового спирта. Существует несколько методов количественного определения формальдегида: сульфитный, перекисно-щелочной, иодометрический и др. Наиболее распространенными являются сульфитный и иодометрический методы. Сульфитный метод основан на реакции присоединения



По количеству титрованного раствора кислоты, израсходованному на нейтрализацию выделившегося NaOH, рассчитывают содержание формальдегида, молекулярный вес которого 30,03.

Р е а к т и в ы:

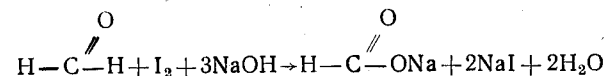
- 1) сульфит натрия, 25%-ный раствор;
- 2) спирт этиловый, 96%-ный;
- 3) индикатор — фенолфталеин.

Около 3 г раствора формальдегида, взятых с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 250—300 мл, добавляют 50 мл 25%-ного раствора сульфита натрия (NaSO_3), предварительно нейтрализованного по фенолфталеину 0,1 н. раствором соляной кислоты. Выделившуюся по реакции между формальдегидом и сульфитом натрия щелочь оттитровывают 1 н. раствором соляной кислоты по фенолфталеину. Процентное содержание формальдегида x вычисляют по формуле

$$x = \frac{v K 0,03003 \cdot 100}{g}$$

где v — объем 1 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование пробы, мл; K — поправочный коэффициент к 1 н. раствору соляной кислоты; 0,03003 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора соляной кислоты, г; g — навеска вещества, г.

Выполнение определения содержания формальдегида иодометрическим методом. Иодометрический метод основан на окислении формальдегида иодом до муравьиной кислоты:



Р е а к т и в ы:

- 1) иод, 0,1 н. раствор: 13 г кристаллического иода растворяют в растворе, содержащем 36 г иодида калия в 50 мл воды и доводят объем водой до 1 л;
- 2) едкий натр, 1 н. раствор;
- 3) серная кислота, 1 н. раствор;
- 4) тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор;
- 5) крахмал, 1%-ный раствор.

Около 1 г продукта, взятого с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу на 100 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают, отбирают пипеткой 5 мл раствора в колбу с притертой пробкой, прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора иода, 10 мл 1 н. раствора едкого натра, взбалтывают и оставляют в темном месте на 10 мин. Затем прибавляют 11 мл 1 н. раствора серной кислоты и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски (индикатор крахмал). Содержание формальдегида в весовых процентах x вычисляют по формуле

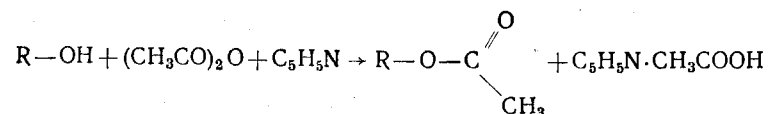
$$x = \frac{(v_1 K_1 - v_2 K_2) 0,0015 \cdot 100 \cdot 100}{5g}$$

где v_1 — объем 0,1 н. раствора иода, введенный в пробу, мл; v_2 — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование, мл; g — навеска формальдегида, г; 0,0015 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора иода, г; K_1 — поправоч-

ный коэффициент к 0,1 н. раствору иода; K_2 — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

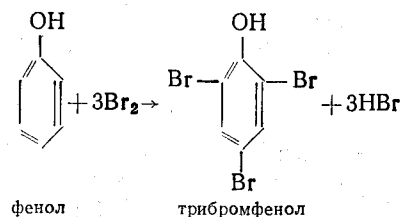
Определение оксигруппы. Ароматические соединения, содержащие оксигруппу, определяют ацелированием, бромированием, иодированием или азосочетанием. Методы определения оксигруппы, основанные на этих реакциях, соответственно называют методом ацелирования, методом бромирования и т. д.

Метод ацелирования основан на реакции взаимодействия оксигруппы с ангидридами и галогенангидридами органических кислот. Чаще всего для ацелирования применяют уксусный ангидрид в растворе пиридина, а также фталевый ангидрид (фталирование). При ацелировании из уксусного ангидрида образуется сложный эфир уксусной кислоты и пиридиновая соль уксусной кислоты:

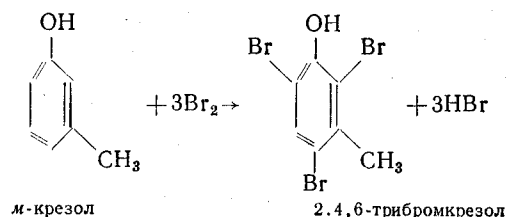


При добавлении воды $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ гидролизуетсся с образованием свободной уксусной кислоты, которую оттитровывают щелочью по фенолфталеину. Полнота ацелирования зависит от температуры, концентрации реагентов и свойства исследуемого соединения.

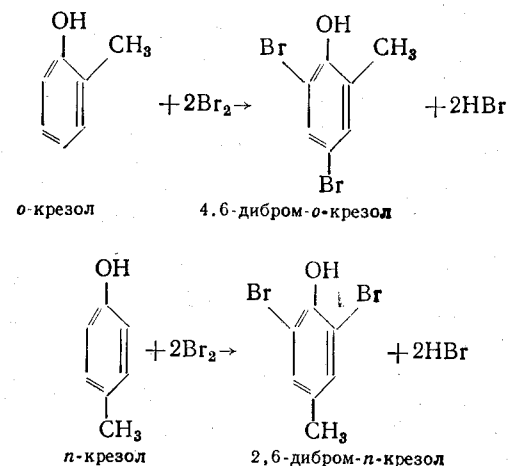
Методы бромирования и иодирования основаны на способности оксигрупп, содержащихся в ароматических соединениях, увеличивать подвижность атомов водорода ядра, что делает возможным легкое замещение последних бромом и иодом. Так OH-группа в феноле увеличивает подвижность атомов водорода, стоящих в орто- и параположениях:



Направляющее влияние оксигрупп значительно больше, чем влияние других заместителей. Поэтому замещение атомов водорода ядра в оксисоединениях, содержащих мета-, орто- и паразаместители, происходит даже в водном растворе:

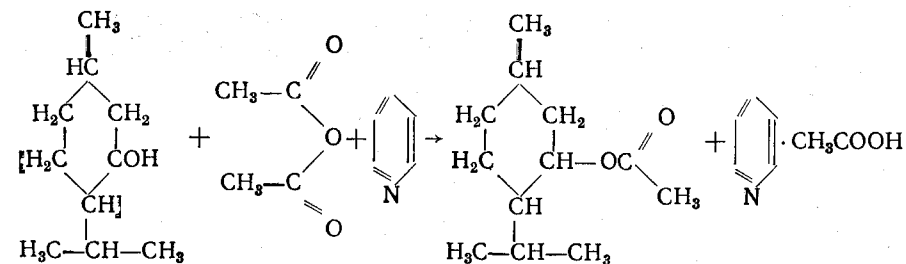


Бромирование орто- и паразамещенных происходит с образованием дигалогензамещенных:



Таким образом, на бромирование 1 моль орто- или паразамещенного оксипроизводного бензола расходуется 2 моль галогена, а на 1 моль метазамещенного — 3 моль галогена.

Выполнение определения содержания ментола методом ацелирования. Ментол (1,1-метил-4-изопропилциклогексанол-3) — бесцветные кристаллы, мало растворимые в воде, хорошо растворимые в спирте, эфире и уксусной кислоте. Молекулярный вес 156,27. Ментол применяется для изготовления лекарственных препаратов и в кондитерском производстве. При ацелировании ментола протекает реакция



Полученную пиридиновую соль гидролизуют водой и выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

Реактивы:

- 1) смесь уксусного ангидрида и пиридина (1 : 9 вес. ч.);
- 2) едкий натр, 0,5 н. раствор;
- 3) индикатор фенолфталеин.

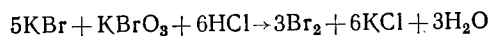
Навеску 1—1,5 г измельченного препарата, взятую с точностью до 0,002 г, помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, при-

ливают 20 мл смеси уксусного ангидрида и пиридина, соединяют с пришлифованным обратным (не шариковым) холодильником и нагревают на песчаной бане, поддерживая слабое кипение в течение 2 ч. После охлаждения через верхний отросток холодильника прибавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют образовавшуюся уксусную кислоту 0,5 н. раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина. Параллельно проводят контрольный опыт с теми же реактивами, в тех же условиях, но без исследуемого вещества. Процентное содержание ментола x вычисляют по формуле

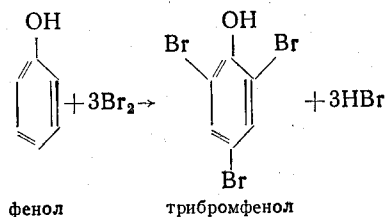
$$x = \frac{(v_1 - v_2) K \cdot 0,07814 \cdot 100}{g},$$

где v_1 — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; v_2 — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование испытуемой пробы, мл; K — поправочный коэффициент к 0,5 н. раствору NaOH; g — навеска испытуемого вещества, г; 0,07814 — количество ментола, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH.

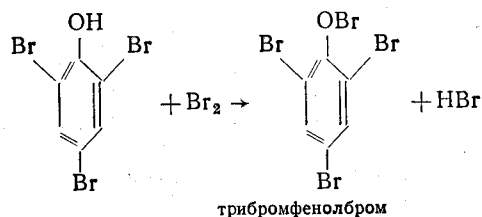
Выполнение определения содержания фенола методом бромирования. Бромометрический метод анализа фенола основан на том, что фенол в водном растворе количественно образует с бромом трибромфенол. Бромируют фенол в кислой среде раствором смеси бромистого калия KBr и бромноватокислого калия KBrO₃ (бромид-бромат). В кислой среде бромид-броматная смесь выделяет свободный бром по уравнению



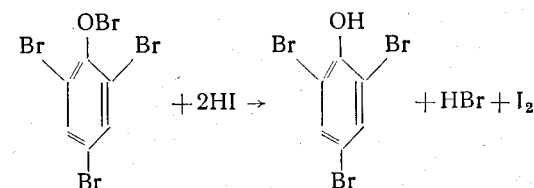
Фенол, реагируя с бромом, количественно переходит вначале в трибромфенол:



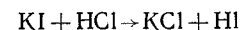
а затем при избытке брома — в трибромфенолбром:



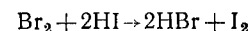
Под действием иодистоводородной кислоты трибромфенолбром снова переходит в трибромфенол и не мешает количественному определению фенола данным методом:



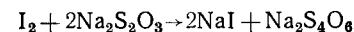
Иодистоводородная кислота выделяется из иодистого калия в кислом растворе:



Избыток брома, не вступивший в реакцию с фенолом, реагирует с иодистоводородной кислотой с выделением свободного иода:



Иод титруют серноватистокислым натрием:



Данный метод применим для определения фенола в различных препаратах, не содержащих примесей, способных бромироваться, а также для определения чистого фенола.

Р е а к т и в ы:

- 1) бромид-бромат, 0,1 н. раствор;
- 2) серная кислота, 50%-ный раствор;
- 3) иодистый калий, 10%-ный раствор;
- 4) тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор;
- 5) крахмал, 1%-ный раствор.

При определении фенола в фармацевтических препаратах (камфорно-фенольной пасте) навеску продукта около 1 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в стаканчик емкостью 50 мл, добавляют 15 мл дистиллированной воды, тщательно растирают стеклянной палочкой и фильтруют через складчатый фильтр. Стаканчик и фильтр промывают 2—3 раза по 15 мл дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды собирают в колбу емкостью 100 мл. Содержимое колбы доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают 10 мл фильтрата в колбу емкостью 200—250 мл с притертой пробкой, добавляют 25 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата, 10 мл 50%-ного раствора серной кислоты. Жидкость в колбе тщательно перемешивают и оставляют на 15 мин в темном месте. После этого к смеси прибавляют 15 мл 10%-ного раствора иодистого калия, сильно взбалтывают, оставляют на 10 мин в темном месте, выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтого цвета, затем добавляют около 1 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски раствора. Параллельно ставят конт-

рольный опыт в тех же условиях с теми же реактивами, но без анализируемой пробы. Процентное содержание фенола в продукте x рассчитывают по формуле

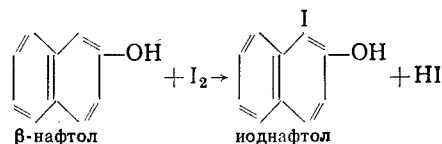
$$x = \frac{(v_2 - v_1) K 0,001568 \cdot 100 \cdot 100}{10g},$$

где v_2 — объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольного опыта, $мл$; v_1 — объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование пробы, $мл$; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору тиосульфата натрия; 0,001568 — количество фенола, соответствующее 1 $мл$ точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, $г$; g — навеска продукта, $г$.

Для определения чистого фенола аналитическую навеску фенола около 0,2 $г$ помещают в мерную колбу на 100 $мл$, растворяют в дистиллированной воде и доводят водой до метки.

Затем 10 $мл$ полученного раствора переносят в колбу с притертой пробкой емкостью 250 $мл$. Дальнейшее определение и вычисление ведут, как при определении фенола в фармацевтических препаратах.

Выполнение определения содержания β -нафтола методом иодирования. Содержание β -нафтола определяют методом, основанным на реакции взаимодействия β -нафтола с иодом в присутствии двууглекислого натрия:



Двууглекислый натрий вводят для создания определенного значения рН среды.

Р е а к т и в ы:

- 1) едкий натр, 10-ный раствор;
- 2) соляная кислота (пл. 1,19);
- 3) индикатор конго красный;
- 4) индикатор крахмал, 1%-ный раствор;
- 5) иод, 0,1 н. раствор;
- 6) двууглекислый натрий, х. ч.

Навеску около 0,2 $г$ испытуемого вещества, взятую с точностью до 0,0002 $г$, помещают в коническую колбу емкостью 500 $мл$, прибавляют 2 $мл$ 10%-ного раствора едкого натра, 25 $мл$ дистиллированной воды и нагревают до растворения β -нафтола. Полученный раствор охлаждают до 20—25°, приливают соляной кислоты до кислой реакции по конго красному, 3—5 $мл$ 1%-ного раствора крахмала и оттитровывают 0,1 н. раствором иода примеси, способные в условиях опыта реагировать с иодом, до синего окрашивания раствора. К раствору приливают 400 $мл$ дистиллированной воды, затем небольшими порциями сухой двууглекислый натрий до получения раствора, проба которого не окрашивает бумажку конго в синий цвет. После этого добавляют

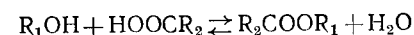
еще 10 $г$ двууглекислого натрия и при непрерывном энергичном помешивании медленно титруют 0,1 н. раствором иода до появления синего окрашивания, не исчезающего в течение 5 $мин$. Процентное содержание нафтола x вычисляют по формуле

$$x = \frac{vK 0,00721 \cdot 100}{g},$$

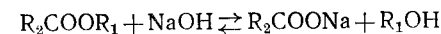
где v — объем 0,1 н. раствора иода, израсходованный на титрование пробы без примесей, $мл$; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору иода; 0,00721 — количество β -нафтола, соответствующее 1 $мл$ точно 0,1 н. раствора иода; g — навеска вещества, $г$.

Определение спиртов. Анализ спиртов на количественное содержание основного вещества проводят физическими и химическими методами. Физическими методами определяют плотность спиртов, температуру кипения и объем отгона в заданном температурном интервале. У некоторых спиртов (этиленгликоль, глицерин) измеряют показатель преломления.

Химические методы определения спиртов основаны на реакциях окисления и этерификации. Содержание непредельных спиртов в растворе определяют бромированием, так же как и другие непредельные соединения. Метод окисления может быть применен только при отсутствии посторонних восстановителей или после их удаления. Данным методом анализируют изопропиловый спирт, глицерин-сырец, этиленгликоль, а также определяют содержание этилового и метилового спиртов в водно-спиртовых растворах. В качестве окислителя применяют бихромат калия. Этиловый спирт окисляется до уксусной кислоты, метиловый до муравьиного альдегида или муравьиной кислоты. Вторичные спирты переходят в кетоны, а многоатомные сгорают до двуокиси углерода. Реакцию этерификации применяют для определения содержания низших спиртов жирного ряда (метилового, этилового) и многоатомных спиртов. Реакция этерификации протекает по уравнению



Образовавшийся эфир отгоняют, улавливают его титрованным раствором щелочи и после омыления по количеству израсходованной щелочи вычисляют содержание спирта



Определение этанола. Молекулярный вес 46,058. В зависимости от способов получения различают спирт этиловый синтетический (ГОСТ 11547—65), получаемый гидратацией этилена, спирт технический ГОСТ 8314—57 (гидролизный), образующийся в результате спиртового брожения сахаров, и спирт-ректификат, получаемый спиртовым брожением веществ, содержащих углеводы (ГОСТ 5962—67). Товарный продукт содержит 88—96,2 об. % этилового спирта, воду и различные органические примеси. В товарном продукте определяют содержание этанола, альдегидов и воды.

Концентрацию этанола в водно-спиртовых растворах принято называть крепостью. Крепость выражают в объемных процентах при 20° и определяют ее при помощи стеклянных или металлических спиртомеров. Металлический спиртомер (рис. 102, а) представляет собой латунный, полый, позолоченный ареометр. В нижней части шара припаяна пластинка с расширением на конце. Эта пластинка служит грузом. На верхней части шара установлен стержень со шкалой, на которой нанесено 10 делений. Каждое деление разбито на 10 частей. Под нулем стоит цифра 100. К спиртомеру приложен комплект позолоченных гирек (см. рис. 102, б). Все восемь гирек имеют номер спиртомера и вписаны в его паспорт. Массы гирек различны и имеют условные цифровые обозначения 20, 30, 40, ..., 90. Массы гирек уменьшаются с увеличением цифрового обозначения.

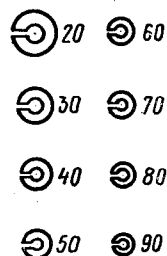
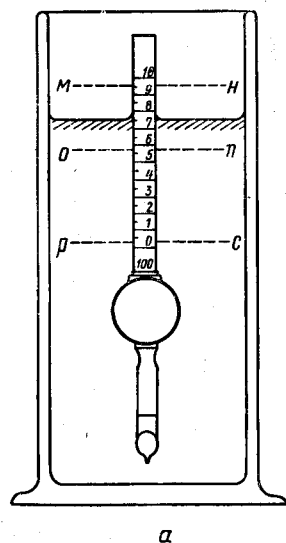


Рис. 102. Металлический спиртомер (а) и набор гирек (б)

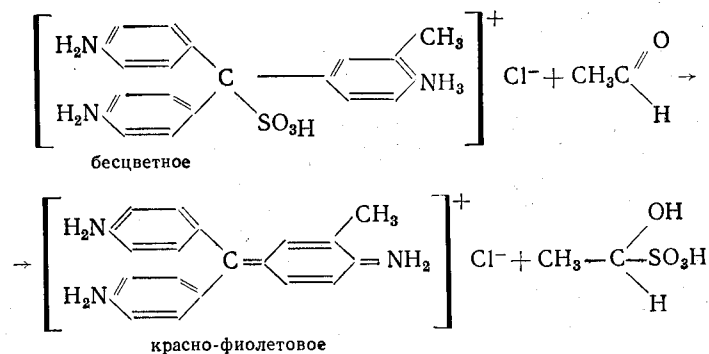
Металлическим спиртомером измеряют крепость спирта в пределах от 33 до 99,9 об. %. Выполнение определения. В чистый сухой цилиндр наливают анализируемый водно-спиртовой раствор. Спиртомер и гирьки обтирают мягкой чистой тряпочкой, смоченной спиртом, а затем осторожно вытирают сухой тряпочкой. Спиртомер берут за верхний конец стержня и осторожно погружают его в раствор и затем выпускают из рук так, чтобы он свободно погружался под действием своего веса и не касался стенок цилиндра. Если на поверхности спиртомера или около подвешенной на нем гирьки образуются пузырьки, то взяв спиртомер за верхний конец стержня, слегка встряхивают его так, чтобы при этом подвешенная гирька двигалась вверх и вниз по стержню спиртомера. При этом пузырьки отделяются и поднимаются вверх. Если при погружении спиртомера нижняя нулевая метка шкалы окажется выше уровня жидкости, то спиртомер вынимают и подвешивают другую гирьку. Если при этом уровень жидкости окажется выше верхней метки шкалы, то гирьку надо заменить более легкой. Выдерживают 3—4 мин для того, чтобы спиртомер принял температуру жидкости, и определяют показания спиртомера. Отсчет производят по нижнему краю мениска.

Перед снятием показания спиртомера измеряют температуру жидкости. Показания спиртомера снимают следующим образом: если он погружен без гирьки, то к отсчету по шкале прибавляют число 100

(указанное на стержне спиртомер под нижним нулевым делением), а если спиртомер погружен с гирькой, то к отсчету по шкале надо прибавить число, указанное на подвешенной к нему гирьке. Например спиртомер погружен без гирьки до уровня *mn* (см. рис. 102). Показание спиртомера будет 109,6. К 9,6 — числу делений в точке погружения — следует прибавить 100, а при погружении спиртомера без гирьки до уровня *op* показание его будет 105,8, до уровня *ps* — 100,4 и т. д. Но если спиртомер погружен до уровня *mn* с гирькой, обозначенной числом 60, то его показание будет 69,6. При погружении с той же гирькой до уровня *op* — 65,8.

Чтобы по показаниям металлического спиртомера определить плотность спирта, пользуются специальными спиртовыми таблицами, утвержденными Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР. По значению плотности при 20° анализируемого спирта, пользуясь такими таблицами, можно определить: 1) содержание спирта при 20° (в объемных и весовых процентах; 2) объем безводного спирта при 20°.

Определение содержания альдегидов в этаноле. Согласно ГОСТ 5262—67 содержание альдегидов в этаноле количественно выражают в пересчете на уксусный альдегид. Содержание уксусного альдегида определяют колориметрическим методом. Метод основан на образовании красно-фиолетового окрашивания раствора фуксинсернистой кислоты в присутствии альдегидов



Интенсивность окраски раствора пропорциональна содержанию альдегида. Анализ можно выполнить по методу стандартных серий или на фотоэлектроколориметре.

Р е а к т и в ы:

- 1) спирт этиловый, безальдегидный и бессивушный, 50%-ный раствор;
- 2) уксусный альдегид, пл. 0,7830;
- 3) основной раствор уксусного альдегида;
- 4) фуксин основной или парафуксин;
- 5) гидросульфит натрия, 10%-ный раствор;
- 6) серная кислота, х. ч. (пл. 1,84).

Для колориметрического определения альдегидов необходимо предварительно построить калибровочную кривую. Стандартные

растворы уксусного альдегида для калибровочной кривой готовят на основе исходного 50%-ного водно-спиртового раствора, содержащего в 1 л 1000 мг уксусного альдегида.

Необходимое количество воды (x) для приготовления водно-спиртового раствора этанола заданной крепости рассчитывают по формуле

$$x = 100 \left(\frac{c}{c_1} \rho_1 - \rho \right), \quad (V, 2)$$

где c — крепость исходного спирта, об. %; c_1 — заданная крепость водно-спиртового раствора, об. %; ρ — плотность спирта при крепости c ; ρ_1 — плотность спирта при крепости c_1 .

Значение x показывает количество воды, необходимое для смешения со 100 объемами исходного спирта, чтобы приготовить раствор заданной крепости.

Пример. Приготовить 50%-ный (по объему) спирт, плотность которого $\rho_1 = 0,9300$, если исходный спирт имеет $\rho = 0,8054$ и $c = 96,5$ об. %.

Решение. Расчет выполняем по формуле

$$x = 100 \left(\frac{96,5}{50} 0,9300 - 0,8054 \right) = 98,95 \text{ мл.}$$

Таким образом, для приготовления 50%-ного раствора спирта надо смешать 100 мл спирта, имеющего крепость 96,5%, с 98,95 мл дистиллированной воды.

В приготовленном 50%-ном спирте растворяют уксусный альдегид в количестве, необходимом для получения раствора, содержащего в 1 л 1000 мг альдегида. Уксусный альдегид выпускается в запаиваемых ампулах по 100—150 г. Чтобы взять навеску из товарных ампул, в лабораториях альдегид расфасовывают в ампулы меньшей емкости. Сухую, взвешенную с точностью до 0,0002 г ампулу наполняют охлажденным уксусным альдегидом, запаивают, вытирают насухо и выдерживают при комнатной температуре 30—40 мин, после чего взвешивают и по разности определяют навеску альдегида. Исходя из навески рассчитывают объем спирта.

Пример. Определить объем 50%-ного спирта для получения раствора, содержащего в 1 л 1000 мг альдегида. Навеска альдегида $g = 0,7888$ г, а плотность $\rho = 0,7830$.

Решение. Данная навеска должна содержаться в объеме v_1 , который равен сумме объемов спирта v_1 и альдегида v_2 :

$$v = \frac{g \cdot 1000}{1} = \frac{0,7888 \cdot 1000}{1} = 788,8 \text{ мл,}$$

$$v_2 = \frac{g}{\rho} = \frac{0,7888}{0,7830} = 1,007 \text{ мл,}$$

$$v_1 = 788,8 - 1,007 = 787,8 \text{ мл.}$$

Рассчитанный объем 50%-ного спирта отмеряют при 20° мерными колбами, калиброванными на слив, и помещают в сухую склянку с притертой пробкой. В склянку опускают ампулу с навеской уксусного альдегида, плотно закрывают пробкой и, встряхиванием разбив ампулу, хорошо перемешивают раствор. Разбитое стекло во избежание потерь альдегида не отфильтровывают.

Все работы с уксусным альдегидом производят в вытяжном шкафу. Из раствора, содержащего 1000 мг уксусного альдегида в 1 л, готовят стандартные растворы с содержанием 25, 15, 7, 5, 3, 2 и 1 мг уксусного альдегида в 1 л 50%-ного раствора спирта. Для этого чистые и сухие предварительно промытые 50%-ным спиртом мерные колбы на 100 мл с притертыми пробками заполняют на $\frac{3}{4}$ объема 50%-ным спиртом и выдерживают на водяной бане при 20° в течение 25 мин. После этого в колбы градуированными микропипетками вносят 2,5; 1,5; 0,7; 0,5; 0,3; 0,2 и 0,1 мл исходного раствора уксусного альдегида, предварительно выдержанного при 20°. Содержимое колб доводят до метки 50%-ным спиртом, перемешивают и выдерживают при 20° в течение 20 мин. В приготовленные стандартные растворы перед колориметрированием необходимо внести раствор фуксинсернистой кислоты.

Для приготовления фуксинсернистой кислоты навеску 1 г чистого основного фуксина или парафуксина растворяют в 700 мл нагретой до 80° дистиллированной воды, сливают в мерную колбу емкостью 1 л, охлаждают до 20°, доводят объем раствора до метки и перемешивают. Затем 150 мл приготовленного раствора фуксина помещают в склянку с притертой пробкой емкостью 1,5—2,0 л, добавляют 100 мл 10%-ного свежеприготовленного раствора NaHSO_3 , смесь тщательно взбалтывают, добавляют 1000 мл дистиллированной воды и 15 мл серной кислоты (пл. 1,84). Раствор перемешивают и выдерживают не менее 24 ч до обесцвечивания. Бесцветный реактив имеет запах двуокиси серы и при смешивании с 50%-ным безальдегидным спиртом в соотношении 2 : 10 не должен давать окраски. Реактив хранят в склянке с притертой пробкой в прохладном месте.

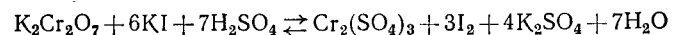
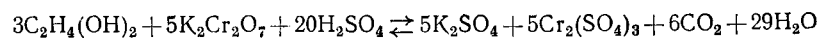
Построение калибровочной кривой. В пробирки с притертыми пробками наливают по 10 мл стандартных растворов альдегида, в каждую пробирку вносят 2 мл фуксинсернистой кислоты, закрывают их пробками, перемешивают и выдерживают при 20° в течение 20 мин. Затем содержимое пробирок последовательно переводят в правую кювету фотоэлектроколориметра длиной 20 мм и измеряют оптическую плотность каждого раствора при зеленом светофильтре. Левую кювету заполняют 10 мл 50%-ного безальдегидного и бесцветного спирта и вносят 2 мл фуксинсернистой кислоты.

По полученным данным строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию альдегида (мг/л), а на оси ординат — оптические плотности.

Выполнение определения. Анализируемый спирт разбавляют дистиллированной водой до крепости 50 об. %. Количество воды для разбавления рассчитывают по формуле (V, 2). В пробирку с притертой пробкой пипеткой наливают 10 мл разбавленного анализируемого спирта, добавляют 2 мл фуксинсернистой кислоты и приготовленный раствор колориметрируют точно так же как при построении калибровочной кривой. По найденному значению оптической плотности по калибровочному графику находят значение концентрации альдегида. Так как для колориметрирования берут 50%-ный спирт, то для пересчета на 100%-ный полученный результат умножают на 2.

Определение этиленгликоля. Молекулярный вес 62. Этиленгликоль легко смешивается с водой, этанолом и ацетоном. Не смешивается с углеводородами, в частности с бензином. Температура кипения этиленгликоля 197°, а плотность 1,114 г/см³. Температура замерзания —11,5°. Смеси этиленгликоля с водой замерзают при более низкой температуре. Самую низкую температуру замерзания (—75°) имеет смесь, содержащая 33% воды. Эти свойства этиленгликоля широко используют для приготовления низкотемпературных жидкостей. Поэтому важно определять содержание этиленгликоля не только в товарном продукте, но и в водно-гликолевых смесях.

Выполнение определения содержания этиленгликоля. Метод основан на окислении этиленгликоля раствором бихромата калия в серной кислоте и определении избыточного количества бихромата калия:



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

Р е а к т и в ы:

- 1) бихромат калия, 0,1 н. раствор;
- 2) серная кислота (пл. 1,23 г/см³) и 20%-ный раствор;
- 3) иодистый калий, 10%-ный раствор;
- 4) тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор;
- 5) крахмал, 1%-ный раствор.

В мерную колбу емкостью 250 мл вносят 2 г этиленгликоля, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и приливают 50 мл дистиллированной воды. После растворения этиленгликоля доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Берут пипеткой 25 мл приготовленного раствора, помещают его в коническую колбу, прибавляют 50 мл серной кислоты (пл. 1,23 г/см³) и 25 мл раствора бихромата калия. Раствор бихромата калия готовят растворением 6 г бихромата калия в мерной колбе емкостью 1 л. Бихромат калия растворяют в 100 мл воды, добавляют 150 мл серной кислоты (пл. 1,84 г/см³) и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

К конической колбе с анализируемым раствором присоединяют обратный холодильник и кипятят раствор на водяной бане в течение 2 ч. Колбу вынимают из бани, охлаждают и количественно переводят содержимое в мерную колбу емкостью 500 мл. Доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем 50 мл полученного раствора переводят в колбу емкостью 250—300 мл, добавляют 20 мл 20%-ного раствора серной кислоты и 20 мл 10%-ного раствора иодистого калия. Колбу плотно закрывают пробкой и оставляют на 3 мин. К содержимому колбы приливают 100 мл воды и оттитровывают выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Перед концом титрования добавляют 2—3 мл 1%-ного раствора крахмала. Параллельно проводят контрольный опыт со всеми реактивами без

раствора этиленгликоля. Содержание этиленгликоля (вес. %) x рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2) K 0,00625 \cdot 250 \cdot 500 \cdot 100}{g \cdot 25 \cdot 50},$$

где v_1 — объем тиосульфата натрия, израсходованный на контрольное титрование, мл; v_2 — объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование пробы; 0,00625 — количество этиленгликоля, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору тиосульфата натрия; g — навеска этиленгликоля, г.

Выполнение определения содержания этиленгликоля в водно-гликолевых смесях. Метод основан на различии показателей преломления этиленгликоля (1,4329) и воды (1,3331). По мере разбавления этиленгликоля водой показатель преломления смеси уменьшается. Следовательно, по показателю преломления можно установить состав водно-гликолевых смесей.

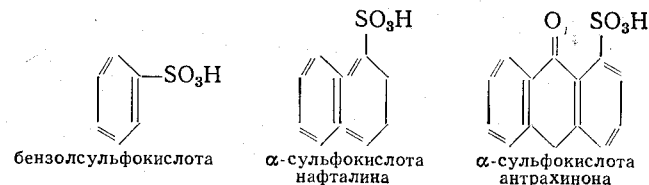
Для определения содержания этиленгликоля заполняют кювету рефрактометра анализируемой смесью и определяют показатель преломления n . По полученному значению показателя преломления водно-гликолевой смеси по табл. 17 находят содержание этиленгликоля в смеси, выраженное в весовых процентах.

Таблица 17

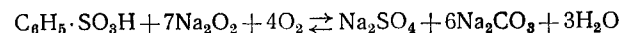
Показатели преломления смесей этиленгликоля с водой

n	Этиленгли- коль, вес. %	n	Этиленгли- коль, вес. %	n	Этиленгли- коль, вес. %
1,3331	0	1,3683	35	1,4045	70
1,3380	5	1,3736	40	1,4095	75
1,3430	10	1,3789	45	1,4143	80
1,3481	15	1,3842	50	1,4239	90
1,3530	20	1,3893	55	1,4289	95
1,3579	25	1,3943	60	1,4289	95
1,3631	30	1,3993	65	1,4329	100

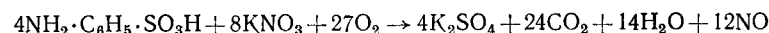
Определение сульфогруппы. Ароматические сульфокислоты бензола, нафталина и антрахинона широко применяются как сырье в анилинокраочной промышленности, производстве лекарственных препаратов, душистых веществ, пластмасс и др. Сульфокислоты имеют общую формулу $R - SO_3H$, где R — ароматический радикал бензола, нафталина или антрахинона:



Сульфогруппу обычно определяют методами, основанными на окислении органического соединения в условиях, при которых группа SO_3H окисляется до иона SO_4^{2-} . В качестве окислителей применяют азотную кислоту, нитрат калия, перекись натрия, перманганат калия: окисление перекисью натрия протекает по уравнению реакции

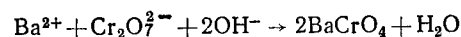
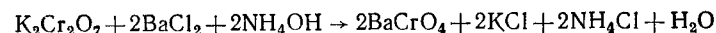
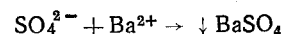


окисление нитратом калия —



Так как технические сульфокислоты содержат в качестве примеси серную кислоту или сульфаты, то количество сульфогрупп определяют по разности содержания ионов SO_4^{2-} в анализируемой пробе после и до окисления. Поэтому при анализе сульфокислот вначале определяют содержание в них серной кислоты. Свободную серную кислоту в сульфокислотах определяют весовым или объемным методами. Весовой метод основан на осаждении серной кислоты в виде сульфата бария в присутствии хлористого аммония, который улучшает растворимость в воде бариевых солей сульфокислот и способствует количественному осаждению сульфата бария.

Объемный метод основан на осаждении серной кислоты титрованным раствором хлористого бария. Избыток хлористого бария оттитровывают раствором бихромата калия в аммиачно-щелочной среде. Реакции протекают по уравнениям



Осадок хромата бария практически нерастворим в аммиачной среде. Конец титрования определяют по индикатору *n*-аминодиметиланилину или бензидину.

Р е а к т и в ы:

- 1) хлорид аммония;
- 2) хлорид бария, 10%-ный раствор.

Выполнение определения весовым методом. Навеску сульфокислоты 2—10 г (в зависимости от предполагаемого содержания серной кислоты или сульфатов), взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в 700 мл дистиллированной воды и добавляют 10 г хлористого аммония. Раствор нагревают до кипения и приливают 10 мл горячего 10%-ного раствора хлористого бария. Выпавший осадок сульфата бария отфильтровывают и высушивают до постоянной массы. По сульфату бария рассчитывают содержание иона SO_4^{2-} .

Выполнение определения объемным методом.

Р е а к т и в ы:

- 1) аммиак, 20%-ный раствор;
- 2) хлорид бария, 0,1 н. раствор;
- 3) бихромат калия, 0,1 н. раствор;
- 4) индикатор *n*-аминодиметиланилин.

Навеску сульфокислоты 4—5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в 20 мл 20%-ного раствора аммиака. Раствор количественно переводят в мерную колбу емкостью 200 мл, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают 20 мл полученного раствора в колбу емкостью 200 мл, добавляют 20 мл дистиллированной воды, 20 мл 0,1 н. раствора хлорида бария. Избыток хлорида бария оттитровывают 0,1 н. раствором бихромата калия. Конец титрования определяют следующим образом. На беззольный фильтр наносят стеклянной палочкой 2—3 капли титруемого раствора. На границе раздела метки и сухой части фильтра проводят черту при помощи стеклянной палочки раствором индикатора *n*-аминодиметиланилина. Титрование продолжают до появления розового окрашивания пробы на фильтровальной бумаге.

Раствор индикатора готовят, растворяя 2 г солянокислого *n*-аминодиметиланилина в 20 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты. Если раствор получается окрашенным, к нему добавляют цинковой пыли до обесцвечивания.

Параллельно определяют соотношение объемов растворов бихромата калия и хлорида бария. Для этого в колбу емкостью 200 мл наливают 40 мл воды, 2 мл 20%-ного раствора аммиака, 20 мл 0,1 н. раствора хлорида бария и титруют 0,1 н. раствором бихромата калия (контрольный опыт). Содержание серной кислоты x_1 в пересчете на группу SO_3H вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{(v_1 - v_2) 0,00405 \cdot 200 \cdot 100}{20g},$$

где v_1 — объем 0,1 н. раствора бихромата калия, израсходованный на титрование контрольной пробы; v_2 — объем 0,1 н. раствора бихромата калия, израсходованный на титрование пробы, мл; 0,00405 — количество серной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора бихромата калия, г; g — навеска сульфокислоты, г.

Определение сульфокислот методом окисления. В серебряной чашке сплавляют смесь, состоящую из 8 г КОН, 1 г KNO_3 и нескольких капель дистиллированной воды. Чашку вставляют в отверстие, сделанное в листе асбеста, и нагревают газовой горелкой. При этом следует принять меры предосторожности во избежание попадания горячей щелочи на руки и лицо (обязательно надеть очки!).

По окончании сплавления массу охлаждают, вносят мелко измельченное испытуемое вещество в количестве 0,2—0,5 г, взятое с точностью до 0,0002 г, и снова нагревают до плавления. После этого содержимое чашки перемешивают серебряным или никелевым шпателем. Постепенно усиливают нагрев, пока черная от выделившегося угля реак-

ционная масса не делается совершенно белой. Если масса не белеет, то добавляют порциями еще небольшое количество растертого в порошок KNO_3 . Охлажденный плав растворяют в 40 мл горячей дистиллированной воды. Раствор выливают в стакан, споласкивают несколько раз чашку водой, промывную жидкость присоединяют к раствору, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции по конго красному. В случае появления взвеси AgCl , образующейся от растворения серебра чашки при сплавлении и прибавлении соляной кислоты, ее отфильтровывают.

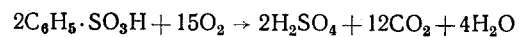
В приготовленном растворе общее содержание сульфогруппы x_2 определяют объемным или весовым методом.

Содержание сульфокислоты в весовых процентах вычисляют по формуле

$$x = x_2 - x_1,$$

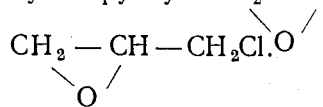
где x_1 — содержание серной кислоты в анализируемой пробе в пересчете на сульфогруппу, %; x_2 — содержание сульфогруппы после окисления пробы, %.

Определение сульфокислот методом сжигения (микрометод). Метод заключается в сжигении навески анализируемого вещества, завернутого в фильтровальную бумагу, в колбе, наполненной кислородом, с последующим объемным определением ионов SO_4^{2-}

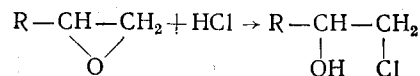


Сжигение производят в конической колбе из жаростойкого стекла емкостью 250—300 мл с шлифованной пробкой (см. рис. 100).

Определение содержания эпоксигрупп в эпоксидных смолах. Эпоксидные смолы образуются при взаимодействии многоатомных фенолов (резорцина, дифенилолпропана) с веществами, содержащими эпоксидную группу $\text{CH}_2 - \text{CH} -$, например, эпихлоргидрина глицерина



Качество эпоксидных смол определяется в основном по содержанию эпоксигрупп. Количественное определение эпоксигрупп в смолах основано на реакции эпоксигрупп с соляной кислотой в среде диоксана или ацетона:



Реактивы:

- 1) ацетон, х. ч.;
- 2) соляная кислота (пл. 1,19); рабочий раствор соляной кислоты готовят растворением 5 мл концентрированной кислоты (пл. 1,19) в 195 мл ацетона;
- 3) едкий натр, 0,1 н. раствор;
- 4) фенолфталеин, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Выполнение определения. В колбу с притертой пробкой помещают навеску смолы 0,2—0,3 г, взятую с точностью до 0,0002 г, наливают 20 мл ацетона и выдерживают при 30° до полного растворения смолы. Колбу охлаждают и добавляют 10 мл раствора соляной кислоты в ацетоне. Плотнo закрывают пробкой и выдерживают при комнатной температуре 30 мин. Затем избыток соляной кислоты оттитровывают 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора фенолфталеина (3—4 капли) до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 30 сек. Параллельно проводят контрольный опыт с теми же реактивами, но только без навески смолы.

Процентное содержание эпоксидных групп x вычисляют по формуле

$$x = \frac{(v_2 - v_1) K 0,0043 \cdot 100}{g},$$

где v_2 — количество 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованное на титрование контрольного опыта, мл; v_1 — количество 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованное на титрование пробы, мл; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору едкого натра; 0,0043 — содержание эпоксигрупп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора едкого натра, г.

§ 29. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО, ИОДНОГО, БРОМНОГО, ЭФИРНОГО ЧИСЕЛ И ЧИСЛА ОМЫЛЕНИЯ

Кислотное число. Для количественной характеристики смеси кислот, имеющих незначительную разницу в физических и химических свойствах, а также в тех случаях, когда неизвестен точный молекулярный вес определяемой кислоты, применяют условный химический показатель — кислотное число (к. ч.). Этот показатель иногда называют числом нейтрализации или коэффициентом нейтральности.

Кислотным числом называют количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Кислотное число обычно определяют для жиров, масел, смол и других веществ и оно служит характеристикой качества готовой продукции.

Реактивы:

- 1) спирт этиловый, 95%-ный раствор;
- 2) эфир серный;
- 3) едкое кали, 0,1 н. спиртовой раствор;
- 4) фенолфталеин.

Выполнение определения. Навеску масла, жира, воска около 5 г или смолы около 1 г, взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в 50 мл смеси 95%-ного спирта и эфира в соотношении объемов 1 : 1. Спирт предварительно нейтрализуют по фенолфталеину 0,1 н. раствором едкого кали. Если вещество на холоде не растворяется, то его нагревают в колбе, снабженной обратным холодильником на водяной бане до полного растворения. К полученному раствору добав-

ляют 1 мл раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. спиртовым раствором едкого кали до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 сек.

Для веществ с небольшим кислотным числом (до 1) титрование производят из микробюретки. Кислотное число вычисляют по формуле

$$\text{к. ч.} = \frac{v \cdot 5,61}{g},$$

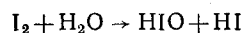
где v — объем 0,1 н. раствора едкого кали, израсходованный на титрование пробы, мл; g — навеска исследуемого продукта, г.

При определении кислотного числа темных смол конечная точка титрования часто настолько маскируется, что точное определение ее затрудняется. Для устранения мешающего действия окрашенных продуктов к 100 мл полученного раствора исследуемой смолы добавляют 25 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 10 г сухого хлорида натрия. При этом раствор разделяется на два слоя. Верхний слой, состоящий из органического растворителя и растворенного в нем окрашенного вещества, которые маскируют конечную точку титрования, и нижнего водного слоя. Изменение цвета индикатора происходит в водном слое и поэтому конечная точка титрования получается вполне отчетливо.

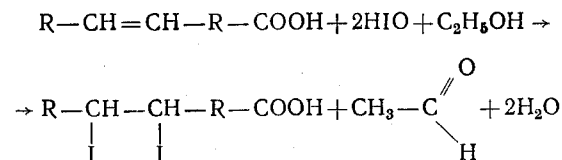
Иодное число. Иодное число характеризует содержание ненасыщенных соединений в жирах и смолах и является одним из важнейших показателей их качества.

Иодное число показывает, сколько граммов галоида в пересчете на иод может присоединиться к 100 г данного вещества. Определение иодного числа основано на том, что ненасыщенные алифатические соединения легко присоединяют по месту разрыва двойной связи молекулу галоида. При этом хлор и бром частично вступают в реакцию замещения. Иод же вступает в реакцию присоединения очень медленно. Поэтому для определения степени ненасыщенности жиров применяют смесь галоидов: хлор — иод, бром — иод или иодноватистую кислоту.

Выполнение определения. Спиртовой раствор иода образует с водой иодноватистую кислоту:



Иодноватистая кислота вступает в реакцию с непредельными кислотами быстрее, чем свободный иод:



Спиртовой раствор иода прибавляют в избытке, который затем оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Р е а к т и в ы:

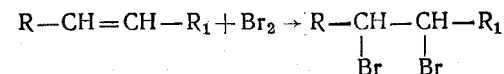
- 1) спирто-эфирная смесь (1 : 1 по объему);
- 2) иод, 0,2 н. раствор в спирте;
- 3) тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор;
- 4) индикатор крахмал.

Навеску масла или жира около 0,1—0,2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в сухую коническую колбу емкостью 500 мл с притертой стеклянной пробкой или хорошо подогнанной резиновой. В колбу вносят 10 мл спирто-эфирной смеси и слегка перемешивают до полного растворения вещества. После растворения жира (масла) добавляют 20 мл 0,2 н. спиртового раствора иода, перемешивают и быстро вливают 250 мл дистиллированной воды, колбу плотно закрывают пробкой и, придерживая ее рукой, энергично встряхивают, и сразу же титруют избыточный иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Первые 10—15 мл раствора тиосульфата натрия титруют быстро, а затем с обычной для тиосульфата скоростью. Под конец титрования прибавляют 2—3 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют при энергичном встряхивании до полного исчезновения синей окраски. Параллельно ставят контрольный опыт с теми же реактивами и в тех же условиях, что и основной опыт, но без анализируемого вещества. Затем вычисляют иодное число.

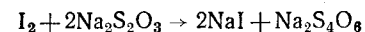
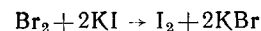
Пример. Навеска жира 0,1000 г. На титрование контрольной пробы израсходовано 49,8 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, на титрование навески — 39,8 мл. Коэффициент поправки к 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равен 1. Вычислить иодное число

$$\text{и. ч.} = \frac{(49,8 - 39,8) \cdot 0,01269 \cdot 100}{0,1} = 126,9 \text{ г.}$$

Бромное число. Для определения двойных связей в непредельных соединениях используют реакцию присоединения брома:



К испытуемому веществу приливают определенное количество раствора брома и по окончании реакции определяют остаток брома иодометрическим титрованием по реакции



По количеству брома, затраченному на бромирование, вычисляют содержание непредельного соединения (см. стр. 254). Для смеси нескольких непредельных соединений или смеси неизвестного состава и молекулярного веса результаты выражают в виде условной величины — бромного числа.

Бромное число — это количество граммов брома, которое присоединяется к 100 г вещества. Так как чистый бром легколетучий и частично вступает в реакцию замещения, то для бромирования применяют бромид-броматный раствор ($5 \text{ KBr} + \text{KBrO}_3$) или раствор брома в метиловом спирте, насыщенном бромистым натрием. В этом растворе бром

находится в виде молекулярного соединения с бромистым натрием ($\text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$) и поэтому не вызывает никаких побочных реакций замещения или окисления, наблюдающихся для растворов свободного брома.

Метод бромирования пригоден для определения двойных связей в спиртах, альдегидах, кетонах, простых и сложных эфирах и кислотах. Присутствие фенолов мешает определению.

Р е а к т и в ы:

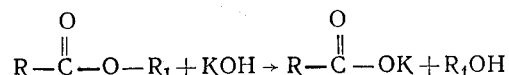
- 1) бром, 0,1 н. раствор;
- 2) тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор;
- 3) иодистый калий, 10%-ный раствор (свежеприготовленный);
- 4) крахмал.

Выполнение определения. Навеску исследуемого вещества около 0,1—0,2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу с притертой пробкой, приливают пипеткой) 25 мл 0,1 н. раствора брома, плотно закрывают пробкой и оставляют в темном месте на 30 мин. Затем добавляют 10 мл 10%-ного раствора иодистого калия, перемешивают и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Перед концом титрования добавляют раствор крахмала и титруют до исчезновения синей окраски раствора. Параллельно ставят контрольный опыт. Бромное число (б. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{б. ч.} = \frac{(v_1 - v_2) K 0,008 \cdot 100}{g},$$

где v_1 — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование контрольного опыта, мл; v_2 — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование основного опыта, мл; 0,008 — количество брома, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору тиосульфата натрия; g — навеска исследуемого вещества, г.

Число омыления и эфирное число. Количественное определение сложных эфиров основано на реакции гидролитического расщепления (омыления). В результате омыления образуется спирт и соль кислоты



По количеству щелочи, израсходованному на омыление, рассчитывают количество сложного эфира. Для наиболее часто используемых в основном органическом синтезе сложных эфиров наряду с количественным определением содержания эфира определяют различные константы: кислотное число, эфирное число, число омыления, бромное число и другие показатели.

Число омыления (ч. о.) соответствует количеству миллиграммов едкого кали, необходимому для нейтрализации свободных кислот и омыления эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Реакция омыления протекает в присутствии щелочи. Скорость омыления зависит от концентрации ионов OH^- в растворе и от температуры. Наиболее часто омыление проводят при температуре кипящей водяной бани. Кроме того, скорость омыления эфиров зависит от природы эфира. В одних случаях реакция омыления протекает быстро, даже при обычной температуре, в других продолжается несколько часов. Сложные эфиры, растворимые в воде, сравнительно легко омыляются даже водным раствором щелочи, плохо растворимые эфиры — в спиртовой среде. Для омыления пользуются преимущественно спиртовым раствором КОН. Спиртовые растворы щелочей при хранении меняют свой титр, поэтому поправочный коэффициент для них определяют в каждом отдельном случае при помощи контрольного титрования.

Р е а к т и в ы:

- 1) едкое кали, 0,5 н. спиртовой раствор;
- 2) соляная кислота, 0,5 н. раствор;
- 3) фенолфталеин.

Выполнение определения. Навеску вещества около 1—2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 200—250 мл, добавляют 25 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали. К колбе присоединяют обратный холодильник и погружают в водяную баню. Баню нагревают до кипения и выдерживают пробу в течение 1—1,5 ч, поддерживая легкое кипение смеси. Конец омыления определяют по образованию совершенно прозрачного и однородного раствора (отсутствие маслянистых капель). После прекращения нагревания к пробе прибавляют 1 мл раствора фенолфталеина и титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания.

Параллельно в тех же условиях нагревают 25 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали и титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты (контрольная проба). Разность между количеством кислоты, израсходованной на титрование контрольной и основной проб, соответствует количеству едкого кали, затраченному на омыление эфиров и нейтрализацию свободных кислот, содержащихся в пробе:

$$\text{ч. о.} = \frac{(v_1 - v_2) 28,05}{g},$$

где v_1 — количество 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; v_2 — количество 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование испытуемого вещества, мл; g — навеска, г; 28,05 — количество едкого кали, содержащееся в 1 мл точно 0,5 н. спиртового раствора едкого кали, мг.

Если в эфире требуется определить содержание свободной кислоты, то титрование ведут ступенчато: сначала оттитровывают свободную кислоту, а затем производят омыление и по количеству щелочи, израсходованной на омыление нейтрализованного эфира, рассчитывают содержание эфира в исследуемом веществе.

Эфирное число соответствует количеству миллиграммов едкого кали, необходимому для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г исследуемого вещества. Эфирное число определяют как разность между числом омыления и кислотным числом.

§ 30. АНАЛИЗ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Директивы XXIV съезда КПСС предусматривают грандиозный план ускоренного развития химической промышленности — химизации народного хозяйства как одной из основ создания материально-технической базы коммунизма. Особенно высокими темпами будет развиваться производство и переработка полимеров, которые найдут более широкое применение в машиностроении, электропромышленности, сельском хозяйстве, строительстве и медицине.

Ассортимент пластических масс, выпускаемых промышленностью, очень обширен. Пластические массы на основе органических высокомолекулярных соединений классифицируются по двум признакам: по химическому составу и сырью (мономеры, из которых они изготовлены).

По принятой в СССР классификации пластмассы подразделяют на следующие классы:

класс А — пластмассы на основе высокополимеров, получаемых цепной полимеризацией (полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид и др.);

класс Б — пластмассы, получаемые поликонденсацией и ступенчатой полимеризацией (эпоксидные смолы, фторопласты, аминопласты, полиамиды и др.);

класс В — пластмассы на основе химически модифицированных природных полимеров (эфиры целлюлозы).

Основным сырьем для производства полимеров являются мономеры, — вещества, молекулы которых способны за счет раскрытия двойных связей, циклов или взаимодействия функциональных групп соединяться между собой с образованием макромолекулы.

Современная техника полимеризации предъявляет большие требования к чистоте исходных мономеров. Наличие даже небольших количеств примесей отражается как на кинетике процессов полимеризации и сополимеризации, так и на структуре полимеров и сополимеров. Чистота мономеров приобретает особое значение, если полимер предназначен для применения в качестве диэлектрика. Для характеристики качества мономеров применяются химические, физические и физико-химические методы анализа.

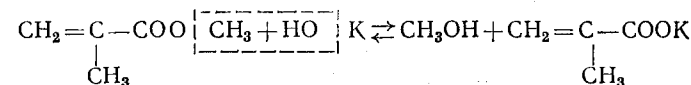
Методы количественного определения мономеров весьма разнообразны. Наиболее широкое применение нашли методы галогенирования с использованием брома в растворе ледяной уксусной кислоты, меркуриметрический метод, а также методы, основанные на определении показателя преломления, температуры замерзания и др. В последние годы широко используются для анализов мономеров полярографический метод и метод газовой хроматографии, позволяющий определить не только концентрацию мономеров, но и содержание

микропримесей. Мономеры анализируют на содержание основного вещества, ингибитора, активатора и примесей.

Определение метилметакрилата. Метилловый эфир метакриловой кислоты представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, легко полимеризующуюся: молекулярный вес 100,11. Применяется в производстве органического стекла и ряда акриловых сополимеров.

Выпускаемый промышленностью мономер должен соответствовать следующим основным требованиям (ГОСТ 16505—70): содержание метилового эфира метакриловой кислоты — не менее 99,7%; содержание метакриловой кислоты — не более 0,2%; плотность $\rho_{25}^{25} = 0,936—0,840$; содержание стабилизатора гидрохинона 0,05—0,007%, дифенилпропана 0,00025—0,0016; наличие полимера не допускается. Определение содержания метилметакрилата в товарном продукте основано на его омылении или бромировании.

Выполнение определения содержания метилметакрилата методом омыления. Определение содержания метилметакрилата в товарном продукте основано на омылении эфира спиртовым раствором едкого кали



Р е а к т и в ы:

1) соляная кислота, 0,5 н. раствор;

2) едкое кали, 0,5 н. спиртовой раствор: 30 г едкого кали растворяют в 20 мл дистиллированной воды в склянке с резиновой пробкой и добавляют очищенный этиловый спирт до 1 л. Раствор выдерживают в темном месте в течение 24 ч. Затем прозрачную жидкость сливают с осадка в склянку с хорошо подогнанной резиновой пробкой;

3) индикатор — фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Титр спиртового раствора КОН устанавливают по 0,5 н. раствору соляной кислоты, приготовленной из фиксанола (стандартный раствор).

Пипеткой отбирают 25 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты в колбу емкостью 250—300 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 2—3 капли индикатора фенолфталеина и титруют приготовленным раствором едкого кали до слабо-розового окрашивания. Поправочный коэффициент K раствора щелочи рассчитывают по формуле

$$K = \frac{v_{\text{HCl}}}{v_{\text{KOH}}}$$

Навеску мономера около 1 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 250—300 мл, добавляют из бюретки 25 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2—2,5 ч. Конец холодильника соединяют с трубкой, наполненной натронной известью, для предохранения попадания в пробу через холодильник двуокиси углерода.

По окончании омыления холодильник промывают 25 мл нейтрализованного спирта, отсоединяют колбу и, пока содержимое ее находится в нагретом состоянии, добавляют 5—6 капель фенолфталеина и оттит-

ровывают избыток щелочи стандартным 0,5 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски индикатора.

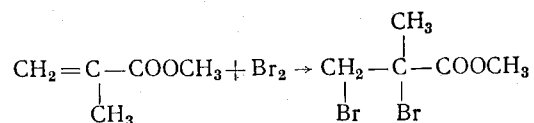
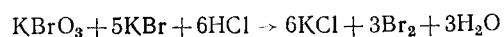
Параллельно ставят контрольный опыт, в котором реактивы берут в таком же количестве, как и при проведении анализа пробы, только без мономера.

Процентное содержание эфира в мономере x рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2) 0,0501 \cdot 100}{g},$$

где v_1 — объем 0,5 н. соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта, *мл*; v_2 — объем 0,5 н. соляной кислоты, израсходованный на титрование пробы, *мл*; g — навеска мономера, *г*; 0,0501 — количество метилметакрилата, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора едкого кали, *г*.

Выполнение определения содержания метилметакрилата методом бромирования. Метод основан на способности метилового эфира метакриловой кислоты присоединять бром по месту разрыва двойной связи. В качестве бромирующего агента применяют бромид-броматный раствор, который при подкислении выделяет бром:



Бромид-броматный раствор приливают в реакционную смесь в избытке. По разности между взятым количеством брома и избыточным определяют количество брома, израсходованное на бромирование метилметакрилата. Избыток брома определяют иодометрически.

Реактивы:

- 1) уксусная кислота, 50%-ный раствор: 2,8 г бромата калия и 12 г бромида калия растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л и доводят объем раствора водой до 1 л;
- 2) соляная кислота (пл. 1,19);
- 3) иодистый калий, х. ч.;
- 4) крахмал, 1%-ный водный раствор;
- 5) тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор;
- 6) бромид-бромат, 0,1 н. раствор.

Навеску мономера около 1 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу на 100 *мл* и разбавляют 50%-ной уксусной кислотой до 100 *мл*. Отбирают 25 *мл* раствора в колбу емкостью 200—250 *мл* с притертой стеклянной пробкой (или хорошо подогнанной резиновой), добавляют 10 *мл* 0,1 н. раствора бромид-бромата и 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. Колбу закрывают плотно пробкой и ставят в темное место на 30 *мин*. Затем добавляют 1,5 г иодистого калия, закрывают пробкой и взбалтывают 1—2 *мин*; добавляют 50 *мл* воды и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до соломенно-

желтого цвета. Перед концом титрования добавляют 1 *мл* 1%-ного раствора крахмала и оттитровывают остаток иода.

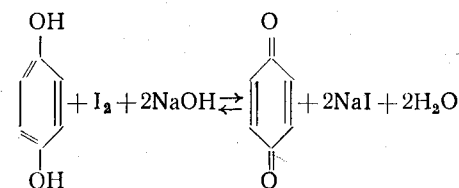
Параллельно ставят контрольный опыт с тем же количеством реактивов только без мономера; 1 *мл* точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,00501 г мономера. Процентное содержание эфира x в мономере рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2) K 0,00501 \cdot 100 \cdot 100}{25g},$$

где v_1 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольной пробы, *мл*; v_2 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование анализируемой пробы, *мл*; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору тиосульфата натрия; g — навеска мономера, *г*.

Определение гидрохинона (стабилизатора) в мономере. Гидрохинон — однородный, кристаллический порошок, белого или светло-коричневого цвета; молекулярный вес 110,11. Применяется в анилинокрашенной промышленности и как стабилизатор мономеров.

Содержание гидрохинона в мономере определяют иодометрическим методом. Иодометрический метод определения гидрохинона основан на окислении гидрохинона иодом в щелочной среде. При этом образуется хинон:



Не вступивший в реакцию иод (избыточный) оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Реактивы:

- 1) ацетатный буфер, pH 5,5;
- 2) иод, 0,1 н. водный раствор в иодиде калия;
- 3) тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор;
- 4) индикатор крахмал, 1%-ный раствор.

Выполнение определения. В колбу емкостью 200—250 *мл* с притертой стеклянной пробкой (или хорошо подогнанной резиновой) вносят 25 *мл* ацетатного буфера pH 5,5, 25 *мл* исследуемого мономера и 10 *мл* 0,1 н. раствора иода в иодиде калия.

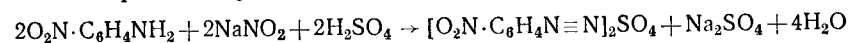
Колбу плотно закрывают пробкой, взбалтывают 2—3 *мин* и оставляют в темном месте на 10 *мин*. Параллельно ставят контрольный опыт с теми же реактивами и в тех же условиях, но вместо исследуемого мономера добавляют 25 *мл* очищенного мономера, не содержащего гидрохинона. По истечении 10 *мин* избыток иода оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Процентное содержание гидрохинона x в мономере вычисляют по формуле

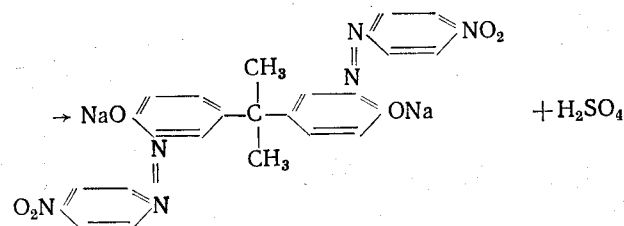
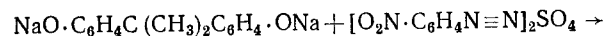
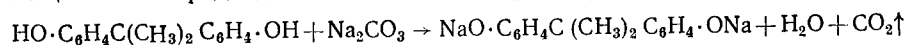
$$x = \frac{(v_1 - v_2) 0,00551 \cdot 100}{25\rho},$$

где v_1 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование пробы, мл; v_2 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; 0,00551 — количество гидрохинона, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; ρ — плотность мономера, г/см³.

Определение дифенилолпропана в метилметакрилате. Дифенилолпропан $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ вводится в мономер в качестве ингибитора в количестве до 0,001%. Колориметрический метод определения дифенилолпропана (ДФП) основан на реакции азосочетания ДФП с диазотированным *n*-нитроанилином. Диазотирование *n*-нитроанилина проводят раствором нитрита натрия в сернокислой среде:



Азосочетание ДФП с образовавшейся солью диазония проводят в слабощелочной среде (в растворе карбоната натрия), так как в сильнощелочной среде диазосоединения переходят в неактивную форму:



Реактивы:

- 1) нитрит натрия, 0,75%-ный раствор;
- 2) карбонат натрия, 15%-ный раствор;
- 3) едкий натр, 1%-ный раствор;
- 4) серная кислота, 20%- и 5%-ные растворы;
- 5) метилметакрилат нестабилизированный (без ДФП);
- 6) дифенилолпропан перекристаллизованный;
- 7) *n*-нитроанилин, 0,005 н. раствор: 0,60 г *n*-нитроанилина растворяют в 155 мл 5%-ной серной кислоты. Полученный раствор разбавляют водой до 900 мл, приливают 10 мл концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до 1 л;
- 8) соль диазония: 5 мл раствора *n*-нитроанилина смешивают с 5 мл раствора нитрита натрия. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Приготовление стандартных растворов. навеску 0,5 г ДФП, взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в метилметакрилате в мерной колбе на 100 мл и доводят объем раствора до

метки. Пипеткой берут 1 мл приготовленного раствора, переносят его в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объем раствора метилметакрилатом до метки. Полученный раствор содержит 0,1 мг/мл ДФП. Разбавлением метилметакрилатом этого раствора готовят серию стандартных растворов с известными концентрациями.

	Стандартные растворы					
	1	2	3	4	5	6
Раствор, содержащий 0,1 мг/мл ДФП, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,5
Метилметакрилат, мл	49,5	49,0	48,5	48,0	47,5	46,5
Концентрация стандартного раствора, мг/мл	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,007

В делительную воронку помещают 25 мл стандартного раствора, добавляют 5 мл 1%-ного раствора едкого натра, закрывают пробкой и сильно взбалтывают для извлечения ДФП. Содержимое воронки оставляют в покое и, когда нижний слой станет совершенно прозрачным, его осторожно сливают в мерную колбу емкостью 50 мл. Раствор нейтрализуют 20%-ной серной кислотой до pH 6—8 по универсальной индикаторной бумажке. После этого добавляют 2 мл соли диазония для окрашивания раствора, 2 мл раствора карбоната натрия, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аналогично готовят все стандартные растворы. Через 10 мин после приливания карбоната натрия измеряют оптические плотности стандартных растворов и строят калибровочную кривую в системе координат оптическая плотность — концентрация ДФП (мг/мл).

Измерение оптической плотности проводят на фотоэлектроколориметре при светофильтре № 3. Толщина слоя раствора в кюветах должна быть 10 мм.

Оптическую плотность исследуемых растворов измеряют по отношению к контрольному раствору. Контрольный раствор готовят точно так же, как стандартный, но метилметакрилат не должен содержать ДФП.

Выполнение определения. Пипеткой берут 25 мл исследуемого мономера, помещают его в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляют 5 мл 1%-ного раствора едкого натра, встряхивают 2—3 мин для извлечения ДФП. Содержимое воронки оставляют в покое, и когда нижний слой станет совершенно прозрачным, его осторожно сливают в мерную колбу емкостью 50 мл. Извлечение повторяют четыре раза, собирая экстракт в одну колбу, нейтрализуют 20%-ным раствором серной кислоты до pH 6—8 по индикаторной бумажке, добавляют 2 мл свежеприготовленного диазотированного *n*-нитроанилина и 2 мл 15%-ного раствора карбоната натрия, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают и через 10 мин после прибавления карбоната натрия производят измерения оптической плотности на фотоколориметре. Определение оптической

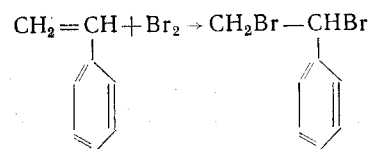
ской плотности ведут по отношению к контрольному раствору. Контрольный опыт проводят с пробой, содержащей 2 мл 15%-ного раствора карбоната натрия, 2 мл соли диазония и 46 мл воды. По калибровочной кривой, по полученному значению оптической плотности находят содержание ДФП.

Процентное содержание дифенилпропана x вычисляют по формуле

$$x = \frac{g \cdot 100}{v\rho \cdot 100},$$

где g — содержание ДФП, найденное по калибровочной кривой, мг; v — объем метилметакрилата, взятый для анализа, мл; ρ — плотность метилметакрилата, г/см³.

Определение стирола, дивинилбензола, хлорстирола в товарных мономерах. Метод основан на некомпенсационном потенциометрическом титровании мономера раствором брома в ледяной уксусной кислоте в водно-спиртовой среде. Бром присоединяется по месту двойной связи мономера по уравнению реакции



Р е а к т и в ы:

1) бром, х. ч., 0,1 н. раствор в ледяной уксусной кислоте (х. ч.); в колбу емкостью 250 мл с пришлифованной пробкой вливают 50 мл воды, 10 мл раствора KI и из микробюретки 10 мл раствора брома. Колбу с содержимым выдерживают в темном месте 10 мин и выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором Na₂S₂O₃, добавляют к концу титрования раствор крахмала. Поправочный коэффициент K 0,1 н. раствора брома вычисляют по формуле

$$K = \frac{vK_1}{10},$$

где v — объем 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃, израсходованный на титрование, мл; K_1 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃. Определение поправочного коэффициента брома проводят не реже одного раза в двое суток;

2) водно-спиртовая смесь 2 : 3 (по объему);

3) спирт этиловый (ректификат) или метиловый, х. ч.

Выполнение определения. В мерную колбу, содержащую 20 мл спирта, вносят 0,7—0,8 г мономера (стирол, хлорстирол или дивинилбензол), взвешенного с точностью до 0,0002 г. Колбу заполняют спиртом до метки и тщательно перемешивают. В стакан вносят 50 мл водно-спиртовой смеси и пипеткой 10 мл анализируемого раствора мономера. Стакан закрывают пробкой с четырьмя отверстиями, предназначенными для каломельного полуэлемента, платинового электрода, сливной трубки от бюретки и клапана Бунзена.

Титрование проводят раствором брома на установке для некомпенсационного потенциометрического титрования. В аналогичных усло-

виях титруют контрольную пробу, состоящую из 50 мл водно-спиртовой смеси и 10 мл спирта.

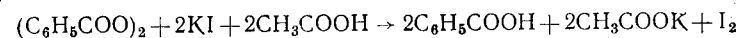
Процентное содержание мономера x вычисляют по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2) K m \cdot 100 \cdot 100}{g \cdot 10},$$

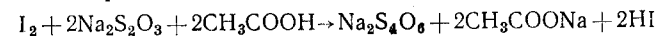
где v_1 и v_2 — объемы 0,1 н. раствора брома, израсходованные на титрование анализируемой и контрольной проб соответственно, мл; K — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора брома; m — количество стирола (0,0052), n -хлорстирола (0,0069), дивинилбензола (0,0065), соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора брома, г; g — навеска мономера, г.

Анализ инициаторов полимеризации. В качестве инициаторов полимеризации мономеров применяют перекисные соединения, такие как трет-бутилперэфиры, перекись бензоила и др. При нагревании перекиси разлагаются, и образующиеся радикалы становятся центрами роста полимерной цепи.

Определение активного кислорода в перекиси бензоила. Метод основан на взаимодействии активного кислорода перекиси бензоила с иодистым калием:



Выделяющийся в результате реакции иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия



Р е а к т и в ы

1) ацетон, х. ч.;

2) иодид калия, х. ч., насыщенный раствор;

3) тиосульфат натрия, ч. д. а., 0,1 н. раствор;

4) крахмал, 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Навеску перекиси бензоила около 0,2 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, растворяют в 10 мл ацетона и добавляют 3 мл насыщенного раствора иодида калия. Через 20—25 мин раствор разбавляют 15 мл воды и оттитровывают выделившийся иод 0,1 н. раствором Na₂S₂O₃. В аналогичных условиях титруют контрольную пробу.

Процентное содержание активного кислорода x вычисляют по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2) K 0,0008 \cdot 100}{g},$$

где v_1 и v_2 — объемы 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃, израсходованные на титрование анализируемой и контрольной проб соответственно, мл; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору Na₂S₂O₃; 0,0008 — количество кислорода, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃; g — навеска перекиси бензоила, г.

Анализ полимеров. Полимеры и сополимеры в зависимости от их природы и назначения, а также способа переработки в изделия испы-

тывают и анализируют по химическим, физическим, технологическим токсическим и другим показателям.

Важнейшими характеристиками полимеров являются молекулярный вес, остаточные мономеры, остаточный инициатор, фракционный состав, физико-механические показатели.

Определение молекулярного веса полимеров. Молекулярный вес полимеров является одной из основных его характеристик. Полимеры

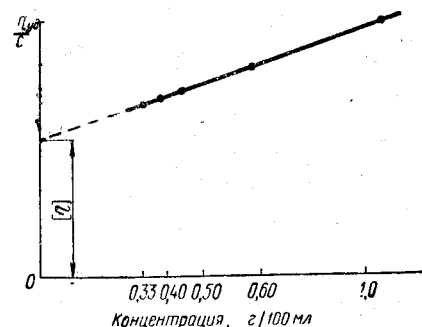


Рис. 103. Зависимость вязкости от концентрации раствора полиметилметакрилата в бензоле

неоднородны по молекулярному весу, поэтому определяют его средний молекулярный вес. Молекулярный вес определяют химическим, эбулиоскопическим, осмометрическим, вискозиметрическим и другими методами. Однако ни один из перечисленных методов нельзя считать универсальным. Для каждого полимера следует выбирать метод в зависимости от особенностей строения этого полимера, от предполагаемой величины молекулярного веса и т. д. В заводских и научно-исследовательских лабораториях для определения молекулярного веса чаще всего применяют вискозиметрический метод, как самый простой, более быстрый и достаточно точный.

В основе вискозиметрического метода определения молекулярного веса лежит уравнение Штаудингера

$$[\eta] = K M^{\alpha}, \quad (V,3)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, представляющая собой $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}$; K и α — константы для системы полимер — растворитель при данной температуре.

Для определения характеристической вязкости готовят растворы полимеров нескольких концентраций и определяют их вязкость. По полученным данным строят график зависимости $\frac{\eta_{уд}}{c}$ от c . На оси абсцисс откладывают концентрацию полимера c , выраженную в граммах на 100 мл раствора, на оси ординат — отношение удельной вязкости к концентрации $\frac{\eta_{уд}}{c}$. Полученную прямую экстраполируют на ось ординат. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат $\frac{\eta_{уд}}{c}$, соответствует характеристической вязкости (рис. 103). Определение характеристической вязкости данным методом довольно трудоемко и требует много времени, так как для этого необходимо измерить вязкость не менее пяти различных концентраций, после каждого измерения тщательно промыть и просушить вискозиметр.

Характеристическую вязкость можно также определить измерением относительной вязкости при одной концентрации (одноточечный метод) и рассчитать по формуле

$$[\eta] = \frac{\eta_{уд} + \gamma \ln \eta_{отн}}{(1 + \gamma) c}, \quad (V,4)$$

где γ — константа при данной температуре для системы полимер — растворитель, не зависящая от молекулярного веса.

Определение молекулярного веса полиметилметакрилата. При определении молекулярного веса полиметилметакрилата в бензольном растворе $K = 4,60 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,67$; $\gamma = 3,66$. При определении вязкости полимеров необходимо подобрать такую концентрацию, чтобы раствор из капилляра вискозиметра вытекал не очень быстро и не очень медленно. Эти данные устанавливают экспериментально. Для раствора полиметилметакрилата в бензоле установлена оптимальная концентрация 0,5 г полимера в 100 мл бензольного раствора.

Для данного определения используют вискозиметр Оствальда (см. рис. 71), который представляет собой U-образную трубку с впаянным в одно колено капилляром с внутренним диаметром 0,6—0,8 мм. Вискозиметр имеет две кольцевые метки: верхнюю и нижнюю, по которым наблюдают начало и конец истечения жидкости. Для измерения времени истечения применяют секундомер с ценой деления 1/10 сек.

Термостатом может служить любой большой стеклянный сосуд с термометром, мешалкой, приспособлением для нагревания и поддержания постоянной температуры с точностью $\pm 0,1^\circ$. Температуру в термостате контролируют при помощи ртутного термометра с ценой деления 0,1°.

Выполнение определения. Навеску полиметилметакрилата около 0,25 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу на 50 мл, добавляют 20—25 мл чистого бензола (для криоскопии) и оставляют до полного растворения образца. После растворения полимера объем колбы доводят бензолом до метки и тщательно перемешивают. Затем производят измерение времени истечения растворителя и раствора при определенной температуре. Температуру опыта подбирают такую, для которой установлены константы K , α и γ . Для раствора полиметилметакрилата в бензоле константы K , α и γ установлены при температуре 25°.

Температуру в термостате устанавливают 25° и укрепляют в нем вертикально вискозиметр так, чтобы верхняя метка находилась под водой. Затем в трубку 2 (см. рис. 71) наливают пипеткой 10 мл бензола и выдерживают его в течение 15 мин, чтобы он принял температуру термостата. После этого при помощи резиновой груши засасывают бензол в колено 1 так, чтобы мениск бензола был выше верхней метки, и дают ему свободно вытекать под действием собственной массы. В момент прохождения бензола через верхнюю метку секундомер включают, а в момент прохождения бензола через нижнюю метку выключают.

Отмечают время τ_1 истечения бензола в секундах от верхней до нижней метки.

Измерения повторяют не менее пяти раз. Расхождения между двумя определениями не должно превышать 0,2 сек. Для расчета берут среднее значение пяти измерений. После измерения времени истечения бензола вискозиметр вынимают из термостата, выливают бензол и сушат его. Затем вискозиметр охлаждают до комнатной температуры, закрепляют его вертикально в термостат, в котором установлена температура 25°, заливают 10 мл приготовленного раствора и измеряют время истечения (τ_2) по описанному методу.

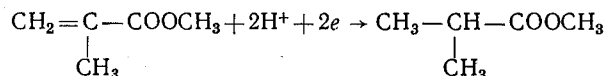
Обработка результатов. Из полученных данных времени истечения бензола (τ_1) и раствора (τ_2) вычисляют относительную и удельную вязкости:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau_2}{\tau_1}; \quad \eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Полученные данные подставляют в формулу (V,4) и вычисляют характеристическую вязкость, а затем молекулярный вес по формуле (V,3).

Определение остаточного мономера в полиметилметакрилате. Остаточный мономер в полиметилметакрилате можно определить полярографическим или методом бромирования.

Выполнение определения полярографическим методом. Метод основан на способности метилметакрилата восстанавливаться на ртутно-капельном электроде. Восстановление происходит при значении потенциала полуволны —1,91 в на фоне насыщенного раствора иодида тетраметиламмония в 92%-ном водном растворе метилового спирта по уравнению



Реактивы:

1) иодид тетраметиламмония, насыщенный раствор в 92%-ном водном растворе метилового спирта (фон);

2) метиловый спирт, очищенный и перегнанный: к 1200 мл метилового спирта добавляют 2 г азотнокислого серебра, растворенного в 5 мл воды и 5 г едкого кали. Содержимое перемешивают и оставляют на 24 ч, затем фильтруют. Из фильтрата отгоняют метиловый спирт. Собирают фракцию, кипящую в температурном интервале 64—66°;

3) бензол для криоскопии;

4) метилметакрилат, очищенный.

Навеску измельченного полимера около 0,8 г, взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в 10 мл бензола в мерной колбе на 50 мл. После полного растворения полимера (растворение длится 12—18 ч) в колбу небольшими порциями приливают метиловый спирт. При этом выпадает полимер, а мономер переходит в бензольно-спиртовой слой. Содержимое колбы доводят метиловым спиртом до 50 мл, тщательно перемешивают и оставляют до полного оседания полимера.

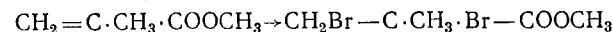
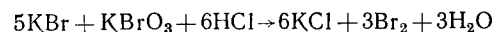
В электролизер с внутренним анодом наливают 9,5 мл фона, 0,5 мл исследуемого раствора, перемешивают током водорода или азота и пропускают еще 10—15 мин газ для удаления из раствора кислорода. Затем прекращают доступ газа и производят полярографирование при чувствительности гальванометра $1/_{100}$ или $1/_{200}$ от его максимальной чувствительности. По окончании полярографирования в электролизер добавляют 0,2 мл стандартного раствора мономера. Стандартный раствор готовят в мерной колбе растворением 0,5 г очищенного мономера в 50 мл бензольно-спиртовой смеси (4:1). Навеску мономера берут с точностью до 0,0002 г. Содержимое электролизера вновь перемешивают током газа и полярографируют.

Процентное содержание мономера x вычисляют по формуле

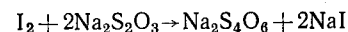
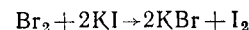
$$x = \frac{h_1 c 50 \cdot 100}{\Delta h 0,5 g}$$

где h_1 — высота полярографической волны исследуемого раствора, мм; Δh — высота полярографической волны, соответствующая добавке стандартного раствора, мм; c — содержание мономера в добавке, г; g — навеска полимера, г.

Выполнение определения методом бромирования. Мономер выделяют из полимера, растворяя последний в уксусной кислоте и осаждая его водой. Мономер определяют в растворе бромированием избытком бромид-броматного раствора по уравнению реакции



Избыток брома определяют иодометрически:



Реактивы:

- 1) уксусная кислота, ледяная;
- 2) бромид-бромат калия, 0,02 н. раствор, 2 г бромид калия и 0,55 г бромата калия растворяют в 1 л дистиллированной воды;
- 3) соляная кислота, пл. 1,19;
- 4) иодид калия, 10%-ный раствор;
- 5) тиосульфат натрия, 0,05 н. раствор;
- 6) крахмал, 1%-ный водный раствор.

Навеску 0,5—0,7 г измельченного полимера, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в сухую колбу, приливают 50 мл ледяной уксусной кислоты и оставляют стоять при периодическом взбалтывании до растворения. После растворения в колбу добавляют около 50 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивают, и содержимое колбы фильтруют через воронку со стеклянной ватой в колбу емкостью 500 мл, снабженную хорошо притертой пробкой. Осадок несколько раз промывают дистиллированной водой, которую собирают в ту же колбу. Затем в колбу добавляют 50 мл бромид-броматного раствора и 5 мл концентрированной соляной кислоты, быстро закрывают пробкой,

перемешивают и оставляют стоять 20 мин в темном месте. Затем добавляют 10 мл 10%-ного раствора иодида калия и после перемешивания титруют выделившийся иод 0,05 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Параллельно проводят контрольный опыт.

Процентное содержание акрилата x вычисляют по формуле

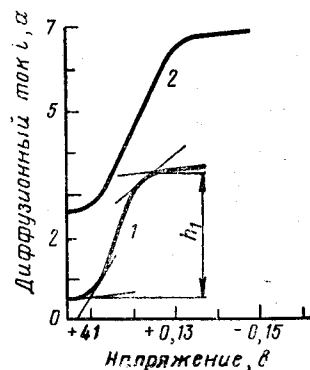
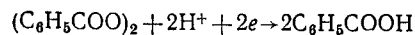


Рис. 104. Поларографические кривые перекиси бензоила на фоне 2%-ного раствора бензоильно-спиртовой смеси (4:1):

1 — поларографическая волна исследуемого раствора; 2 — поларографическая волна исследуемого раствора с добавкой стандартного раствора перекиси бензоила

2%-ного раствора нитрата аммония в бензоильно-спиртовой смеси (4:1) по уравнению реакции



Реактивы:

- 1) бензол для криоскопии;
- 2) метанол, очищенный;
- 3) нитрат аммония, ч. д. а.;
- 4) перекись бензоила, перекристаллизованная из хлороформа и высушенная в вакуум-эксикаторе, содержание перекиси бензоила в полученном продукте должно быть не менее 99%;
- 5) метиловый красный, 0,2%-ный раствор в метаноле.

Выполнение определения. Навеску полимера около 1,0 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл и растворяют в 10 мл бензола. После растворения полимера в колбу добавляют около 30 мл метанола, 1 г нитрата аммония и 1 мл раствора метилового красного для подавления максимума на поларографической волне перекиси бензоила. Затем объем раствора доводят метанолом до метки, закрывают пробкой, перемешивают и оставляют до полного осаждения полимера. В электролизер помещают 10 мл

полученного раствора, пропускают водород или азот в течение 10 мин и поларографируют при подходящей чувствительности гальванометра в интервале напряжения от +0,4 до -0,2 в. Поларограф должен быть переключен на анод-катодную поляризацию.

Содержание перекиси бензоила определяют по методу добавок. По окончании поларографирования пробы микропипеткой добавляют в электролизер 0,2 мл стандартного раствора перекиси бензоила, пропускают водород и повторяют поларографирование. При этом высота поларографической волны увеличивается (рис. 104).

Процентное содержание перекиси бензоила x рассчитывают по формуле

$$x = \frac{h_1 a 50 \cdot 10}{\Delta h g}$$

где h_1 — высота поларографической волны исследуемого раствора, мм; Δh — высота поларографической волны, соответствующая добавке стандартного раствора, мм; a — содержание перекиси бензоила в добавке, г; g — навеска полимера, г.

Стандартный раствор перекиси бензоила готовят растворением 0,5 г очищенной перекиси бензоила в 50 мл бензоильно-спиртовой смеси (4:1).

Поларографический метод определения перекиси бензоила применим также для определения остаточной перекиси бензоила в маточном растворе после полимеризации.

Литература

Баландина В. А., Гурвич Д. Б. и др. Анализ полимерных пластмасс. Изд-во «Химия». М. — Л., 1967.

Безуглый В. Д. Поларография в химии и технологии полимеров. Изд-во «Химия», М. — Л., 1968.

Гернер М. М., Новик Е. Ю., Рябина Л. В. Завод. лаб., 1965, № 5, стр. 590.

Дмитриева В. Н., Новик Е. Ю. Завод. лаб., 1961, № 4, стр. 395.

Кастерина Т. Н., Калинина Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, М. — Л., 1963.

Колесников А. Л. Технический анализ продуктов органического синтеза. Изд-во «Высшая школа». М. — Л., 1966.

ГЛАВА VI МЕТАЛЛЫ

§ 31. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

К металлам относят вещества, которые обладают рядом характерных свойств: хорошей электро- и теплопроводностью и отражательной способностью к световому излучению (блеск и непрозрачность), отрицательным температурным коэффициентом электропроводности, повышенной пластичностью (ковкость). Данные свойства металлов обусловлены наличием подвижных электронов, которые постоянно перемещаются от одного атома к другому. Вследствие такого обмена в металлической структуре всегда имеется некоторое количество свободных электронов, т. е. не принадлежащих в данный момент каким-либо определенным атомам. Чрезвычайно малые размеры электронов позволяют им свободно перемещаться по всему металлическому кристаллу и придавать металлам характерные свойства. Слабой связью валентных электронов с ядром атома объясняются и многие свойства металлов, проявляющиеся при химических реакциях: образование положительно заряженных ионов-катионов, образование основных окислов и др. Металлы с хорошей электропроводностью одновременно обладают высокой теплопроводностью (рис. 105). Наибольшей электропроводностью обладают металлы: серебро, медь, золото, алюминий. Медь и алюминий широко используются для изготовления электрических проводов. По твердости металлы располагаются в ряд, приведенный на рис. 106. По плотности все металлы условно делят на две группы: легкие, плотность которых не более 5 г/см^3 , и тяжелые. Плотность, температуры плавления и кипения некоторых металлов указаны в табл. 18. Наиболее тугоплавким металлом является осмий, наиболее легкоплавким — ртуть.

В промышленности различают черные металлы: железо и его сплавы, чугун и различные виды сталей и цветные металлы: алюминий, кальций, свинец, медь, золото, кадмий, никель, кобальт, серебро, все остальные металлы и их сплавы. Цветные металлы в соответствии с их свойствами делят на легкие (щелочные и щелочно-земельные металлы, магний, алюминий, титан), тяжелые (медь, свинец, никель, золото, цинк, марганец, кобальт), редкие, в том числе благородные и радиоактивные металлы (золото, серебро, селен, теллур, германий, металлы платиновой группы: платина, палладий, родий, осмий, рутений, иридий; радиоактивные металлы: уран, то-

рий, актиний и др.). Обычно к редким металлам относят титан, вольфрам, молибден и ванадий. Однако это название не отвечает действительности, так как они достаточно широко распространены в природе. Содержание титана в земной коре больше чем углерода, хлора, фосфора, марганца, хрома, а содержание молибдена и вольфрама больше иода, кадмия, ртути и серебра. Эти металлы называют редкими из-за их большой распыленности в природе и трудности получения их в чистом виде.

В настоящее время титан, вольфрам, молибден и ванадий широко применяются в производстве специальных сталей и ферросплавов: сталь (ГОСТ 10500—63), содержащая 0,5—0,7% молибдена, 0,5—0,8%

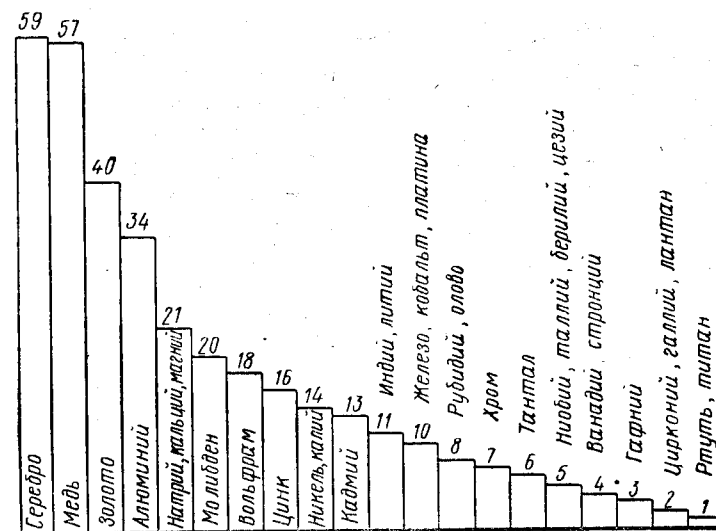


Рис. 105. Диаграмма относительной электропроводности и теплопроводности металлов (за единицу электропроводности принята ртуть)

вольфрама и 0,05—0,15% ванадия используется для изготовления трубопроводов высокого давления; сталь, содержащая 6,4—7,4% молибдена, используется для хирургического оборудования; сталь, содержащая не менее 2,4—4,8% титана используется для изготовления дисков газовых турбин.

Технически чистые металлы всегда содержат примеси, которые попадают при выплавке их из руд. Иногда примеси добавляют искусственно для придания определенных свойств металлу.

Большая способность металлов к взаимному растворению и образованию многочисленных соединений различного типа создает благоприятные условия для получения сплавов, отличающихся различной структурой и самыми разнообразными свойствами. В сплаве обычно преобладает один металл, а другие металлы или элементы присутствуют в небольших количествах. Так, в стали главная составная

Плотность, температура плавления и кипения некоторых металлов

Металл	Внешний вид	Атомный вес	Плотность, г/см ³	Температура, °C	
				плавления	кипения
Литий	Серебристо-белый	6,940	0,53	186	(1370)
Калий	То же	39,100	0,86	63	760
Натрий	»	22,990	0,97	98	880
Рубидий	»	85,47	1,53	38,5	700
Кальций	»	40,08	1,55	850	1240
Магний	»	24,32	1,74	651	1110
Бериллий	Светло-серый	9,012	1,85	1350	(1500)
Цезий	Серебристо-белый	132,34	1,90	28	670
Стронций	То же	87,62	2,6	752	1150
Алюминий	»	26,98	2,7	660	(1800)
Барий	»	137,36	3,5	850	(1140)
Титан	Серебристо-серый	47,90	4,5	1800	>3000
Ванадий	То же	50,94	5,87	1720	3000
Цирконий	Светло-серый	91,22	6,4	1900	2900
Хром	Серый	52,01	6,92	1615	2200
Цинк	Голубовато-белый	65,38	7,14	419	907
Олово	Серебристый	118,70	7,28	232	2270
Марганец	То же	54,94	7,2	1260	1900
Железо	»	55,85	7,86	1535	3000
Кадмий	Серый	112,41	8,64	320,9	767
Кобальт	Серебристый	58,93	8,9	1490	2900
Никель	То же	58,71	8,9	1452	2900
Медь	Красный	63,54	8,92	1083	2300
Висмут	Светло-красный	209,00	9,8	271	1470
Молибден	Серебристый	95,94	10,2	2625	3700
Серебро	То же	107,88	10,5	960,5	1950
Свинец	»	207,21	11,34	327,5	1740
Ртуть	Серебристая жидкость	200,61	13,55	-38,87	356,9
Золото	Желтый	197,0	19,3	1063	2600
Вольфрам	Серый	183,86	19,3	3370	5900
Платина	Серебристо-серый	195,09	21,45	1773,5	4300
Осмий	Голубовато-белый	190,2	22,48	2700	>5300

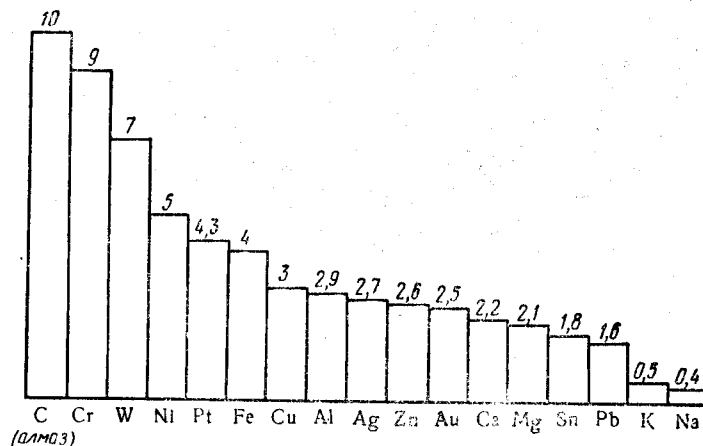


Рис. 106. Диаграмма твердости металлов (твердость алмаза принята за 10)

Компоненты сплава в расплавленном состоянии могут растворяться друг в друге и сохранять однородность при переходе в твердое состояние, образуя твердый раствор. Твердый раствор отличается от механических смесей тем, что имеет одну фазу и образует одну кристаллическую решетку, а от химических соединений тем, что может существовать при различном соотношении компонентов. Количество компонентов и их состояние влияют на свойства сплава (на твердость, упругость, плавление, плотность, стойкость к химическим воздействиям и т. п.). Так, наличие серы в металлах вызывает хрупкость в нагретом состоянии и понижает стойкость к химическим воздействиям. Присутствие кремния повышает стойкость сплава к действию кислот, увеличивает жаростойкость его. Углерод повышает текучесть, но увеличивает хрупкость на холоду. Медь повышает антикоррозионные свойства железных сплавов, однако, как и сера, вызывает краснотомкость металла. Алюминий придает легкость, пластичность сплавам. Иногда необходимо применять чистый металл. Например, чистая медь обладает более высокой электропроводностью, поэтому при изготовлении электрических проводов медь очищают от других элементов.

Цветные металлы в большинстве случаев применяются в виде сплавов. Изменяя качество и количество компонентов, придают сплаву такие необходимые свойства, которыми не обладают чистые металлы. Так, например, температуры плавления чистых металлов: висмута 271°, свинца 327°, олова 231°, кадмия 320°, сплав же, содержащий 50% висмута, 25% свинца, 12,5% олова и 12,5% кадмия, плавится при температуре 60,5° и используется при изготовлении противопожарной арматуры.

В настоящее время имеется большое количество различных сплавов, основная масса которых называется сталями. Сталь — сплав железа с углеродом при содержании последнего не более 1,7%. В зависимости от содержания углерода определяется марка стали.

Особое значение приобретают легированные стали. Введение в сталь других металлов для изменения физических, механических и химических свойств сплавов называется легированием. Если количество добавленных элементов не превышает 5%, сталь принято считать низколегированной; от 5 до 10% — среднелегированной, 10% и более — высоколегированной. Так, к высоколегированным относится марганцовая сталь, содержащая 12—15% марганца. Эта сталь отличается большой твердостью, высоким сопротивлением к ударам и изнашиванию. Применяют ее для изготовления дробильных машин, железнодорожных рельсов и т. п. Около 90% всего добываемого молибдена расходуется на производство легированных сталей. Введение молибдена в сталь увеличивает ее упругость, жаростойкость, придает антикоррозийные свойства. Кобальт, входящий в состав сплавов, придает им большую твердость и применяется для изготовления режущего инструмента.

Стали по своему общему назначению разделяются на конструкционные, инструментальные, магнитные, жаро- и коррозионностойкие. Имеется около 200 марок конструкционной стали, предназначенных для изготовления деталей машин и механизмов, котлов, мостовых конструкций и сооружений. Инструментальная сталь предназначена для изготовления режущего инструмента (резцы, сверла, слесарно-механический инструмент, штампы, хирургический инструмент и т. п.). Используется около 80 различных видов инструментальной стали. Магнитные стали применяются для изготовления электромоторов, якорей, роторов, трансформаторов, радиоаппаратуры и т. п. В промышленности используется около 150 различных марок магнитной стали.

Теплоустойчивые, жаропрочные, жаро- и коррозионностойкие стали широко применяются для деталей и конструкций, работающих при повышенных и высоких температурах, а также в агрессивных средах. Все марки сталей соответствуют строго определенному химическому составу. В табл. 19 приведен химический состав некоторых видов сталей в зависимости от их назначения.

Сплав железа с углеродом при содержании последнего более 1,7% называют чугуном. Чугун тверд, но хрупок и не поддается ковке или прокатке. Он используется главным образом для отливок тяжелых машинных частей (станин, маховых колес и т. п.) и на переработку его на сталь. Для улучшения свойств чугуна его легируют, что обеспечивает возможность широкого использования его в промышленности. Легирование чугуна и стали обычно проводят хромом, никелем, марганцем, кремнием, молибденом, вольфрамом, ванадием, титаном, алюминием, ниобием, кобальтом, медью, бором, магнием. От качества и количества легирующих элементов зависят свойства чугуна и стали. Требования к химическому составу выпускаемого промышленностью чугуна определяются условиями его назначения. Так, например, жаростойкий чугун должен соответствовать по химическому составу требованиям ГОСТ 7769—63, отливки из ковкого чугуна ГОСТ 1215—59 (табл. 20, 21).

Таблица 19

Химический состав некоторых видов сталей и их назначение

ГОСТ	Марка стали	Химический состав, %											Назначение стали
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S	Ti	Mo V	W	
977—65	25Л Гр.1	0,22—0,30 0,30	0,20—0,42 0,42	0,35—0,75 0,75	0,30	0,30	0,30	≤0,035	≤0,035	—	—	—	Станы прокатных станов, кронштейны, арматура паровых турбин и т. п.
977—65	30Л Гр.1	0,27—0,35 0,35	0,20—0,42 0,42	0,40—0,90 0,90	≤0,30	≤0,30	≤0,30	≤0,035	≤0,035	—	—	—	Корпуса турбомашин, детали гидротурбин
4543—61	40X	0,36—0,44 0,44	0,12—0,37 0,37	0,50—0,80 0,80	0,80—1,10 1,10	≤0,25	≤0,20	≤0,035	≤0,035	—	—	—	Для изготовления деталей с повышенной прочностью
4543—61	45X	0,41—0,49 0,49	0,17—0,37 0,37	0,6—0,80 0,80	0,80—1,10 1,10	≤0,25	≤0,20	≤0,035	≤0,035	—	—	—	Для изготовления деталей, подвергающихся истиранию и большим ударным нагрузкам
4543—61	35XM	0,32—0,40 0,40	0,17—0,37 0,37	0,40—0,70 0,70	0,80—1,10 1,10	≤0,25	≤0,20	≤0,035	≤0,035	—	0,15—0,25	—	Для деталей с высокой прочностью, работающих при 480°
5950—63	X12M	1,45—1,65 1,65	0,15—0,35 0,35	0,15—0,40 0,40	11,0—12,5	≤0,35	≤0,30	≤0,030	≤0,030	—	0,40—0,60	0,15—0,30	Инструмент с высокой механической прочностью
5632—61	0X21H5T	≤0,08	≤0,08	≤0,08	20—22	4,8—5,8	—	≤0,035	≤0,025	0,30—0,60	—	—	Для изготовления аппаратов, соприкасающихся с агрессивными средами
5632—61	X17H13M2T	≤0,10	≤0,80	1,0—2,0	16—18	12—14	—	≤0,035	≤0,020	0,30—0,60	1,80—2,50	—	Для деталей и сосудов, работающих при 700° под давлением в условиях H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , CH ₃ COOH и других кислот

Таблица 20

Марки чугуна	Химический состав, %						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
ЖЧХ-0,8	3,0—3,9	1,5—2,5	≤1,0	≤0,3	≤0,12	0,5—1,0	—
ЖЧС-3,0	2,4—3,0	1,0—2,0	≤0,7	≤0,1	≤0,08	28—32	—
ЖЧХ-2,5	3,0—3,9	2,8—3,8	≤1,0	≤0,3	≤0,12	2,0—2,7	—
ЖЧЮ-22	1,6—2,5	1,0—2,0	0,4—0,8	≤0,2	≤0,08	—	19—25

Таблица 21

Химический состав ковкого чугуна ГОСТ 1215—59

Марки чугуна	Химический состав, %					
	C	Si	Mn	P	S	Cr
KЧ30-6	2,7—3,1	0,7—1,1	0,3—0,6	≤0,18	≤0,12	≤0,08
KЧ33-8	2,5—2,9	0,8—1,2	0,3—0,6	≤0,18	≤0,12	≤0,08
KЧ35-10	2,4—2,8	0,9—1,4	0,3—0,5	≤0,18	≤0,12	≤0,06
KЧ37-12	2,2—2,5	1,0—1,5	0,3—0,5	≤0,18	≤0,12	≤0,06
KЧ45-6	2,3—3,1	0,7—1,5	0,3—1,0	≤0,18	≤0,12	≤0,20

В настоящее время черная и цветная металлургия тесно связаны между собой и осуществляют единый процесс получения металлов и сплавов на их основе. Современное развитие народного хозяйства предусматривает дальнейшее быстрое развитие металлургического производства. Особенно повысится уровень производства высоколегированных сталей и сплавов с особыми свойствами и это потребует еще более высокой организации контроля материалов металлургического производства.

§ 32. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В СПЛАВАХ

Присутствие углерода в сплавах отражается на свойствах металлов. С увеличением содержания углерода понижается температура плавления металла, расплавленный металл отличается текучестью, хорошо заполняет форму при получении отливок. При содержании углерода более 2% повышаются прочность и твердость металла, но понижается пластичность, он не поддается ковке и прокату. Углерод в виде графита делает сплав мягким и удобным для механической обработки, но уменьшает прочность и повышает коррозионность металла.

Содержание углерода в некоторых сплавах приведено в табл. 22. Углерод в сплавах может находиться в следующих четырех формах: в виде свободного (элементарного) углерода — графита и аморфного углерода; в связанном состоянии в форме карбидов различных элементов — карбида железа Fe_3C , карбида марганца MnC , карбидов хрома Cr_3C_2 , Cr_5C_2 , Cr_4C и Cr_7C_3 , карбидов вольфрама WC , W_2C , $3Cr_3C$ и др; в виде твердого раствора; в газообразной форме — в виде окислов углерода и углеводородов.

Таблица 22

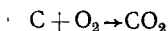
Содержание углерода в некоторых сплавах

Марка сплава	Название сплава	Содержание углерода, %
Хр6	Феррохром	6,6—8
Mn2	Ферромарганец	≤7
B1	Ферровольфрам	≤0,5
Mo1	Ферромolibден	≤0,1
МСТО	Чугун литейный хромоникелевый	3,37
МСТ-1КП	Сталь углеродистая	≤0,23
А	Сталь углеродистая	0,06—0,12
	Сталь электротехническая	0,015

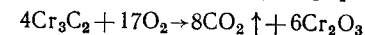
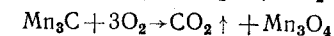
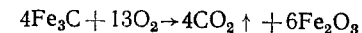
Обычно углерод во всех этих формах определяют одновременно и находят общее содержание его. Различное поведение всех форм углерода при действии на них кислот дает возможность определить некоторые фазовые формы углерода. Так, например, элементарный (свободный) углерод практически остается без изменения при действии на него кислот, а связанный (карбидный) углерод довольно легко разлагается (хотя и не во всех случаях), переходя в раствор или газообразные соединения. В результате свободный углерод оказывается в нерастворимом остатке, где и может быть количественно определен. Зная общее содержание углерода и содержание свободного углерода по разности, находят количество связанного углерода.

Углерод в металлах, чугунах, сталях и ферросплавах находится главным образом в связанном состоянии и лишь в сыром и ковком чугуне, а также в сталях некоторых сортов он содержится и в свободном виде. Поэтому определение общего углерода в большинстве случаев характеризует содержание связанного углерода и углерода в твердом растворе.

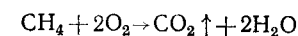
Общее содержание углерода определяют методом сжигания навески анализируемого металла или сплава в атмосфере кислорода в трубчатых печах при температуре 1250—1400°. При сжигании навески весь углерод окисляется в двуокись углерода CO_2 :



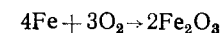
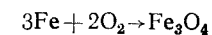
связанный углерод



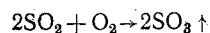
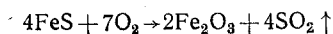
газообразный углерод



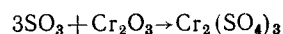
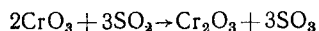
Металлическое железо при этом окисляется в Fe_3O_4 , а частично Fe_2O_3 :



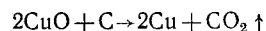
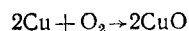
Одновременно с углеродом окисляется содержащаяся в пробе сера до двуокиси и частично до трехокиси серы:



Окислы серы мешают определению углерода, так как одновременно с двуокисью углерода они будут поглощаться щелочью. Поэтому их предварительно отделяют пропусканием образующегося газа через раствор хромового ангидрида или хромата свинца в серной кислоте, при этом SO_2 окисляется до SO_3 с последующим образованием сернокислого хрома:

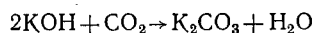


Для понижения температуры плавления анализируемой пробы и ускорения процесса окисления к навеске перед ее сжиганием прибавляют так называемые плавни. Чаще всего это чистые металлы или их окислы (железо, медь, олово, свинец и др.). Действие их может быть выражено следующими реакциями:



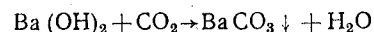
Плавни каталитически ускоряют окисление углерода кислородом, являясь переносчиками кислорода. Объем образовавшейся двуокиси углерода после поглощения окислов серы определяют газообъемным, весовым, объемным или потенциометрическим методами.

Сущность газообъемного метода заключается в том, что образующаяся двуокись углерода вместе с избытком кислорода направляется в газоизмерительную бюретку, где измеряется объем газа. Затем газ пропускают через раствор щелочи, где происходит поглощение:

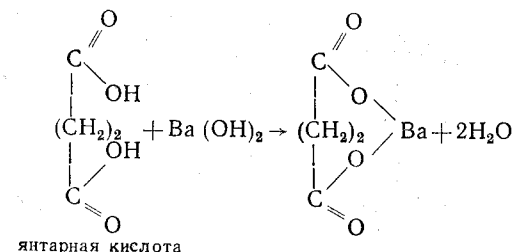


После этого газ возвращают в бюретку и снова измеряют объем. Разница между первым и вторым измерениями дает объем выделившейся CO_2 при сжигании навески металла. По объему CO_2 находят массу углерода и выражают ее в процентах к взятой навеске. Данным методом обычно определяют углерод при содержании его более 0,2%.

Объемный метод используют обычно для определения общего количества углерода при содержании его от 0,01 до 0,2%. В этом случае после сжигания навески сплава в атмосфере кислорода образующаяся двуокись углерода поглощается титрованным раствором гидроокиси бария по реакции



Избыток раствора едкого бария оттитровывают раствором янтарной (укусной, соляной) кислоты по фенолфталеину:



Присутствующий при этом в растворе осадок углекислого бария не вступает в реакцию с кислотой, так как титрование с фенолфталеином заканчивается при pH 9, т. е. в слабощелочной среде. Этот метод обладает большой точностью.

Потенциометрический метод аналогичен объемному с той лишь разницей, что двуокись углерода поглощается титрованным раствором едкого бария, который заранее приливают к раствору электролита (1%-ный раствор BaCl_2 , содержащий 5 мл этилового спирта и 5 мл 3%-ной перекиси водорода в 1 л электролита). В электролит погружают электроды на расстоянии 5—7 мм. Двуокись углерода, поглощаясь электролитом, изменяет pH раствора и тем самым потенциал платинового электрода (который измеряют по отношению к насыщенному каломельному элементу). Значение pH раствора устанавливают перед началом анализа добавлением титрованного раствора едкого бария и отмечают по гальванометру исходное положение; в процессе поглощения CO_2 pH уменьшается и стрелка гальванометра отклоняется. Доводят значение pH до первоначального добавлением титрованного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, который продолжают добавлять до тех пор, пока стрелка гальванометра не вернется в исходное положение. По количеству $\text{Ba}(\text{OH})_2$, израсходованному на титрование, определяют количество углерода в анализируемом образце. Этот метод дает более точные результаты, чем баритовый метод, и применяется для определения углерода при содержании его менее 0,01%.

Сущность весового метода заключается в том, что жидкие поглотители CO_2 заменены сухими поглотителями, например едким кали, помещенным в дугообразные трубки. Выделяющаяся при сжигании навески двуокись углерода поглощается твердым едким кали



Анализ заканчивается взвешиванием трубок с едким кали после их охлаждения в эксикаторе. Количество поглощенной двуокиси углерода определяют по привесу трубок с едким кали, взвешиваемых до и после анализа.

Определение общего содержания углерода газообъемным методом. Общее содержание углерода газообъемным методом в ферросплавах

определяют на установке, схема которой приведена на рис. 107. Установка состоит из горизонтальной электрической трубчатой печи 5 (см. рис. 107) с карборундовыми (силитовыми) элементами сопротивления (нагревателями) 14, обеспечивающими нагревание печи до рабочей температуры 1250—1350° при напряжении тока 220 в. Длина печи 200 мм, диаметр печной трубки около 30 мм. Во избежание потери тепла рабочее пространство печи хорошо изолировано от наружной атмосферы асбестовой ватой и другими теплоизоляционными материалами.

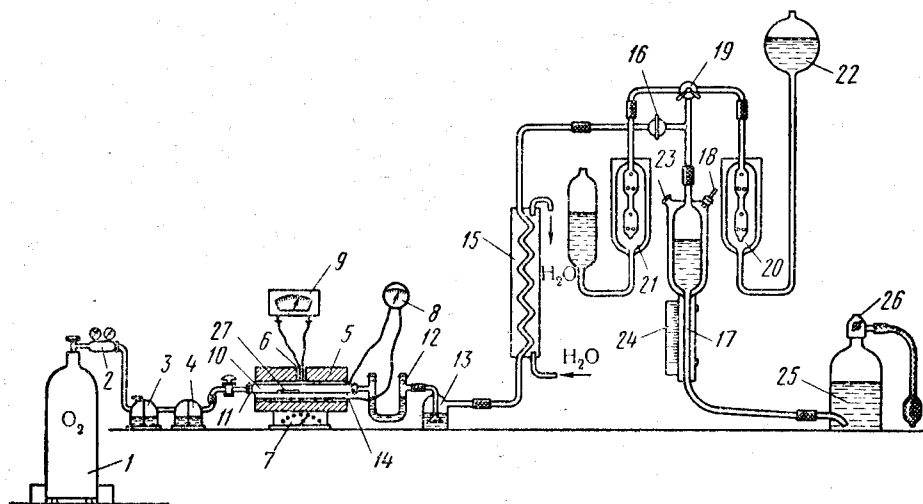


Рис. 107. Схема установки для определения общего содержания углерода абсорбционно-газообъемным методом:

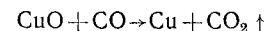
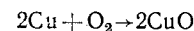
1 — баллон с кислородом; 2 — редукционный вентиль; 3 — газопроводная склянка с раствором едкого натра; 4 — газопроводная склянка со стекланной или обычной ватой; 5 — горизонтальная трубчатая печь; 6 — термопара; 7 — реостат; 8 — амперметр; 9 — гальванометр; 10 — трубка для сжигания пробы; 11 — резиновая пробка; 12 — U-образная трубка со стекланной ватой или кварцевым песком; 13 — газопроводная склянка с хромовой кислотой; 14 — силитовый нагревательный стержень; 15 — холодильник; 16 — двухканальный кран; 17 — газовая бюретка (эвдиометр); 18 — термометр; 19 — одноканальный кран; 20, 21 — поглотительные сосуды; 22 — надставка с шаром к поглотительному сосуду; 23 — отверстие для наливания воды; 24 — измерительная шкала бюретки; 25 — уравнивательная склянка; 26 — трехходовой кран с резиновой грушей; 27 — фарфоровая лодочка

Для определения углерода может быть применена трубчатая печь типа ТК-30-200 (рис. 108) с карборундовыми нагревателями и с биметаллическим реле для автоматического регулирования нагрева на заданную температуру. Карборундовые нагреватели 14 (см. рис. 107) — стержни длиной 280—300 мм и диаметром 12 мм — изготовляют из очень тугоплавкого и плохо проводящего ток материала. Стержни подбирают парными по силе тока. Нагревательные стержни хрупкие и не выдерживают ударов. Их устанавливают непосредственно в печной трубке под трубкой для сжигания 10.

Для определения температуры печи используют амперметр 8 со шкалой на 15—20 а.

Платина — платинородиевая термопара 6 для измерения температуры печи и ее спай помещены в специальное гнездо цилиндрической формы, расположенное в наружной обшивке печи и доходящее до печной трубки. Свободные концы термопары соединены с милливольтметром 9, имеющим, кроме обычной, температурную шкалу на 1400—1600°. Если печь снабжена устройством для автоматического регулирования температуры нагрева, то термопара может быть исключена (см. рис. 108).

Фарфоровая неглазурованная или муллитовая трубка 10 (см. рис. 107) служит для сжигания навесок сплавов; длина ее 60—70 см, внутренний диаметр 18—20 мм, толщина стенок 1,5 мм. Трубку вставляют в печь так, чтобы концы ее выступали из печи не менее чем на 17—18 см с каждой стороны во избежание обгорания пробок (рис. 109). Фарфоровая трубка должна быть тщательно очищена от пыли, волокон бумаги, опилок и других материалов, в которые их обычно упаковывают: для этого после механической очистки металлическим ежиком трубку следует прокалить по всей длине в печи, пропуская через нее струю кислорода. В конце трубки по направлению тока кислорода, но в горячей зоне, помещают медную сетку 5 или спираль для каталитического окисления окиси углерода (в случае его образования) в двуокись углерода по реакции



Вместо окиси меди (II) в качестве окислителя в трубку для сжигания можно поместить лодочку с прокаленным хромовокислым свинцом, который одновременно поглощает двуокись серы. Оба конца трубки должны быть ровными и не иметь острых краев во избежание порезов поверхности резиновых пробок, на которых при этом образуются мелкие каналы и неплотности. Через эти каналы в трубку может проникать наружный воздух или выходить из нее газообразные продукты.

Резиновые пробки 11 (см. рис. 107) и 1 (рис. 109) должны быть хорошо подогнаны к трубке, не иметь порезов и заусениц, обеспечивать наибольшую герметизацию. Обычно применяют пробки № 18 и 20. В середине пробок проделывают по одному отверстию, в которые вставляют стеклянные, оплавленные с двух сторон трубки длиной 45—

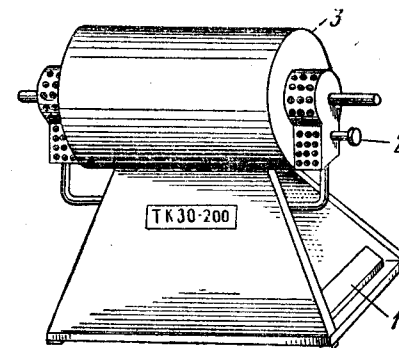


Рис. 108. Схема электрической трубчатой печи с карборундовыми нагревателями и терморегулятором:

1 — биметаллическое реле для автоматического регулирования температуры; 2 — контактный винт терморегулятора; 3 — защитный кожух

50 мм. Отверстия в пробках должны быть ровными, диаметром, несколько меньшим диаметра стеклянной трубки, чтобы трубка, вставленная в это отверстие, была плотно обжата пробкой. Пробка со вставленной в нее стеклянной трубкой должна входить в трубку для сжигания не менее чем $1/2 - 1/3$ своей высоты, обеспечивая плотный затвор отверстия трубки. Для предупреждения обгорания поверхностей обеих пробок, находящихся в трубке, их следует прикрыть кружками хорошо прокаленного листового асбеста такого же диаметра.

Для расположения навесок и сжигания анализируемых проб служат фарфоровые неглазурованные или шамотные лодочки 27 (см. рис. 107), № 1 (длина 67, ширина 7, высота 8 мм) или № 2 (длина 72, ширина 9, высота 9 мм). Выбор лодочки зависит от навески. Перед

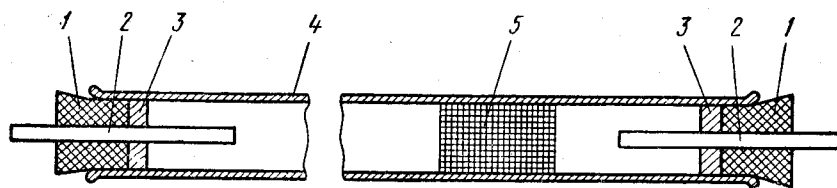


Рис. 109. Трубка для сжигания веществ:

1 — резиновые пробки; 2 — стеклянные трубки; 3 — асбестовые прокладки; 4 — фарфоровая трубка; 5 — медная сетка

употреблением они должны быть прокалены при $1250-1300^\circ$ в токе кислорода. Иногда для лучшей устойчивости раскаленные лодочки после прокаливания (горячими) сразу же погружают в сосуд с холодной дистиллированной водой. Выдержавшие такую термическую обработку лодочки в процессе анализа не изменяются. После извлечения из воды их вторично прокаливают при $350-400^\circ$ и хранят в эксикаторе, крышку которого не следует смазывать вазелином во избежание загрязнения лодочек. Для помещения и извлечения лодочек применяют крючок из жаропрочной проволоки длиной 50—60 см (из толстой меди или малоуглеродистой железной проволоки).

Для очистки кислорода, поступающего в трубку для сжигания из баллона 1 (см. рис. 107), служат две газопромывные склянки Тищенко. Склянка 3 содержит 4%-ный марганцовокислый калий в 40%-ном растворе едкого кали или натра, другая 4 наполнена стеклянной (или обычной) ватой (вверху) и натронной известью (внизу). U-образная стеклянная трубка 12, наполненная стеклянной ватой или мелким прокаленным кварцевым песком, служит для удержания окислов железа, увлекаемых током кислорода. Верхние отверстия трубки плотно закрывают резиновыми пробками.

Газопромывная склянка 13 емкостью 20—25 мл содержит 5—7 мл раствора хромового ангидрида CrO_3 в серной кислоте, который окисляет SO_2 в SO_3 с образованием сульфата хрома. Раствор хромового ангидрида следует менять после сжигания каждых 70—100 навесок сплава.

Кислород поступает из стального баллона 1, в котором он находится под давлением 120—150 атм. Баллон снабжен редукционным вентилем 2, понижающим давление газа.

Поглощение и измерение выделившейся при анализе двуокиси углерода производят при помощи вальометра (см. рис. 107 и 110). Вальометр состоит из змеевикового холодильника 15 в стеклянном футляре, который заполняется водой для охлаждения поступающих газов из печи. Через двухканальный кран 16 газовая смесь из холодильника поступает в газоизмерительную бюретку (эвдиометр) 17. Кран 16 может находиться в трех рабочих положениях (рис. 111). Когда кран находится в положении а, холодильник 15 (см. рис. 107 и 110) сообщается при помощи его с атмосферой, т. е. газовая смесь, выходящая из печи, может быть удалена наружу; эвдиометр при этом положении крана разобщен с холодильником. Когда кран находится в положении б, холодильник 15 через него сообщается с газовой бюреткой 17, т. е. газовая смесь из печи поступает в бюретку. При нахождении крана в положении в газовая бюретка сообщается через него с атмосферой, т. е. газы, содержащиеся в бюретке, могут быть выпущены наружу. Кроме того, кран 16 может находиться в таком положении, когда нет сообщения между холодильником, газовой бюреткой и атмосферой.

Газоизмерительная бюретка (эвдиометр) 17 (см. рис. 110) представляет собой узкий цилиндрический сосуд с грушевидным расширением в верхней части. Общая емкость бюретки 250 мл. Бюретка заключена в стеклянный футляр той же формы; футляр заполняют водой через отверстие 23, которое закрывают резиновой пробкой, вследствие этого температура в процессе определения углерода практически остается постоянной. Бюретка снабжена термометром 18 для измерения температуры газовой смеси, которую учитывают при вычислении результатов анализа. Необходимо, чтобы ртутный резервуар термометра находился внутри верхней расширенной части

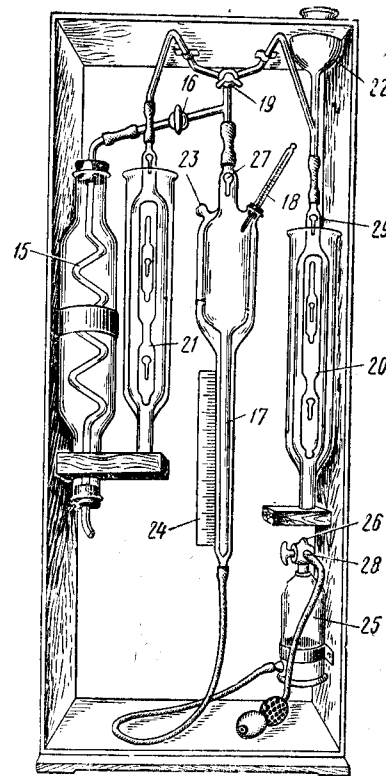


Рис. 110. Вальометр с двумя поглотителями Виртца — Штролейна:

15 — змеевиковый холодильник; 16 — двухканальный кран; 17 — газоизмерительная бюретка (эвдиометр); 18 — термометр; 19 — одноканальный кран; 20 — поглотительный сосуд с шаром; 21 — поглотительный сосуд без шара; 22 — шар с надставкой; 23 — отверстие для наливания воды; 24 — измерительная шкала бюретки; 25 — уравнительная склянка; 26 — трехходовой кран; 28 — наружный отросток крана; 27, 29 — стеклянные затвор «поплавок»

бюретки. Температуру газов следует измерять в начале работы, а затем через каждые 1—1,5 ч.

Верхний суженный конец эвдиометра заканчивается капиллярной трубкой, которая соединяется встык при помощи толстостенной резиновой трубки с крановой гребенкой, имеющей два крана 16 и 19. Кран 19 (см. рис. 110) соединяет бюретку с двумя поглотительными сосудами 20 и 21, содержащими раствор едкой щелочи для поглощения двуокиси углерода. Внутри верхнего (суженного) отростка бюретки помещается пустотелый стеклянный затвор («поплавок») 27, имеющий в верхней части шлифованную поверхность. При заполнении бюретки

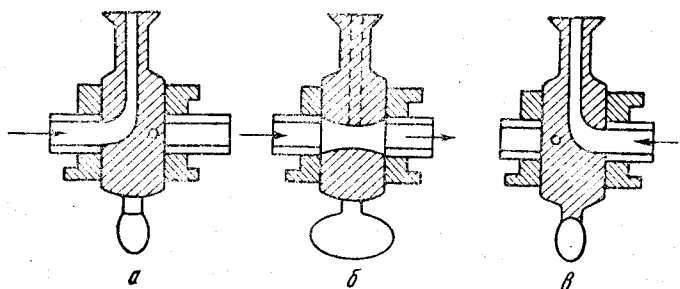


Рис. 111. Рабочее положение двухканального крана

жидкостью поплавок поднимается и автоматически запирает верхнее, выходное отверстие бюретки, чем предупреждает переход жидкости из бюретки в поглотители 20 и 21 и наоборот.

Нижний, цилиндрический участок бюретки снабжен наружной шкалой 24, по которой измеряют объем выделившейся двуокиси углерода, образующейся в результате сгорания углерода в анализируемой навеске. Бюретки обычно калиброваны для температуры 16—20° и атмосферного давления 760 мм рт. ст. Для других условий вводят поправку на температуру и давление. Числовые показания шкалы выражают соответствующее содержание углерода в процентах при навеске анализируемой пробы, равной 1 г. Вся шкала при соответствующей емкости бюретки и указанной навеске отвечает обычно 1,5% углерода. Каждое деление шкалы в 0,1 мл при температуре 20°, давлении 760 мм рт. ст. и навеске анализируемого образца 1 г соответствует 0,005% углерода. Необходимо иметь комплект из трех эвдиометров для различных содержаний углерода: от 0 до 0,25%, от 0 до 2% и от 0 до 8%.

Уравнительная склянка 25 (см. рис. 107 и 110) соединена через тубус при помощи резиновой трубки с нижним концом газовой бюретки 17. Емкость уравнительной склянки 450—500 мл. Верхнее ее отверстие может быть закрыто пробкой с трехходовым краном 26 (см. рис. 110). На наружный отросток 28 крана надевают резиновую «грушу» для нагнетания в уравнительную склянку воздуха в процессе перекачивания газовой смеси.

В уравнительную склянку наливают 400—450 мл 25%-ного раствора хлористого натрия (или калия), к которому добавляют 5—6 капель раствора серной кислоты (пл. 1,84) и несколько капель индикатора метилового оранжевого. Чаще берут насыщенный раствор хлористого натрия, который практически не растворяет двуокись углерода. Вместо этих растворов можно взять дистиллированную воду, подкисленную 2 мл разбавленной (1 : 1) серной кислоты с 5—6 каплями индикатора метилового оранжевого. Метилоранжевый прибавляют для того, чтобы можно было легко контролировать среду жидкости; если в нее попадает щелочь из поглотительных сосудов 20 и 21, окраска индикатора изменяется от розовой до желтой. В этом случае жидкость в уравнительной склянке необходимо заменить свежей. Серную кислоту прибавляют для уменьшения растворимости двуокиси углерода в дистиллированной воде.

При помощи жидкости, содержащейся в уравнительной склянке, перекачивают (вытесняют) газовую смесь из бюретки в поглотительные сосуды (см. рис. 107 и 110) 20 и 21 и обратно — из поглотительного сосуда в бюретку. Перекачивают газовую смесь поднятием и опусканием уравнительной склянки при соответствующем положении крана 19. Для перекачивания газа следует пользоваться резиновой грушей, надетой на отросток трехходового крана 26.

При нагнетании в уравнительную склянку воздуха жидкость из уравнительной склянки будет наполнять эвдиометр, вытесняя газ из него в один из поглотительных сосудов; затем, повернув кран 26 так, чтобы воздух из уравнительной склянки вышел в атмосферу, заставляют жидкость из эвдиометра стекать обратно в уравнительную склянку, вынуждая этим газовую смесь вновь перейти из соответствующего поглотительного сосуда в эвдиометр. Одноканальный (дугообразный) кран 19 служит для соединения газовой бюретки с поглотительными сосудами 20 (с шаром) и 21 (без шара). Кран может находиться в следующих четырех положениях (рис. 112): положение а, при котором газовая бюретка и поглотительные сосуды разобщены между собой, при этом канал крана находится в положении 1—2; положение б, при котором газовая бюретка сообщается с поглотительным сосудом 20 (с шаром), канал крана находится в положении 3—4; положение в, при котором поглотительные сосуды сообщаются друг с другом, канал крана находится в положении 5—6; положение г, при котором поглотитель-

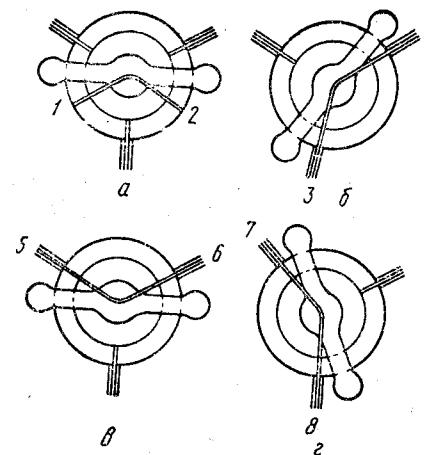


Рис. 112. Рабочее положение одноканального крана

тельный сосуд 21 сообщается с газовой бюреткой, канал крана находится в положении 7—8.

В процессе работы кран 19 поворачивают против часовой стрелки.

Примечание. В случае загрязнения краны 16, 19 и другие следует промыть горячей водой или бензолом, насухо вытереть мягкой тканью, следя, чтобы не остались волокна, и вновь смазать тонким слоем вазелина с парафином. При повороте рукоя всех кранов следует слегка надавливать на них, чтобы они не вышли из своего «гнезда» и не нарушили герметичности установки.

Поглотительный сосуд 20 имеет цилиндрическую рабочую часть и припаянную к ней надставку 22 с шаром. Верхний отросток рабочего цилиндра представляет собой узкую стеклянную трубку, внутри которой имеется шлифованный автоматический затвор «поплавок» 29 (см. рис. 110), запирающий выход жидкости при наполнении ею сосуда доверху (так же, как у газовой бюретки). Это предупреждает попадание раствора едкой щелочи из поглотительного сосуда в газовую бюретку. Внутри поглотительного сосуда имеются еще два дополнительных поплавка и впаянная стеклянная трубка с маленькими отверстиями, проходя через которые газ образует мелкие пузырьки, что способствует более быстрому и полному поглощению углекислоты щелочью. Поглотительный сосуд 20 помещен в «водяную рубашку» для поддержания постоянной температуры.

Поглотительный сосуд 21 служит для поглощения остатка двуокиси углерода, которая может быть неполностью поглощена в сосуде 20 с шаром. Этот поглотительный сосуд также помещен в «водяную рубашку», снабжен затворными поплавками и устройством для «размельчения» пузырьков. Оба поглотительных сосуда наполняются 25—30%-ным раствором едкого кали, который меняется после сжигания 2,5—3 тыс. навесок образцов.

Реактивы:

- 1) кали едкое КОН, х. ч. или ч. д. а., 25—30%-ный раствор;
- 2) серная кислота, ч. д. а. (пл. 1,84);
- 3) окись хрома 40 г CrO_3 х. ч. или ч. д. а. растворяют в 60 мл воды и осторожно приливают 40 мл серной кислоты (пл. 1,84);
- 4) плавни (металлическая медь, олово, свинец, окись меди, двуокись свинца).

Выполнение определения. Перед началом определения необходимо проверить все места соединений отдельных деталей установки. После этого вакуумметр приводят в рабочее положение. Для этого в поглотительный сосуд 21 через горлышко цилиндра-резервуара наливают 25—30%-ный раствор щелочи, затем кран 16 ставят в положение в (см. рис. 111), при этом бюретка сообщается с атмосферой воздуха. Одноканальный кран 19 ставят в положение а (см. рис. 112), при котором газовая бюретка и оба поглотителя между собой разобщены. Далее при помощи уравнительной склянки наполняют доверху газовую бюретку жидкостью, и кран 16 ставят в положение а, т. е. разобщают с газовой бюреткой (см. рис. 111). Затем одноканальный кран 19 ставят в положение г (см. рис. 112), при этом бюретка сообщается с поглотительным сосудом 21 (см. рис. 110). Опускают уравнительную склянку и дают жидкости свободно вытекать из

бюретки в уравнительную склянку. При этом раствор едкой щелочи, налитый в резервуар поглотительного сосуда 21, будет подниматься и заполнять весь объем рабочего цилиндра, выход из которого автоматически закроется поплавком. После этого сразу одноканальный кран 19 поворотом против часовой стрелки ставят в положение а (разобщения). Затем щелочью заполняют поглотительный сосуд 20. Для этого наливают в него через надставку с шаром 22 25—30%-ный раствор едкой щелочи, а бюретку заполняют жидкостью из уравнительной склянки. После этого кран 19 ставят в положение б, при котором поглотительный сосуд 20 сообщается с бюреткой (рис. 112), спускают жидкость из бюретки снова в уравнительную склянку, при этом раствор едкой щелочи в поглотительном сосуде 20 поднимается и заполняет рабочий цилиндр. По достижении верхнего уровня выходное отверстие закрывается поплавком.

Кран 19 ставят в положение а (см. рис. 112), после чего бюретку снова заполняют жидкостью из уравнительной склянки, пока бюретка не закроется поплавком, кран 16 поворачивают в положение разобщения, а уравнительную склянку ставят на ее нижнюю подставку. Если уровни жидкости в обоих поглотительных сосудах и в бюретке остаются долгое время без изменения (они могут быть немного — на 2—3 мм — опущены, но остаются постоянно в этом положении), то газоанализатор герметичен. Если же уровни растворов опускаются, то аппарат негерметичен. В этом случае необходимо найти причину и устранить ее.

Затем навеску средней пробы сплава в 1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г (при содержании общего количества углерода более 1% навеску образца уменьшают до 0,5 г), помещают в фарфоровую лодочку, засыпают плавнем и вдвигают при помощи крючка со стороны входа кислорода в печь, предварительно разогретую до 1250—1300°. Осторожно, чтобы не рассыпать навеску анализируемого образца, устанавливают лодочку в наиболее нагретой части трубки, отверстие которой тотчас же плотно закрывают резиновой пробкой со стеклянной трубкой, соединяющей трубку для сжигания с баллоном для кислорода и с газопромывными склянками. Через 1 мин ставят кран 16 в положение б (см. рис. 111), т. е. соединяют холодильник с газовой бюреткой и пропускают ток кислорода со скоростью 4—5 пузырьков в секунду. Число пузырьков наблюдают в газопромывной склянке 3 (см. рис. 107), соблюдая при этом правила обращения с баллонами для сжатых газов (см. стр. 47). При соединении газовой бюретки с трубкой для сжигания (поворотом крана 16) через холодильник (положение крана б), уровень жидкости опускается вначале быстро, затем замедляется. В конце сгорания навески (примерно 1—1,5 мин от начала сжигания) газовая смесь поступает в бюретку быстрее, вследствие чего и уровень жидкости в ней понижается сильнее.

Заполнение бюретки газовой смесью длится около 2 мин. Когда узкая часть (измерительная) бюретки начнет заполняться газом и мениск опускающейся жидкости окажется на нулевом делении шкалы, немедленно прекращают доступ в бюретку кислорода, поставив для

этого кран 16 в положение *a* (см. рис. 111). Кислород при этом из печи будет поступать не в бюретку, а в атмосферу. Прекращают подачу кислорода из баллона 1 (см. рис. 107), закрыв для этого вентиль 2 или дополнительный стеклянный кран, который ставится для этой цели между газопровывной склянкой 4 и резиновой пробкой 11. После этого сразу вынимают пробку из трубки для сжигания со стороны кислородного баллона и извлекают крючком лодочку. При правильном сгорании остаток должен представлять собой расплавленную жидко-подвижную однородную массу без стружек, кусочков и др. В противном случае сжигают вторую навеску.

После осмотра лодочки устанавливают нулевое деление шкалы 24 (см. рис. 107) на уровне мениска жидкости в бюретке при данном атмосферном давлении. Для этого перемещают уравнительную склянку вдоль бюретки (рядом с ней), выше или ниже, достигают положения, при котором уровни жидкостей в бюретке и уравнительной склянке окажутся на одной высоте (если уравнительная склянка закрыта пробкой 26, то ее предварительно вынимают, чтобы жидкость сообщалась с атмосферой, или ставят кран в положение сообщения с атмосферой). Это и есть нулевое деление, которое отмечают. Иногда помещают передвижную шкалу, так чтобы мениск жидкости совпал с нулевым делением шкалы. Затем из газовой смеси поглощают двуокись углерода. Для этого смесь переводят из бюретки в поглотительный сосуд (с шаром), поставив одноканальный кран 19 в положение *b* (см. рис. 112), т. е. бюретку соединяют с поглотительным сосудом 20. При помощи уравнительной склянки бюретку наполняют доверху жидкостью, вытесняя из нее газовую смесь в поглотительный сосуд 20. При этом уровень жидкости в бюретке должен достигнуть выходного отверстия, закрыв его поплавком. Ставят кран 19 в положение *a*, при котором поглотительный сосуд 20 соединяется с поглотительным сосудом 21. Газовая смесь, представляющая собой кислород с незначительным содержанием двуокиси углерода, под давлением жидкости, находящейся в шаре, полностью вытесняется в поглотительный сосуд 21. Рабочий цилиндр поглотительного сосуда 20 вновь заполняется раствором едкой щелочи доверху, закрыв выходное отверстие поплавком и, таким образом, окажется подготовленным для следующего определения углерода. Необходимо следить за тем, чтобы в поглотительном сосуде 20 не остались пузырьки газа.

Затем одноканальный кран 19 устанавливают в положение *z* (см. рис. 112), при котором поглотительный сосуд 21 сообщается с бюреткой, и опускают уравнительную склянку. Жидкость из бюретки переходит в уравнительную склянку, а весь остаток газа (O_2) вытесняется из поглотительного сосуда 21 в бюретку. Рабочая же часть поглотительного сосуда 21 в результате этого также заполняется доверху до закрытия поплавка раствором едкой щелочи. Кран 19 устанавливают в положение *a* (см. рис. 112) и измеряют поглощенный объем двуокиси углерода по положению мениска жидкости в газовой бюретке таким же путем, как и в первый раз; показания шкалы записывают. Одновременно записывают температуру, при которой произво-

дился анализ по термометру 18 (см. рис. 107 и 110), и атмосферное давление. Разность между показаниями шкалы второго и первого измерений соответствует объему поглощенного углекислого газа, выраженному непосредственно в процентах углерода.

По табл. 7 (см. приложение) находят поправочный коэффициент K на температуру и давление, при которых проводилось данное определение, для приведения показаний шкалы бюретки к условиям при 760 мм рт. ст. и 20° . Процентное содержание углерода x_c рассчитывают по формуле

$$x_c = \frac{A_c K}{g}, \quad (VI, 1)$$

где A_c — процентное содержание углерода, найденное по шкале в условиях опыта (разность двух замеров по показаниям шкалы бюретки); K — поправочный коэффициент для данных температуры и давления газовой смеси; g — навеска пробы, г.

Если результаты измерений выражены в миллилитрах CO_2 , то вычисление процентного содержания углерода выполняют следующим образом: принимают объем поглощенного CO_2 v_t при температуре t и давлении P и приводят этот объем к температуре 20° и давлению 760 мм рт. ст. по формуле

$$\frac{v_t (P - b)}{273 + t} = \frac{v_{20^\circ} 760}{273 + 20},$$

откуда

$$v_{20^\circ} = \frac{v_t (P - b) (273 + 20)}{(273 + t) 760}, \quad (VI, 2)$$

где b — давление водяных паров, мм рт. ст. (см. табл. 5 в приложении). Вычисляют объем 1 моль CO_2 при температуре 20° и давлении 760 мм рт. ст. по формуле

$$\frac{22,4 (273 + 20)}{273} = 24,041 \text{ л или } 24\,041 \text{ мл.}$$

Следовательно, в 24 041 мл содержится 44 г CO_2 или 12 г углерода.

Вычисляют количество граммов углерода, содержащееся в v_{20° миллилитрах CO_2 .

$$24\,041 \text{ мл } CO_2 - 12 \text{ г C}$$

$$v_{20^\circ} \text{ » } CO_2 - x \text{ » C}$$

$$x = \frac{12 v_{20^\circ}}{24\,041}.$$

Подставляя значение v_{20° из уравнения (VI, 2), получают

$$x_c = \frac{12 (273 + 20) (P - b) v_t}{24\,041 \cdot 760 (273 + t)}. \quad (VI, 3)$$

Преобразуя выражение (VI, 3), можно записать

$$x_C = 0,0001924 \frac{(P-b) v_t}{(273+t)} \quad (\text{VI,4})$$

Если для анализа взята навеска g граммов, то процентное содержание углерода x'_C рассчитывается по формуле

$$x'_C = \frac{0,0001924 (P-b) v_t 100}{(273+t) g} = \frac{0,01924 (P-b) v_t}{(273+t) g} \quad (\text{VI,5})$$

Для подготовки газоанализатора к следующему анализу, не изменяя положение одноканального крана 19, ставят кран 16 в положение $в$ (см. рис. 111 сообщение бюретки с атмосферой), заполняют бюретку до верхнего предела жидкостью из уравнилельной склянки и устанавливают кран 16 (см. рис. 110) в положение, при котором бюретка разобщается с холодильником (печью) и наружной атмосферой.

Пример. Навеска стали 0,9628 г испытывалась на содержание углерода газообъемным методом. При этом получены результаты: объем газа (смесь CO_2 и O_2) 250 мл над 10%-ным раствором серной кислоты, давление 765 мм рт. ст., температура 22°. После поглощения CO_2 получено 244 мл газа при тех же условиях. Бюретка эвдиометра градуирована при 16° и давлении 760 мм рт. ст. Вычислить процентное содержание углерода в стали.

Решение: 1. Вычисляют количество миллилитров CO_2 , выделившееся при сгорании навески при $t = 22^\circ$ и 765 мм рт. ст.

$$250 - 244 = 6 \text{ мл.}$$

2. Приводят полученный объем CO_2 к объему при 16° и 760 мм рт. ст. по формуле

$$\frac{Pv}{T} = \frac{P_1 v_1}{T_1}$$

Поскольку газ собран над раствором серной кислоты, необходимо учесть поправку (b) на давление пара над раствором, которую находят по табл. 5 (см. приложение):

$$\begin{aligned} \frac{(P-b) v}{T} &= \frac{P_1 v_1}{T_1} \\ \frac{(765-18,9) 6}{(273+22)} &= \frac{760 \cdot v_1}{273+16} \\ v_1 &= \frac{(765-18,9) (273+16) 6}{(273+22) \cdot 760 \cdot 1000} = 5,3 \text{ мл.} \end{aligned}$$

3. Рассчитывают объем, занимаемый 1 моль CO_2 при температуре 16°:

$$\frac{22,4 (273+16)}{273} = 23,71 \text{ л или } 23\,710 \text{ мл.}$$

4. Вычисляют содержание углерода в граммах в объеме CO_2 , полученном при анализе:

$$\begin{aligned} 23\,710 - 12 \text{ г C} \\ 5,3 - x \text{ г C} \\ x &= \frac{5,3 \cdot 12}{23\,710} = 0,0027 \text{ г.} \end{aligned}$$

5. Рассчитывают процентное содержание x_1 углерода в навеске:

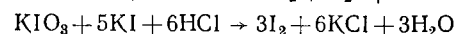
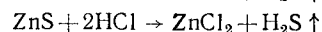
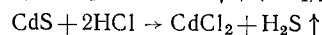
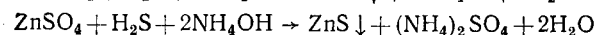
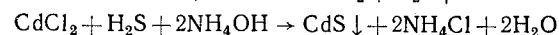
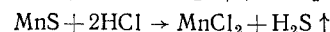
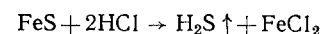
$$\begin{aligned} 0,9628 \text{ г} - 100 \\ 0,0027 \text{ г} - x_1 \end{aligned} \quad x_1 = \frac{0,0027 \cdot 100}{0,9628} = 0,28\%.$$

§ 33. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

Тщательный контроль за содержанием серы в сплавах вызывается вредным влиянием, которое она оказывает на их свойства. Содержание серы в сплаве может повыситься в процессе плавки за счет перехода ее в сплав из флюсов, топлива и печных газов. Сера находится в сплавах в виде сульфидов: MnS , FeS , CaS , Al_2S_3 , CrS и др., а также входит в состав органического соединения — сернистого метила $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Сернистое железо, растворенное в жидкой стали, при затвердевании сосредоточивается по границам зерен феррита, а это приводит к нарушению связи между зернами железа, что в свою очередь является причиной хрупкости металла в нагретом состоянии. Это свойство называется *красноломкостью*. Увеличение содержания серы делает металл малоподвижным, плохо заполняющим форму для отливки. Внутри отливки образуются пузырьки и раковины. Сера повышает способность к коррозии, понижает кислотоупорность.

Содержание серы в чугунах колеблется в пределах 0,02—0,08%. В сталях серы обычно содержится не более 0,03—0,04%. Автоматные стали содержат повышенное количество серы до 0,2 и даже 0,35%, что способствует лучшей обработке поверхности сплава на станках-автоматах. Для определения серы существует несколько методов.

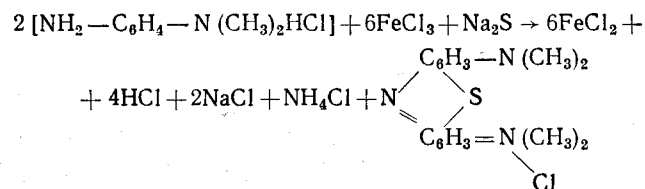
Методы отгонки. Пробу растворяют в специальной колбе в соляной кислоте, а выделяющийся при этом сероводород количественно поглощают аммиачным раствором хлористого кадмия или серноокислого цинка. Сульфид кадмия или цинка растворяют в соляной кислоте, а выделившийся сероводород тотчас же титруют раствором иодид-иодата в присутствии крахмала. При этом происходят следующие реакции:



Титрование проводят до появления синей окраски. Метод дает заниженные результаты вследствие того, что в процессе растворения навески в соляной кислоте частично образуется летучий продукт $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Метод не применим к определению серы в легированных сталях и чугунах.

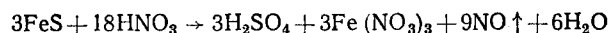
Фотоколориметрический метод. Наиболее точным для определения малых количеств ($1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}\%$) серы является фотоколориметрический метод с применением серноокислого диметил- n -фенилендиамин. В этом случае навеску металла растворяют в ортофосфорной кислоте в присутствии металлического хрома для восстановления сульфат-иона в сульфид-ион. Ортофосфорная кислота исключает образование

(CH₃)₂S и обеспечивает вместе с хромом количественное выделение серы в виде сероводорода. После отгонки и поглощения H₂S раствором щелочи определение заканчивают фотометрическим методом по измерению интенсивности окраски метиленовой сини, образовавшейся в результате взаимодействия сероводорода с трехвалентным железом и сернокислым или солянокислым диметил-*n*-фенилендиамин. Образование метиленовой сини может быть выражено следующим уравнением:

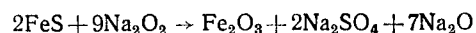


Метод применим к определению серы в ряде металлов, чугунов, сталей и ферросплавов. Определению серы мешает вольфрам и избыток фосфат-ионов.

Весовой метод. Определение серы в рудах, концентратах, огнеупорах и шлаках часто производят весовым методом. Для этого навеску вещества растворяют в азотной кислоте, в царской водке или в смеси соляной кислоты и брома. При этом сульфид-ион окисляется до серной кислоты:

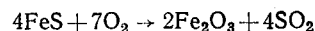


Если же навеска в указанных кислотах частично или полностью не растворима, то ее сплавляют с окислительным плавнем, обычно с перекисью натрия. В процессе сплавления сера окисляется в серную кислоту, которая образует одновременно растворимую натриевую соль:

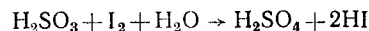
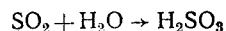


В растворе, полученном после разложения навески кислотой или после выщелачивания плава и соответствующей его обработки, осаждают серу в виде сернокислого бария. Содержание серы определяют по массе BaSO₄. Недостатком метода является большая его продолжительность.

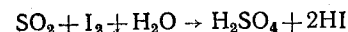
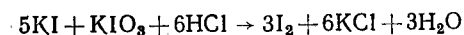
Иодометрический метод. Этот метод является основным экспрессным, маркировочным и арбитражным способом определения серы в сталях, сплавах, металлах, рудах и многих других материалах. Сущность его заключается в том, что при сжигании навески металла в струе кислорода при температуре 1300—1400° происходит сгорание серы с образованием двуокиси серы:



Двуокись серы поглощается водой, образуя сернистую кислоту, которую определяют титрованием иодом по уравнению



По количеству израсходованного на титрование иода определяют количество серы. Часто титрование сернистой кислоты производят иодатом калия. Это удобно тем, что титр раствора иодата калия более устойчив, чем титр раствора иода. В этом случае образующуюся SO₂ поглощают раствором KI, содержащим HCl, и титруют затем раствором KIO₃ до появления синей окраски:



Индикатором в этом методе служит крахмал. Имеются и другие варианты определения серы объемным иодометрическим методом.

Содержание серы в некоторых сплавах, а также соответствующая навеска для сжигания, применяемые плавни и температура сжигания даны в табл. 23.

Таблица 23

Содержание серы в некоторых сплавах

Сплав	Марка сплава	ГОСТ	Содержание серы, %	Навеска сплава, г	Применяемые плавни	Количество плавней, г	Температура сжигания, °С
Феррованадий	Вд1	4760—49	≤ 0,1	0,5	—	—	1250
Ферровольфрам	В0	4758—55	≤ 0,05	1,0	—	—	1250
Ферромарганец	В3	4558—55	≤ 0,20	0,5	Си или СиО	0,5	1350
Ферромolibден	Мо3	4759—49	≤ 0,20	0,5	Си или СиО	0,2	1350—1400
Ферросилиций	Си13	1415—61	≤ 0,04	1,0	Си или СиО	1,0	1200—1250
Ферротитан	Ти0	4761—54	≤ 0,05	1,0	Си или СиО	0,5	1350—1400
Сталь	МСт0 и КСт0	380—60	≤ 0,06	0,5	Си или СиО	0,5	1350
Сталь	15	1500—60	≤ 0,04	1,0	Си или СиО	0,5	1350
Сталь	40ХН	4543—61	≤ 0,035	1,0	Си или СиО	0,5	1350
Сталь	35ГЛ	7832—65	≤ 0,04	1,0	Си или СиО	0,5	1350
Сталь	20ГСЛ	7832—65	≤ 0,03	1,0	Си или СиО	0,5	1350
Сталь	Х17	5632—61	≤ 0,025	1,0	Си или СиО	0,5	1350
Сталь	А20 и А30	1414—54	0,08—0,15	0,5	Си или СиО	0,5	1400

Навеску *g* можно вычислить так же по формуле

$$g = \frac{N_{I_2} \cdot \mathcal{E} v_{I_2} \cdot 100}{1000a} = \frac{T_{I_2/S} v_{I_2} \cdot 100}{a},$$

где *a* — приблизительное содержание серы в испытуемом образце, %; *N*_{I₂} — нормальность рабочего раствора иода; *v*_{I₂} — приблизительный объем рабочего раствора иода, который будет израсходован на титрование, мл; \mathcal{E} — грамм-эквивалент серы.

Условия определения. Для определения серы сжиганием применяется установка (рис. 113), которая состоит из трубчатой горизонтальной печи 6 с силитовыми нагревателями; реостата 8

для регулирования температуры печи; амперметра 9; платино-платинородиевой термопары 7; милливольтметра 10 с температурной шкалой 1600°; фарфоровой трубки для сжигания анализируемой пробы; крючка для помещения лодочки в печь и ее извлечения; системы поглощительных сосудов для очистки кислорода, поступающего из баллона 1; газопромывных склянок Тищенко 3, 4 с концентрированной серной

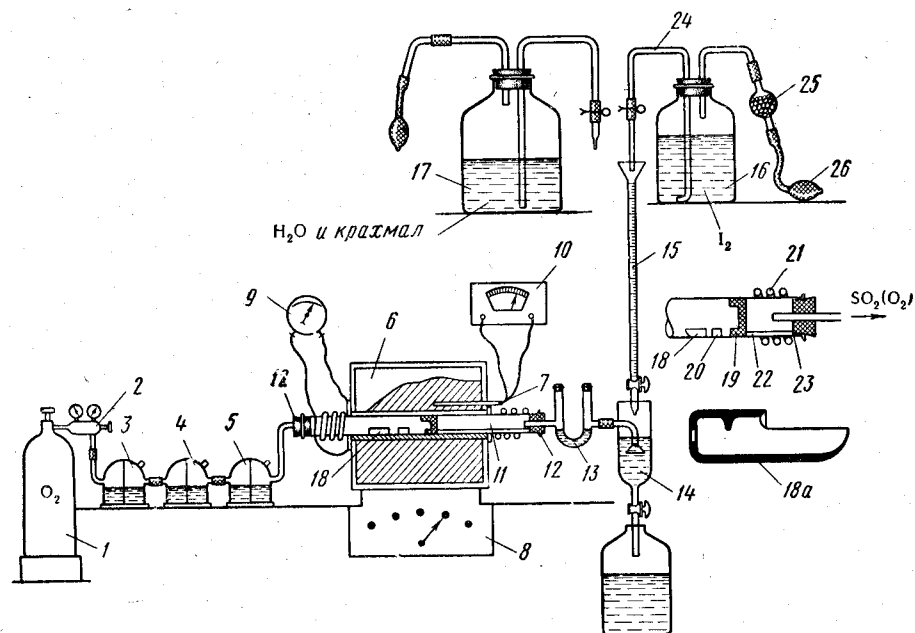


Рис. 113. Схема установки для определения серы методом сжигания сплава:
1 — баллон с кислородом; 2 — редукционный вентиль; 3, 4, 5 — газопромывные склянки; 6 — горизонтальная трубчатая печь; 7 — термопара; 8 — реостат; 9 — амперметр; 10 — милливольтметр; 11 — трубка для сжигания пробы; 12 — резиновые пробки; 13 — трубка с песком или стеклянной ватой; 14 — поглотительный сосуд; 15 — бюретка; 16 — склянка с раствором иода; 17 — склянка с крахмальной водой; 18, 18а — лодочка для сжигания сплава; 19 — огнеупорный пористый фильтр; 20 — кусок фарфора (лодочки); 21 — медная спиральная трубка для охлаждения концов трубки для сжигания пробы; 22 — фарфоровая или кварцевая палочка (трубка); 23 — асбестовая прокладка; 24 — стеклянная трубка с крахмалом; 25 — хлоркальциевая трубка; 26 — резиновая груша

кислотой для улавливания паров воды; газопромывной склянки Тищенко 5 со стеклянной или гигроскопической ватой для улавливания следов серной кислоты, которая может уноситься током кислорода из сосудов 3, 4; U-образной стеклянной трубки 13, плотно закрываемой резиновыми пробками, наполненной свежeproкаленным песком или высушенной стеклянной (можно гигроскопической) ватой для удержания окислов железа и других металлов, уносимых током кислорода; поглотительного сосуда 14 высотой около 15—18 см и диаметром 5—5,5 см, в который наливают воду с крахмалом для поглощения двуокиси серы; бюретки 15 емкостью 10—25 мл, соединенной с бутылкой 16, содержащей титрованный раствор иода.

При сжигании навески сплава в токе кислорода образуется большое количество окислов железа и других элементов, особенно при определении серы в чугунах, поступающих на анализ в виде порошка и мелких стружек. Окислы железа уносятся кислородом, скорость пропускания которого при определении серы 2—3 л/мин, в сосуд с поглотительной жидкостью для SO_2 , что затрудняет последующее титрование. Кроме того, окислы железа оседают в конце трубки для сжигания и адсорбируют на себе двуокись серы, что также искажает результаты. Поэтому, чтобы достигнуть полного улавливания серы, для задержания окислов железа ставят пористый огнеупорный фильтр в горячей зоне трубки перед выходом газа. Пористый огнеупорный фильтр должен быть перед употреблением хорошо прокален в токе кислорода, и по мере загрязнения окислами железа его следует своевременно заменять. При определении серы в трубку для сжигания не следует помещать медную сетку или хромовокислый свинец, так как это приведет к потере серы. Трубку для сжигания после каждых 10—15 определений следует прочищать металлическим «сжигом», а после каждых 40—45 сжиганий следует заменять на новую, которая перед употреблением должна быть тщательно очищена внутри от пыли и затем прокалена в этой же печи в атмосфере кислорода при 1300—1350° в течение 10—15 мин. В систему по пути движения газов перед поглотительным сосудом 14 помещают фильтры из ваты, которые по мере загрязнения заменяются. Применяемые для анализа плавни должны быть проверены на отсутствие в них серы прокаливанием в тех же условиях, что и при сжигании анализируемого металла.

Кислород должен быть сухим, так как иначе в холодных местах установки пары воды сконденсируются и вода будет растворять SO_2 , который, таким образом, не дойдет до поглотительного раствора, что приведет к заниженным результатам. Ток кислорода необходимо пропускать так, чтобы в промывной склянке он барботировал со скоростью 4—5 пузырьков в 1 сек. Фарфоровые лодочки должны быть предварительно прокалены в течение 3—4 ч при 1300—1400° в той же печи в атмосфере кислорода, после чего сразу же (горячими) погружены в холодную воду на 2—3 мин, затем извлечены и вторично прокалены до полного удаления влаги.

Титрование образовавшейся сернистой кислоты раствором иода проводят в поглотительном сосуде 14, который в нижней части имеет кран для сливания жидкости после титрования. Трубка, через которую SO_2 поступает в поглотительный сосуд, должна заканчиваться шарообразным концом с рядом мелких отверстий для лучшего поглощения двуокиси серы водой. При выполнении анализа необходимо строго соблюдать правила пользования кислородными баллонами.

Реактивы:

1) 0,005 н. раствор иода: 3,2 г кристаллического дважды возогнанного иода взвешивают в бюксе с точностью до 0,01 г. Навеску переносят в колбу емкостью 500 мл, содержащую 100 мл 10%-ного KI. Остатки иода смывают в ту же колбу двумя-тремя порциями (по 3-4 мл) 5%-ного раствора KI. Закрыв колбу притертой пробкой, осторожно перемешивают раствор до пол-

ного растворения иода (наблюдать за растворением следует, освещая колбу снизу электрической лампой). Полученный раствор переносят в склянку из оранжевого стекла емкостью 6—7 л. Разбавляют содержимое склянки водой до 5 л, закрывают притертой пробкой и хорошо перемешивают. Затем притертую пробку заменяют резиновой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляют стеклянную трубку с краном, через который иод наливают в бюретку. В другое отверстие вставляют хлоркальциевую трубку, которую в свою очередь соединяют с резиновой грушей для нагнетания воздуха в баллон. Бюретку 15 наполняют раствором иода через стеклянную трубку 24 под давлением воздуха, нагнетаемого при помощи резиновой груши 26, надетой на конец хлоркальциевой трубки 25 (см. рис. 113).

Титр раствора устанавливают по трем пробам стандартного образца. Для этого навески стандартного образца сжигают в тех же условиях, при которых определяют содержание серы в анализируемых образцах. Титр раствора иода по сере вычисляют по формуле

$$T_{I_2/S} = \frac{A_S g}{v 100},$$

где A_S — содержание серы в стандартном образце, %; g — навеска стандартного образца, г; v — количество раствора иода, израсходованное на титрование, мл.

При отсутствии стандартного образца титр иода по сере можно определять при помощи титрованного раствора $Na_2S_2O_3$. При этом точность анализа несколько меньше;

- 2) иодид калия, ч. д. а., 5 и 10%-ные растворы;
- 3) крахмал растворимый, ч. д. а.: 5 г крахмала растирают в фарфоровой ступке с 25—30 мл горячей воды. Содержимое ступки выливают тонкой струей в стакан, содержащий 450—500 мл кипящей воды. К раствору прибавляют 3—5 капель соляной кислоты (пл. 1,19) и кипятят еще 2—3 мин. Если после охлаждения в растворе имеются сгустки крахмала, то их отфильтровывают;
- 4) раствор для поглощения двуокиси серы: к 5 л воды приливают 200 мл приготовленного раствора крахмала и хорошо перемешивают;
- 5) плавни (металлическая медь, металлическое олово, металлический свинец, окись меди, окись и двуокись свинца и др.).

Выполнение определения. Предварительно нагревают печь до рабочей температуры 1350—1400°, используя реостат 8. Вместо реостата удобно пользоваться саморегулирующим автотрансформатором или печью с биметаллическим реле для автоматического регулирования нагрева на заданную температуру. Одновременно берут навески средней пробы анализируемых сплавов в виде мелких стружек или порошка. Величина навески зависит от содержания серы в образце (см. табл. 23). Навеску помещают в прокаленную лодочку и добавляют к ней плавень. При температуре печи 1350—1400° в поглотительный сосуд 14 (см. рис. 113) из склянки 17 наливают 100 мл воды, содержащей раствор крахмала, и из бюретки 15 по каплям раствор иода до появления слабо-голубой окраски, пропуская одновременно через систему ток кислорода для перемешивания раствора в поглотительном сосуде 14. Если окраска раствора будет исчезать, следует прибавлять по каплям раствор иода до устойчивой слабо-голубой окраски, не прекращая тока кислорода. Цвет раствора удобно наблюдать на белом фоне. Можно пользоваться также «раствором-свидетелем».

Прекратив пропускание кислорода, наполняют бюретку раствором иода, вынимают из трубки со стороны кислородного баллона резиновую пробку и вставляют лодочку с навеской, осторожно передвигая ее крючком в наиболее нагретую зону печи (о чем судят по равномерному освещению всей лодочки). Быстро и осторожно закрывают отверстие трубки для сжигания резиновой пробкой, в результате чего печь соединяется с газопромывными склянками 3—5 и с кислородным баллоном 1. Трубку для сжигания в это время следует держать за холодный конец, чтобы она не поворачивалась и из лодочки не выпадали стружки. Первые 0,5—1 мин лодочку с навеской нагревают без доступа кислорода. Затем открывают редукционный вентиль у баллона и пускают ток кислорода со скоростью 2—3 л/мин так, чтобы вода в поглотительном сосуде сильно барботировала и уровень ее при этом поднимался. Необходимо сохранять указанную интенсивность пропускания кислорода на всем протяжении сжигания навески образца. Поэтому в момент, когда наступает резкое снижение (практически прекращение) выделения пузырьков кислорода в поглотительном сосуде 14 вследствие энергичного окисления содержимого лодочки, необходимо усилить ток кислорода до первоначальной скорости, а по окончании процесса сжигания, если ток кислорода становится слишком интенсивным, несколько ослабить его. При несоблюдении этого условия результаты определения могут быть неточными. Когда начнется обесцвечивание раствора в нижней части поглотительного сосуда поступающей в него двуокисью серы, приливают из бюретки раствор иода со скоростью, соответствующей скорости обесцвечивания раствора в поглотительном сосуде. Незначительные промежутки времени, в течение которых раствор остается бесцветным, не сказываются на точности результатов. Скорость ослабления интенсивности окраски раствора в поглотительном сосуде замедляется, и в конце процесса сжигания окраска становится устойчивой. Титрование в этот период надо вести осторожно, чтобы интенсивность устойчивой окраски соответствовала первоначальной.

После образования устойчивой слабо-голубой окраски поглотительного раствора кислород пропускают еще в течение 0,5—1 мин для проверки полноты сгорания навески. По окончании сжигания отмечают показание шкалы бюретки, извлекают крючком лодочку, ставят ее на асбестовую сетку и рассматривают содержимое. Расплавленные окислы должны быть расположены по дну лодочки, а после застывания представлять собой плотную массу без пузырьков. Параллельную навеску сжигают в тех же условиях. Процентное содержание серы x_S в анализируемом образце вычисляют по формуле

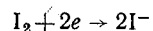
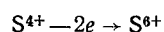
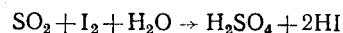
$$x_S = \frac{v T_{I_2/S} 100}{g}, \quad (VI, 6)$$

где v — количество раствора иода, израсходованное на титрование раствора в поглотительном сосуде, мл; $T_{I_2/S}$ — титр раствора иода по сере, г; g — навеска пробы, г.

В результате анализа вносят поправку на содержание серы в плавне. По окончании определения из поглотительного сосуда 14 выливают через кран жидкость, промывают сосуд водой и, слив ее, наливают из склянки 17 раствор для следующего определения серы. Титр раствора иода необходимо периодически проверять по стандартному образцу.

Пример 1. Вычислить навеску ферромарганца марки ВЗ для определения серы иодометрическим методом, учитывая, что на титрование испытуемого образца после соответствующей обработки должно быть израсходовано около 12 мл 0,01 н. раствора иода.

Решение. 1. По уравнению реакции



вычисляют грамм-эквивалент серы:

$$\text{г-экв S} = \frac{32}{2} = 16 \text{ г.}$$

2. Вычисляют титр рабочего раствора по определяемому веществу:

$$T_{\text{I}_2/\text{S}} = \frac{16 \cdot 0,01}{1000} = 0,00016 \text{ г/мл.}$$

3. Определяют количество граммов серы, которое будет соответствовать 12 мл рабочего раствора иода:

$$0,00016 \cdot 12 = 0,0019 \text{ г S.}$$

4. Вычисляют навеску, предварительно найдя по табл. 23 приблизительное содержание серы в ферромарганце:

$$\frac{100 - 0,2 \text{ г S}}{x - 0,0019 \text{ г S}} = \frac{0,0019 \cdot 100}{0,2} \approx 1 \text{ г.}$$

Пример 2. Для определения серы в ферровольфрам взята навеска 0,8624 г. Определение проводилось методом сжигания навески в токе кислорода с последующим иодометрическим титрованием. На титрование навески израсходовано 9,95 мл 0,0044 н. раствора иода. На титрование контрольного опыта израсходовано 0,30 мл того же раствора иода. Вычислить процентное содержание серы в исследуемом образце.

Решение: 1. Рассчитывают количество миллилитров раствора иода, израсходованное на титрование испытуемой навески:

$$v_{\text{I}_2}^{\text{н}} - v_{\text{I}_2}^{\text{к}} = 9,95 - 0,30 = 9,65 \text{ мл.}$$

2. Вычисляют титр рабочего раствора иода по сере:

$$T_{\text{I}_2/\text{S}} = \frac{16 \cdot 0,0044}{1000} = 0,00007 \text{ г/мл.}$$

3. Рассчитывают количество граммов серы, соответствующее количеству миллилитров иода, вступившему в реакцию с навеской:

$$0,00007 \cdot 9,65 = 0,00068 \text{ г S.}$$

4. Вычисляют процентное содержание серы x_S в анализируемом ферровольфрам:

$$\frac{0,8624 - 100}{0,00068 - x} \cdot x = \frac{0,00068 \cdot 100}{0,8624} = 0,079\%.$$

§ 34. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Подобно сере фосфор в большинстве случаев вредно влияет на качество сплавов, придавая им при низких температурах хрупкость. В некоторых случаях фосфор оказывает полезное влияние, например, в литейных чугунах он повышает текучесть металла, а в автоматной стали улучшает обрабатываемость ее резанием.

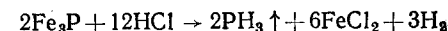
В сплавах фосфор обычно содержится в виде фосфидов железа Fe_2P , Fe_3P , а также образует с железом твердый раствор. Содержание фосфора в чугунах колеблется от 0,1 до 0,5% и выше, в стали — от 0,01 до 0,04% (см. табл. 24).

Таблица 24

Содержание фосфора и кремния в некоторых сплавах

Сплав	Марка сплава	ГОСТ	Содержание, %	
			фосфора	кремния
Феррованадий	ВД1	4760—49	≤ 0,10	≤ 2,0
Ферромарганец	MnO, Mn1	4755—49	≤ 0,30	≤ 2,0
Ферромolibден	Mo3	4759—49	≤ 0,20	≤ 2,0
Феррохром	Xp0000, Xp000, Xp00	4757—49	≤ 0,06	≤ 1,0
Чугун зеркальный	ЗЧ1	5164—49	≤ 0,22	≤ 2,0
Сталь	75	1050—60	≤ 0,040	0,17—0,37
Сталь	38ХГН	4543—61	≤ 0,035	0,17—0,37
Сталь	35ГЛ	7832—65	≤ 0,040	0,20—0,42
Сталь	30ГСЛ	7832—65	≤ 0,040	0,60—0,80
Сталь	11Х, ХВГ, Х6ВФ	5950—63	≤ 0,030	0,15—0,35

Определение фосфора в железных и других сплавах (практически во всех случаях) основано на процессе окисления фосфора в фосфорную кислоту. Окисление фосфора необходимо проводить в процессе разложения навески образца, применяя при этом сильные окислители (азотная кислота, царская водка, марганцовокислый калий и др.). В противном случае значительная часть фосфора будет потеряна в виде фосфористого водорода PH_3 :



Основными методами определения фосфора являются весовой, объемный и колориметрический.

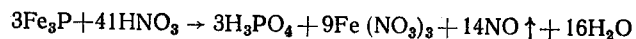
Весовой метод. Этот метод заключается в осаждении фосфора в кислой среде в виде нерастворимого фосфорномолибденового комплекса желтого цвета $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$. При этом определение заканчи-

вают или высушиванием осадка при 110° и взвешиванием его в виде $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ (желтая соль), или прокаливанием осадка при 450° взвешиванием в виде $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ (синяя соль), или растворением осадка $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ в аммиаке и осаждением магнезиальной смесью соли MgNH_4PO_4 с последующим прокаливанием и взвешиванием в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Метод рекомендуется в качестве арбитражного для определения малого содержания фосфора.

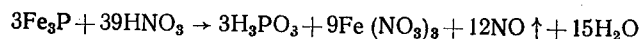
Объемный метод. В объемном методе определения фосфора промытый осадок $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ растворяют в присутствии фенолфталеина в избытке титрованного раствора щелочи, избыток которой оттитровывают кислотой. Метод применяется для ускоренного и маркировочного анализа.

Колориметрический метод. Этот метод определения фосфора основан на восстановлении желтой фосфорномолибденовой кислоты в комплексное соединение синего цвета (молибденовая синь). Интенсивность окраски определяют фотоколориметрически, фотометрически, спектрофотометрически и методом визуального колориметрирования. Колориметрический метод определения фосфора используют в производстве для экспрессного и маркировочного анализа.

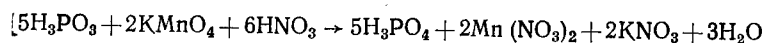
Определение фосфора молибдатным методом. Навеску сплава растворяют в азотной кислоте или царской водке:



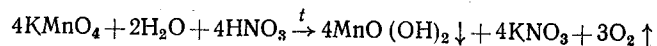
При этом часть фосфора может быть окислена только до трехвалентного состояния (H_3PO_3):



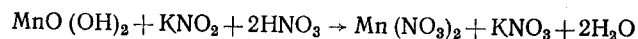
Поэтому возникает необходимость в дополнительном окислении более сильным окислителем, например KMnO_4 :



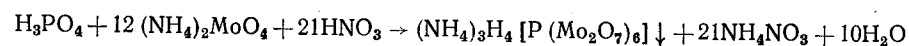
При нагревании избыток KMnO_4 разлагается с образованием бурого осадка гидрата двуокиси марганца, не растворимого в азотной кислоте:



Осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ мешает дальнейшему анализу, поэтому его растворяют в нитрите калия

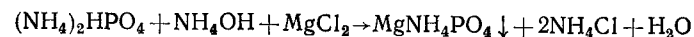
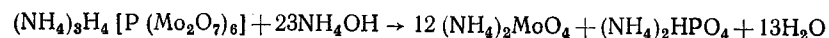


В результате этих реакций весь фосфор переходит в раствор в виде фосфорной кислоты H_3PO_4 , которую осаждают раствором молибденовой жидкости



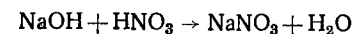
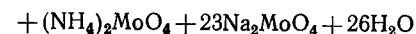
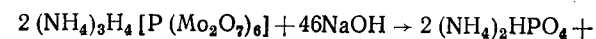
Выпадает ярко-желтый осадок комплексной соли гетерополиокислоты $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, не растворимый в азотной кислоте. Осадок затем отфильтровывают, промывают и заканчивают анализ одним из двух

способов. Первый заключается в том, что промытый осадок растворяют в аммиаке и осаждают фосфор магнезиальной смесью в виде MgNH_4PO_4 :



Осадок MgNH_4PO_4 отфильтровывают, озолотят и прокаливают до постоянной массы. По количеству $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ определяют содержание фосфора. Этот способ рекомендуется как арбитражный для определения высокого содержания фосфора.

Второй способ заключается в том, что промытый осадок $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ растворяют в определенном объеме титрованного раствора щелочи, избыток которой оттитровывают раствором азотной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина:



Разность между количеством взятой щелочи для растворения осадка и количеством азотной кислоты, израсходованной на титрование избытка щелочи, показывает количество щелочи, вступившей в реакцию с $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. По количеству NaOH , вступившего в реакцию, рассчитывают содержание фосфора. При наличии в сплаве кремния и вольфрама их отделяют солянокислым методом.

Р е а к т и в ы:

- 1) аммиак, ч. д. а., 25, 10 и 1%-ные растворы;
- 2) нитрат аммония, ч. д. а., 30%-ный раствор;
- 3) азотная кислота, ч. д. а. (пл. 1,4), разбавленные растворы (1 : 1) и (1 : 20);
- 4) нитрит калия, ч. д. а., 15%-ный раствор;
- 5) молибдат аммония, ч. д. а., 7,5%-ный раствор в азотной кислоте: 300 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 1 л воды. Полученный раствор постепенно, порциями по 30—50 мл приливают к 1 л HNO_3 (пл. 1,4). Если при этом образуется белый осадок молибденовой кислоты, то раствор взбалтывают до его растворения. Полученный прозрачный раствор разбавляют 2 л воды, хорошо перемешивают и дают отстояться в течение 7—8 суток. Если выпадает осадок, его отфильтровывают. Для осаждения фосфора применяется совершенно прозрачный раствор;
- 6) перманганат калия, ч. д. а., 4%-ный раствор;
- 7) соляная кислота, ч. д. а. (пл. 1,19);
- 8) серная кислота, ч. д. а. (пл. 1,84);
- 9) фтористоводородная кислота, ч. д. а., 40%-ный раствор;
- 10) магнезиальная смесь: 55 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 70 г NH_4Cl растворяют в дистиллированной воде и объем доводят до 1 л;
- 11) лимонная кислота, ч. д. а., кристаллическая;
- 12) роданид аммония, ч. д. а., 10%-ный раствор;
- 13) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор;
- 14) азотная кислота, ч. д. а., титрованный раствор: 50 мл HNO_3 (пл. 1,4) разбавляют в бутылки водой до 10 л, хорошо перемешивают и устанавливают соотношение между титрованным раствором NaOH и HNO_3 (K). Для этого 25 мл NaOH титруют раствором HNO_3 по фенолфталеину:

$$K = \frac{v_{\text{NaOH}}}{v_{\text{HNO}_3}};$$

15) едкий натр, ч. д. а., титрованный раствор: 33 г NaOH растворяют в фарфоровом стакане в 1 л дистиллированной воды. Растворение необходимо проводить очень осторожно, так как при этом происходит сильное разогревание и стакан может треснуть. Полученный раствор переливают в бутылку емкостью 10 л и добавляют 9 л дистиллированной воды. К раствору приливают 3—5 мл 1%-ного раствора Ba(OH)₂, перемешивают и дают отстояться в течение 3—4 суток. Отстоявшийся раствор осторожно, не взмучивая, сливают через сифон в другую бутылку. Титр раствора едкого натра по фосфору $T_{\text{NaOH/P}}$ устанавливают по стандартному образцу и вычисляют по формуле

$$T_{\text{NaOH/P}} = \frac{A_p g}{100 [v - (v_1 K)]},$$

где A_p — процентное содержание фосфора в стандартном образце; g — навеска стандартного образца, г; v — количество раствора NaOH, взятое для растворения осадка, мл; v_1 — количество раствора HNO₃, затраченное на титрование избытка едкого натра, мл; K — соотношение между эквивалентными объемами раствора NaOH и HNO₃ при их взаимном титровании.

Выполнение определения. Навеска средней пробы металла зависит от содержания в ней фосфора. При содержании фосфора от 0,05 до 0,1% берут навеску 2 г, при 0,1—0,2% — 1 г, при 0,2—0,5% — 0,3 г, выше 0,5% — 0,2 г. Для растворения навесок массой менее 1 г необходимо 30 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 1), более 1 г — 50—60 мл. Навеску помещают в стакан емкостью 300—500 мл, добавляют соответствующее количество HNO₃ (1 : 1), приливая ее частями по 10—15 мл на холоду под вытяжным шкафом. По окончании бурно протекающей реакции растворения колбу накрывают часовым стеклом и ставят на песчаную баню, где умеренно нагревают до полного прекращения выделения бурых окислов азота, что соответствует окончанию растворения навески. Раствор выпаривают до небольшого объема (около 10 мл), приливают к нему 20 мл HCl (пл. 1,19) и вновь выпаривают досуха (для отделения кремниевой и вольфрамовой кислот), следя за тем, чтобы раствор не разбрызгивался из стакана. Стакан охлаждают, приливают 15—20 мл HCl (пл. 1,19) и вторично выпаривают досуха. К остывшему осадку в стакане добавляют 10 мл HCl (пл. 1,19), выдерживают 5—7 мин при комнатной температуре и приливают 75—100 мл горячей дистиллированной воды. Стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до кипения и отфильтровывают выпавшие кремниевую и вольфрамовую кислоты. Фильтрат и промывные воды собирают в чистый стакан емкостью 300—500 мл. Осадок на фильтре промывают сначала разбавленной (1 : 20) соляной кислотой до отсутствия ионов железа (проба с NH₄CNS), а затем 2—3 раза горячей водой. Промывные воды собирают вместе с основным фильтратом. К фильтрату прибавляют 15 мл HNO₃ (пл. 1,4) и выпаривают на песчаной бане до 10—15 мл.

Затем приливают 20 мл азотной кислоты (пл. 1,4) и вторично упаривают до объема 10—15 мл (для удаления HCl). После этого добавляют к раствору еще 10 мл HNO₃ (пл. 1,4) и разбавляют водой до 100 мл. К полученному азотнокислородному раствору прибавляют 3—5 мл 4%-ного раствора KMnO₄ для окисления H₃PO₃ в H₃PO₄. Раствор кипятят до выпадения бурого осадка MnO(OH)₂. При этом окраска, вызван-

ная марганцовокислым калием, должна исчезнуть. Не прекращая нагревания раствора, к нему приливают по каплям 15%-ный раствор KNO₃ до полного растворения осадка. Раствор должен стать прозрачным, его охлаждают и нейтрализуют разбавленным (1 : 1) раствором аммиака до начала выпадения не исчезающего при перемешивании осадка гидроокисей металлов. Затем к раствору прибавляют по каплям разбавленную HNO₃ (1 : 1) до растворения осадка. Раствор нагревают до 55—60°, добавляют 5 мл HNO₃ (пл. 1,4), 30—40 мл 30%-ного раствора NH₄NO₃ (или 10—12 г кристаллического NH₄NO₃) и тонкой струей при перемешивании приливают 50 мл нагретого до 50° раствора молибденовокислого аммония, поддерживая при этом температуру раствора 55—60°. Прибавляют 2—3 капли 25%-ного раствора NH₄OH, чтобы вызвать образование центров кристаллизации осадка. Раствор хорошо перемешивают и выдерживают 2 ч при 35—40° или при комнатной температуре до следующего дня. Далее анализ заканчивают объемным или весовым способом.

Объемный способ. Отстоявшийся желтый осадок отфильтровывают через плотный фильтр, содержащий некоторое количество бумажной массы, сначала декантацией, промывая осадок 2—3 раза холодной смесью равных объемов 3%-ного раствора HNO₃ и 6%-ного раствора KNO₃. После этого осадок переносят на фильтр. Стакан и фильтр с осадком промывают той же смесью до удаления ионов железа (проба с роданистым аммонием). Когда осадок перенесен на фильтр, отмыт от железа, стакан, в котором проводилось осаждение, и фильтр с осадком промывают 5—6 раз нейтральным холодным 5%-ным раствором KNO₃ до полного удаления азотной кислоты (к 10—15 каплям промывной жидкости добавляют каплю фенолфталеина и каплю титрованного раствора NaOH — должна появиться розовая окраска). Промытый осадок вместе с фильтром переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, и приливают 20—25 мл холодной не содержащей CO₂ дистиллированной воды, 2—3 капли фенолфталеина и 25—30 мл титрованного раствора NaOH (из бюретки) до появления яркой красно-малиновой окраски. Содержимое стакана хорошо перемешивают стеклянной палочкой и осторожным вращением стакана до полного растворения осадка и превращения фильтра в бумажную массу. Если при этом окраска раствора исчезнет, то следует прилить еще 5—10 мл титрованного раствора NaOH и перемешивать в течение 1—2 мин.

Избыток едкого натра оттитровывают раствором HNO₃ (или H₂SO₄), тщательно перемешивая раствор до исчезновения малиновой окраски раствора.

Процентное содержание фосфора x_p в анализируемом образце вычисляют по формуле

$$x_p = \frac{[v - (v_1 K)] T_{\text{NaOH/P}} 100}{g}, \quad (\text{VI.7})$$

где v — общее количество раствора NaOH, прилитое для растворения осадка, мл; v_1 — количество титрованного раствора HNO₃ (или H₂SO₄), израсходованное на титрование избытка NaOH, мл; K — коэффициент

соотношения между эквивалентными объемами кислоты и щелочи при их взаимном титровании; g — навеска сплава, г.

Весовой способ. Отстоявшийся осадок фосфорномолибденовокислого аммония отфильтровывают через плотный бумажный фильтр, содержащий небольшое количество бумажной массы. стакан, в котором производили осаждение и осадок на фильтре, промывают 2—3 раза смесью, состоящей из равных объемов 3%-ного раствора HNO_3 и 6%-ного раствора KNO_3 . Затем осадок на фильтре растворяют в 10%-ном растворе аммиака, собирая фильтрат в стакан, в котором производилось осаждение фосфора молибденовой жидкостью, и хорошо промывают фильтр раствором аммиака (для количественного перевода фосфора в раствор).

К раствору прибавляют 2—3 г лимонной кислоты и немного соляной (до слабокислой среды). К полученному раствору прибавляют 50 мл магниальной смеси при комнатной температуре и раствор аммиака до появления запаха. Раствор тщательно перемешивают, приливают к нему еще 10—15 мл раствора аммиака (общий объем раствора должен составлять не более 100—120 мл), выдерживают 3—4 ч, после чего осадок количественно переносят на плотный фильтр, промывают 1%-ным раствором аммиака, фильтр с осадком помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре 1000—1050° до постоянной массы.

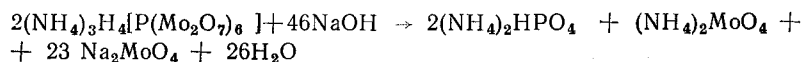
Процентное содержание фосфора x_p вычисляют по формуле

$$x_p = \frac{a \cdot 0,2783 \cdot 100}{g}, \quad (\text{VI}, 8)$$

где a — масса пирофосфата магния, г; 0,2783 — фактор пересчета пирофосфата магния на фосфор, г; g — навеска образца, г.

Пример. Для определения фосфора в сплаве взята навеска 1,3420 г. После соответствующей обработки осадок $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ был растворен в 40,00 мл едкого натра ($T_{\text{NaOH}} = 0,00238$). На титрование избытка раствора NaOH израсходовано 12,40 мл раствора азотной кислоты. Коэффициент соотношения K между растворами NaOH и HNO_3 равен 1,0850. Вычислить процентное содержание фосфора в сплаве.

Решение. 1. По уравнению реакции



определяют грамм-эквивалент фосфора

$$g\text{-экв P} = \frac{30,97}{23} = 1,347 \text{ г.}$$

2. Вычисляют титр раствора NaOH по фосфору

$$\begin{aligned} g\text{-экв Na} &= g\text{-экв P} \\ 40 &= 1,347 \\ 0,00238 &= T_{\text{NaOH/P}} \\ T_{\text{NaOH/P}} &= \frac{0,00238 \cdot 1,347}{40} = 0,00008 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

3. Рассчитывают количество миллилитров раствора NaOH , израсходованное для растворения осадка

$$40,00 - (12,40 \cdot 1,0850) \text{ мл.}$$

4. Определяют количество граммов фосфора в осадке

$$[40,00 - (12,40 \cdot 1,0850)] \cdot 0,00008 \text{ г.}$$

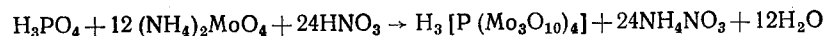
5. Вычисляют процентное содержание фосфора x_p в анализируемом сплаве

$$\begin{aligned} &1,3420 - 100 \\ [40,00 - (12,40 \cdot 1,0850)] \cdot 0,00008 &= x_p \end{aligned}$$

$$x_p = \frac{[40,00 - (12,40 \cdot 1,0850)] \cdot 0,00008 \cdot 100}{1,3420} = 0,164\%.$$

Фотоколориметрический метод определения фосфора. Метод основан на измерении светопоглощения синей окраски раствора фосфорномолибденовой гетерополиокислоты. Световой поток, проходя через окрашенный раствор и попадая на фотоэлемент, возбуждает в нем электрический ток. Сила фотоэлектрического тока пропорциональна интенсивности светового потока, который в свою очередь зависит от концентрации окрашенного вещества в растворе.

Фосфорная кислота с молибдатом аммония в кислой среде образует комплексную фосфорномолибденовую гетерополиокислоту (α -форма), окрашивающую раствор в лимонно-желтый цвет:



При действии на α -форму соответствующими восстановителями при $\text{pH} \sim 1,5$ образуется комплексное соединение синего цвета, содержащее низшие окислы молибдена (β -форма):



β -Форма представляет собой достаточно устойчивое соединение, при помощи которого можно определять небольшие количества фосфора. Следует помнить, что при восстановлении в растворе находятся ионы шестивалентного молибдена, входящие и не входящие в состав комплекса. Естественно, что восстановлению должны подвергаться только координированные ионы шестивалентного молибдена, связанные с ионом фосфора, так как ими определяется концентрация фосфора в растворе. Возникновение синей окраски за счет восстановления реактива $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ приведет к завышенным результатам определения фосфора. Но шестивалентный молибден, не связанный в комплекс, восстанавливается с большим трудом, чем входящий в состав комплекса. Поэтому восстановитель должен быть не очень сильным, чтобы не восстанавливать ионы MoO_4^{2-} в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, и не слишком слабым, чтобы восстановить молибден, входящий в состав комплекса. Такими восстановителями являются SnCl_2 , FeSO_4 , PbC_2O_4 , Na_2SO_3 , NaHSO_3 , гидразин, гидрохинон, метол, аскорбиновая кислота и др.

Важным условием получения воспроизводимых результатов является соблюдение определенной кислотности раствора, количества и последовательности прибавления реактивов. Интенсивность окраски полученного раствора измеряют на фотоколориметре ФЭК-М и др.

Реактивы:

- 1) азотная кислота, ч. д. а., раствор 1 : 1;
- 2) перманганат калия, ч. д. а., 4%-ный раствор;
- 3) сульфит натрия, ч. д. а., 20%-ный раствор;
- 4) аммиак, ч. д. а., 25%-ный водный раствор, разбавленный 1 : 1;
- 5) соляная кислота, ч. д. а. (пл. 1,19), разбавленная 1 : 2;
- 6) молибдат аммония, ч. д. а., 5%-ный раствор.

Выполнение определения. Навеску около 0,5—1 г чугуна, углеродистой или низколегированной стали помещают в стакан емкостью 100—150 мл (взвешивание производят с точностью до 0,0002 г) и растворяют на водяной бане в 20 мл азотной кислоты (1 : 1). При анализе чугуна графит и кремниевую кислоту отфильтровывают количественно, собирая фильтрат и промывные воды. К полученному раствору прибавляют 5 мл 4%-ного раствора KMnO_4 и кипятят до образования осадка двуокиси марганца, которую разрушают 2 мл 20%-ного раствора сульфита натрия. Затем кипятят до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и объем раствора доводят водой до метки.

В две конические колбы емкостью 100 мл переносят 10,00 мл раствора из мерной колбы, прибавляют 10 мл дистиллированной воды и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до образования осадка гидроокиси железа. Из бюретки добавляют по каплям соляную кислоту (1 : 2) до растворения осадка и еще 2 мл. Прибавляют 4 мл 20%-ного раствора сернистокислого натрия и нагревают 1 мин. Растворы приобретают желтоватый цвет, а в присутствии хрома — зеленоватый.

Растворы охлаждают, прибавляют 6 мл соляной кислоты (1 : 2) для создания кислотности, при которой не образуется кремнемолибденовый комплекс и не восстанавливается свободная молибденовая кислота. В одну из колб добавляют 4 мл 5%-ного раствора молибденовокислого аммония и перемешивают. Раствор в другой колбе является холостой пробой. Растворы переводят в мерные колбы емкостью 50 мл, доливают водой до метки, перемешивают и фотометрируют на фотоколориметре ФЭК-М с желтым светофильтром.

Нуль гальванометра устанавливают по холостой пробе (проба, в которую не добавляли молибденовокислый аммоний). Содержание фосфора находят по калибровочной кривой, построенной по стандартному образцу стали или чугуна (в условиях, аналогичных выполнению анализа испытуемого образца). Процентное содержание фосфора x_p рассчитывают по формуле

$$x_p = \frac{c \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 1000g}, \quad (\text{VI}, 9)$$

где c — количество фосфора, найденное на градуировочной кривой, мг; g — навеска испытуемого образца, г.

Процентное содержание фосфора x_p можно также вычислить по формуле

$$x_p = \frac{A_p D_{\text{исп}}}{D_{\text{ст}}}, \quad (\text{VI}, 10)$$

где A_p — содержание фосфора в стандартном образце, %; $D_{\text{исп}}$ — оптическая плотность раствора испытуемого образца; $D_{\text{ст}}$ — оптическая плотность раствора стандартного образца.

Построение калибровочной кривой. Навеску стандартного образца, содержащего фосфор в количестве, близком к содержанию в исследуемых образцах (в пределах 1 г), взвешивают с точностью до 0,0002 г, растворяют в 20 мл азотной кислоты (1 : 1). К полученному раствору приливают 5 мл 4%-ного раствора KMnO_4 и кипятят до образования осадка MnO_2 , добавляют 2 мл 20%-ного раствора сульфита натрия и кипятят до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

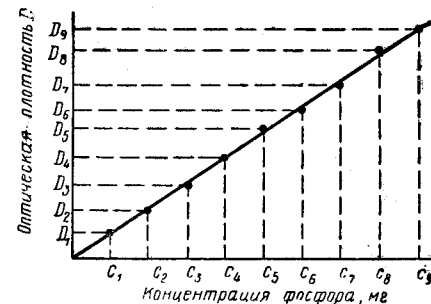


Рис. 114. Зависимость оптической плотности D растворов от концентрации c фосфора

В колбы емкостью 100 мл вливают из бюретки 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 мл полученного стандартного раствора, 10 мл воды, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления осадка и прибавляют из бюретки по каплям соляную кислоту (1 : 2) до растворения его, прибавляют еще 2 мл HCl . Во все колбы, кроме последней, добавляют 4 мл 5%-ного раствора молибдата аммония и перемешивают. Раствор в последней колбе служит раствором сравнения.

Полученные растворы количественно переводят в мерные колбы емкостью 50 мл, доводят водой до метки, перемешивают и фотометрируют на фотоколориметре с зеленым светофильтром. По данным измерений строят график зависимости оптической плотности D от концентрации фосфора c , откладывая на оси ординат оптическую плотность D , а на оси абсцисс — их соответствующую концентрацию c (рис. 114), вычисленную по формуле

$$c = \frac{g x_p v 1000}{100 \cdot 100},$$

где g — навеска стандартного образца, г; x_p — содержание фосфора в образце, %; v — количество миллилитров стандартного раствора.

Никель, как и хром, применяется как легирующий элемент в сплавах. В низко- и среднелегированных сталях содержание никеля составляет около 3—4%. В нержавеющих, кислотостойких, жаропрочных, немагнитных и других сталях никеля содержится от 8 до 25%, а в некоторых сталях — до 35—80%. Сталь, содержащая 36% Ni, 0,5% Mn и 0,5% C, является прекрасным материалом для изготовления различных точных приборов. Содержание никеля в некоторых сталях приведено в табл. 25.

Таблица 25

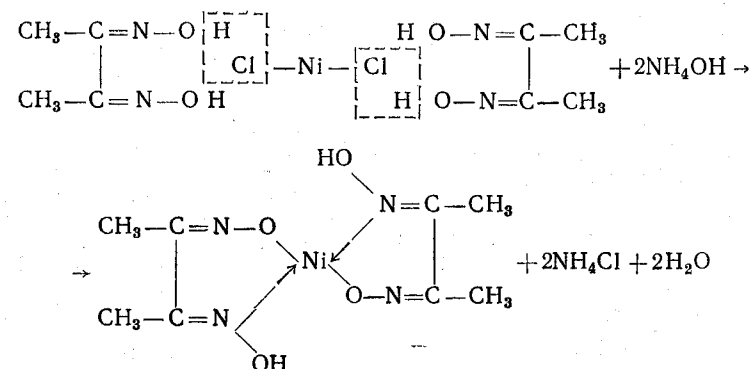
Содержание никеля, кобальта и хрома в некоторых сталях

Марка стали	ГОСТ	Содержание, %		
		никеля	кобальта	хрома
45 и 30Г	1050—60	≤0,25	—	≤0,25
12ХН2	4543—61	1,50—1,90	—	0,60—0,90
20Л и 30Л	977—65	≤0,30	—	≤0,30
20ХН3А	4543—61	2,75—3,15	—	0,60—0,90
5ХНВ	5950—63	1,40—1,80	—	0,50—0,80
P18K5Ф2	5952—63	≤0,40	5,0—6,0	3,80—4,40
P9K10	5952—63	≤0,40	9,5—10,5	3,80—4,40
40КХНМ	10994—64	15,0—17,0	39,0—41,0	19,0—21,0
ХН35ВТ	5632—61	34,0—38,0	—	14,0—16,0
36НХТЮ	10994—64	35,0—37,0	—	11,5—13,0
ХН78Т	5632—61	основа	—	19,0—22,0

В сплавах никель находится в виде твердого раствора в железе. Никель не образует карбидов и растворяется в соляной кислоте (1 : 1) и в разбавленной серной (1 : 4). Азотную кислоту при растворении добавляют для окисления железа и для разложения карбидов хрома, ванадия, вольфрама, молибдена и др. Для определения содержания никеля в железных и других сплавах применяют объемные, весовые, колориметрические и электрохимические методы.

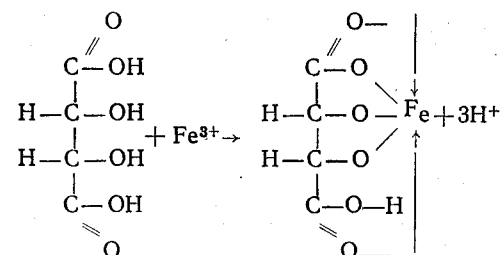
Весовой метод. Наиболее распространенным весовым методом определения никеля является метод осаждения диметилглиоксимом. В 1905 г. Л. А. Чугаев предложил новый реактив на никель — α-диметилглиоксим, который до настоящего времени является непревзойденным. При помощи диметилглиоксима можно определять никель не только весовым, но также объемным и колориметрическим методами. При взаимодействии ионов никеля с диметилглиоксимом в аммиачной или уксуснокислой среде образуется внутрикомплексное соединение, в результате чего выпадает яркий малиново-красный

осадок:



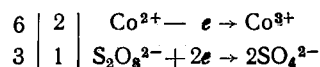
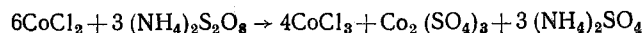
Отфильтрованный и промытый осадок высушивают при температуре 110—120° (в фильтрующем тигле № 3 или № 4) и взвешивают в виде диметилглиоксимата никеля, или осадок помещают в фарфоровый тигель, прокалывают его при 800—900° до постоянной массы и взвешивают в виде окиси никеля NiO.

Данный метод определения очень точный, но длительный. Определению мешают ионы железа, алюминия, хрома, марганца, титана, циркония и другие образующиеся в аммиачной среде гидроокиси. Поэтому перед осаждением к кислому раствору предварительно добавляют винную или лимонную кислоты, которые связывают указанные элементы в прочные растворимые комплексные соединения, вследствие чего эти элементы не образуют гидратов. Механизм образования растворимых прочных комплексных соединений с винной кислотой заключается в том, что ионы металла замещают атомы водорода как карбоксильных, так и спиртовых групп:



Водородные ионы спиртовых групп винной кислоты очень прочно связаны. Прибавление щелочи увеличивает концентрацию анионов винной кислоты в растворе. Это в свою очередь облегчает образование виннокислых комплексов металлов. Поэтому комплексные соединения многих металлов с винной кислотой образуются и становятся более прочными именно в щелочной среде, что не способствует в этих условиях выпадению гидроокисей металлов. Аналогично протекает реакция с лимонной кислотой $\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2(\text{COOH})$.

Двухвалентное железо и двухвалентный кобальт также мешают определению, поэтому их предварительно окисляют до трехвалентного состояния персульфатом аммония, а затем связывают в растворимые комплексные соединения винной кислотой и избытком диметилглиоксима



Аналогично проходит окисление двухвалентного железа.

При определении небольших количеств никеля (до 0,5%) осадок рекомендуется взвешивать непосредственно в виде диметилглиоксимата никеля. Так как никеля в образце содержится мало, а в NiO — много, поэтому точность анализа в этом случае будет меньше за счет относительных ошибок.

Реактивы:

- 1) соляная кислота, ч. д. а., пл. 1,19 и разбавленная 1 : 1;
- 2) азотная кислота, ч. д. а., пл. 1,4;
- 3) винная или лимонная кислота, ч. д. а., 30%-ный раствор;
- 4) хлорид аммония, ч. д. а., 10%-ный раствор;
- 5) аммиак, ч. д. а., 20—25% и 1%-ные растворы;
- 6) уксусная кислота, ч. д. а., 40%-ный раствор;
- 7) диметилглиоксим, ч. д. а., 1%-ный спиртовой раствор;
- 8) надсернохлористый аммоний (персульфат), ч. д. а., 10%-ный раствор;
- 9) уксуснокислый аммоний, ч. д. а., 30%-ный раствор.

Выполнение определения содержания никеля в отсутствие кобальта*. Величина навески сплава и объем соляной кислоты для ее растворения зависят от процентного содержания никеля в анализируемом образце. Навеску рассчитывают так, чтобы весовая форма находилась в пределах 0,1—0,2 г (табл. 26).

Таблица 26

Зависимость навески и количества HCl от содержания никеля в образце

Предполагаемое содержание никеля, %	Навеска, г	Количество (пл. 1,19), мл
0,05—0,2	4—3	30—35
0,2—0,5	3—2	30—25
0,5—1,5	2—1	25—20
1,5—10	1—0,5	20—15
10—50	0,3—0,1	—

* Соответствующую навеску стали или чугуна в виде мелких стружек, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 400—500 мл и растворяют в соответствующем объеме соляной кислоты

* Методика анализа применима для определения содержания никеля в присутствии вольфрамовой и кремниевой кислот.

(пл. 1,19) при умеренном нагревании на песчаной бане. Стакан накрывают часовым стеклом. После растворения к горячему раствору приливают 2—5 мл HNO₃ (пл. 1,4), перемешивают, закрывают стакан стеклом и снова нагревают до полного разложения темного мелкого осадка карбидов различных металлов (при анализе чугуна в нерастворимом остатке может содержаться графит—более крупные, легко всплывающие частички, которые в азотной кислоте не растворяются).

После окисления азотной кислотой раствор выпаривают осторожно на песчаной бане досуха. Стакан охлаждают и сухой остаток смачивают 10—15 мл HCl (пл. 1,19), вторично упаривают досуха и выдерживают на песчаной бане при температуре 130° (в течение 20—25 мин для получения кремниевой кислоты в нерастворимом состоянии (см. стр. 452). Стакан с остатком охлаждают, приливают в него 15—20 мл HCl (пл. 1,19), дают постоять 5 мин, затем приливают 70—80 мл горячей дистиллированной воды и нагревают при умеренном кипении, перемешивая стеклянной палочкой для растворения солей (5—10 мин). Нерастворившийся осадок графита, вольфрамовой и кремниевой кислот отфильтровывают из горячего раствора через бумажный фильтр, собирая фильтрат в чистый стакан емкостью 400—500 мл. Стакан промывают 4—5 раз небольшими порциями воды, сливая раствор на фильтр с осадком, давая каждый раз промывной жидкости стекать до конца в тот же стакан, в который собирали основной фильтрат. Затем осадок на фильтре еще два раза промывают небольшими порциями воды, собирая промывные воды в тот же стакан (следить за тем, чтобы носик воронки не касался раствора в стакане).

В полученный раствор приливают 30%-ный раствор винной или лимонной кислоты из расчета 5 г кислоты на 1 г навески образца и 5 мл 10%-ного раствора NH₄Cl. Раствор разбавляют водой до 150 мл и хорошо перемешивают, затем осторожно нейтрализуют 20—25%-ным раствором аммиака до появления слабого запаха. При этом в растворе не должен появляться какой-либо осадок (образование гидратов), что указывает на недостаток винной или лимонной кислоты. Затем раствор подкисляют несколькими каплями 40%-ной уксусной кислоты, нагревают на водяной бане до 60—70° и приливают тонкой струей при размешивании стеклянной палочкой 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима из расчета 10 мл на каждые 0,01 г никеля. Размешивают содержимое стакана еще 1—2 мин и приливают 1—2 мл разбавленного (1 : 2) раствора аммиака до слабого запаха. Проверяют полноту осаждения, дают осадку отстояться в течение 20—25 мин при 40—60°, после чего его отфильтровывают. В зависимости от количества осадка и требуемой точности анализа фильтрование производят через бумажный фильтр или через взвешенный фильтр-тигель № 3 или № 4, в котором осадок диметилглиоксимата никеля высушивают (при температуре 105—110°) и взвешивают. В любом случае осадок количественно переносят на фильтр. Стакан, в котором производилось осаждение никеля, ополаскивают 3—4 раза небольшими порциями теплого 1%-ного раствора аммиака, смывая осадок со стенок стакана стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Раствор после ополаскива

ния стакана переносят на фильтр с осадком, дожидаясь каждый раз, чтобы жидкость в воронке стекала до конца (для лучшего промывания осадка), затем осадок на фильтре промывают 2—3 раза холодной водой. Промытый осадок вместе с фильтром осторожно извлекают из воронки, заворачивают внутрь края, помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, обугливают, не допуская воспламенения, озоляют и прокаливают при температуре 800—825° до постоянной массы. Процентное содержание никеля x_{Ni} определяют по формуле

$$x_{Ni} = \frac{a \cdot 0,7858 \cdot 100}{g}, \quad (VI, 11)$$

где a — масса осадка NiO , г; g — навеска образца сплава, г; 0,7858 — фактор пересчета NiO на Ni .

Выполнение определения содержания никеля в присутствии кобальта. Реактивы и растворение навески для определения никеля описаны на стр. 306. После добавления винной или лимонной кислоты, разбавления раствора до 150 мл и нейтрализации его аммиаком производят окисление кобальта до трехвалентного. Для этого к раствору добавляют 5 мл избытка аммиака и 10 мл 10%-ного раствора персульфата аммония. Раствор кипятят 10 мин, затем охлаждают, добавляют несколько капель HCl (1 : 1) до слабокислой реакции, разбавляют горячей водой до 200—250 мл и приливают 75 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. После этого приливают 10—15 мл 30%-ного раствора уксуснокислого аммония и хорошо размешивают до выпадения осадка. Если осадок не образуется, следует прилить еще 3—5 мл CH_3COONH_4 и раствор вновь перемешать. Раствор с осадком выдерживают при 40—50° в течение 30—40 мин, после чего осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают. Затем рассчитывают процентное содержание никеля по формуле (VI, 11).

Определение никеля фотоколориметрическим методом. Метод основан на реакции образования растворимого окрашенного в красный цвет комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя. Состав образуемого комплекса пока полностью не установлен. Определению мешает большой избыток окислителя, так как он может вызвать обесцвечивание раствора. Определению мешают также железо, хром и марганец, поэтому при определении их связывают в растворимые бесцветные комплексные соединения сегнетовой солью (виннокислый калий-натрий). В этих условиях определению не мешают кобальт до 1,5%, молибден до 3%, хром до 18%, вольфрам до 18%, медь до 2%, ванадий до 1%. Измерение интенсивности окраски можно проводить визуальным методом, методом шкалы эталонных растворов, на фотоколориметре и спектрофотометре.

Реактивы:

- 1) соляная кислота, ч. д. а. (1 : 1);
- 2) азотная кислота, ч. д. а. (пл. 1,4);
- 3) сегнетова соль (виннокислый калий-натрий), 20%-ный раствор;

4) едкий натр, ч. д. а., 5%-ный раствор;

5) персульфат аммония, ч. д. а., 10%-ный раствор;

6) стандартный раствор никеля: навеску стандартного образца, содержащего 0,003 г никеля, растворяют в 20 мл HCl (1 : 1), затем окисляют ее HNO_3 (пл. 1,4), добавляя по каплям до прекращения вспенивания раствора. Раствор разбавляют водой до 50 мл и переносят количественно в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают; 1 мл полученного раствора содержит 0,00003 г никеля.

7) диметилглиоксим, 1%-ный щелочной раствор: 1 г измельченного диметилглиоксима растирают в ступке с 10 мл 5%-ного раствора $NaOH$ и затем разбавляют его тем же раствором щелочи до 100 мл. Если раствор непрозрачный, его перед употреблением фильтруют.

Выполнение определения. Навеску сплава 0,1 г растворяют в 20 мл соляной кислоты (1 : 1), затем окисляют азотной кислотой (пл. 1,4), добавляя ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, сопровождающегося выделением бурых окислов азота. Раствор разбавляют водой и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, охлаждают, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

5 мл полученного раствора переносят пипеткой в мерную колбу емкостью 100 мл (при больших концентрациях никеля растворы разбавляют еще раз), добавляют несколько капель азотной кислоты, затем 10 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли, раствор перемешивают, добавляют 10 мл 10%-ного раствора щелочи и 10 мл 10%-ного персульфата аммония. Раствор перемешивают в течение 1 мин и прибавляют 10 мл 1%-ного щелочного раствора диметилглиоксима, вновь перемешивают и выдерживают в течение 3 мин. Затем объем раствора доводят водой до метки, снова перемешивают и окрашенный комплекс фотометрируют с голубым светофильтром. Содержание никеля x_{Ni} определяют по калибровочной кривой.

Процентное содержание никеля вычисляют по формуле

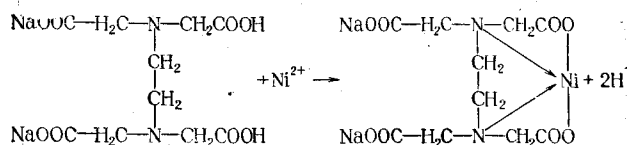
$$x_{Ni} = \frac{c \cdot 100 \cdot 100}{5 \cdot 1000g}, \quad (VI, 12)$$

где c — количество никеля, найденное по калибровочной кривой, мг; g — навеска исследуемого сплава, г.

Построение калибровочной кривой. В мерные колбы емкостью 100 мл вливают пипеткой соответственно 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 мл стандартного раствора, 10 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли, раствор перемешивают, добавляют 10 мл 10%-ного раствора щелочи и 10 мл 10%-ного раствора персульфата аммония. Раствор перемешивают, прибавляют 10 мл 1%-ного щелочного раствора диметилглиоксима, вновь перемешивают, выдерживают в течение 3 мин и доводят объем раствора водой до метки. Полученные растворы перемешивают и фотометрируют на фотоколориметре с голубым светофильтром. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности растворов D от концентрации c (см. рис. 114).

Определение никеля комплексонометрическим методом. Навеску стали или сплава, содержащих никель, переводят в раствор действием азотной кислоты или смесью азотной и соляной кислот. Осаждают уротропином гидроокиси Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} . Одновременно в оса-

док переходит вольфрамовая кислота (рН 6,0—6,5). После отделения осадка в фильтрате определяют никель титрованием раствором трилона Б:



В качестве индикатора используют мурексид.

Р е а к т и в ы:

- 1) азотная кислота, ч. д. а., раствор 1 : 1;
- 2) смесь азотной и соляной кислот: 250 мл азотной кислоты ч. д. а. (пл. 1,4), смешивают с 250 мл соляной кислоты, ч. д. а., (пл. 1,19) и разбавляют дистиллированной водой до 1 л;
- 3) соляная кислота, ч. д. а., раствор 1 : 1;
- 4) аммиак, ч. д. а., 25%-ный водный раствор;
- 5) уротропин, ч. д. а., 30%-ный раствор;
- 6) хлорид аммония, ч. д. а.;
- 7) мурексид: 0,2 г индикатора растирают в фарфоровой ступке с 20 г хлористого натрия. Реактив хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте;
- 8) трилон Б, 0,1 н. титрованный раствор: титр раствора трилона Б устанавливают по стандартному образцу и вычисляют по формуле

$$T_{\text{Тр.Б/Ни}} = \frac{A_{\text{Ни}} g v_1}{100 v_2 v_3},$$

где $T_{\text{Тр.Б/Ни}}$ — количество граммов никеля, соответствующее 1 мл раствора трилона Б; $A_{\text{Ни}}$ — содержание никеля в стандартном образце, %; v_1 — аликвотная часть раствора стандартного образца, взятая для титрования, мл; v_2 — объем стандартного раствора в мерной колбе, мл; v_3 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование аликвотной части стандартного образца, мл. Установление титра раствора трилона Б проводят в условиях, аналогичных анализу испытуемого материала.

Выполнение определения. Около 0,25 г хромоникелевой стали или сплава, взвешенных с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 300 мл и растворяют: сталь — в 30 мл азотной кислоты, сплав — в 30 мл смеси азотной и соляной кислот. После растворения навески металла осторожно прибавляют 100 мл воды, 2 г хлорида аммония, перемешивают и нагревают до 80°. К полученному раствору прибавляют по каплям 25%-ный раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроокисей.

Выпавший осадок растворяют в соляной кислоте (1 : 1), прибавляя ее до образования прозрачного раствора. Затем приливают 30%-ный раствор уротропина до полного выпадения осадка гидроокисей и еще 10 мл (избыток) и нагревают до 80° в течение 5 мин. Раствор с осадком количественно переносят в мерную колбу емкость 250 мл, охлаждают до комнатной температуры, доводят объем водой до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр

в чистую сухую колбу емкостью 250 мл, отбрасывая первую порцию фильтрата. Для определения никеля в коническую колбу емкостью 250 мл отбирают пипеткой 100,00 мл фильтрата, прибавляют 0,1 г мурексид, 2 мл 25%-ного раствора аммиака и титруют никель 0,1 н. раствором трилона Б до появления розовой окраски. Затем прибавляют еще 2 мл 25%-ного раствора аммиака и продолжают титровать до перехода окраски раствора из желтой в фиолетовую. Процентное содержание никеля x_{Ni} вычисляют по формуле

$$x_{\text{Ni}} = \frac{T_{\text{Тр.Б/Ни}} v_3 v_2 100}{v_1 g}, \quad (\text{VI}, 13)$$

где v_3 — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование аликвотной части испытуемого раствора, мл; v_2 — объем испытуемого раствора в мерной колбе, мл; v_1 — аликвотная часть испытуемого раствора, взятая для титрования никеля, мл; g — навеска стали или сплава, г.

Пример. Навеска стандартного образца 0,2614 г, содержащая 27,50% никеля, после соответствующей обработки переведена в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавлена водой до метки.

Для титрования никеля взято 100 мл фильтрата, на титрование которого затрачено 16,20 мл раствора трилона Б. Вычислить титр раствора трилона Б по никелю.

Р е ш е н и е:

1. Вычисляют содержание никеля в навеске стандартного образца

$$x = \frac{27,50 - 100}{0,2614} = \frac{27,50 \cdot 0,2614}{100} \text{ г.}$$

2. Определяют содержание никеля в аликвотной части раствора, соответствующее 16,20 мл раствора трилона Б, затраченного на титрование:

$$\begin{array}{rcl}
 \frac{27,50 \cdot 0,2614}{100} & - & 250 \text{ мл} \\
 x & - & 100 \text{ мл} \\
 x = \frac{27,50 \cdot 0,2614 \cdot 100}{100 \cdot 250} & \text{г.} &
 \end{array}$$

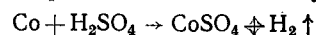
3. Рассчитывают количество граммов никеля, соответствующее 1 мл раствора трилона Б:

$$\begin{array}{rcl}
 \frac{27,50 \cdot 0,2614 \cdot 100}{100 \cdot 250} & - & 16,20 \text{ мл} \\
 T_{\text{Тр.Б/Ни}} & - & 1 \text{ мл} \\
 T_{\text{Тр.Б/Ни}} = \frac{27,50 \cdot 0,2614 \cdot 100}{100 \cdot 250 \cdot 16,20} & = & 0,00177 \text{ г/мл.}
 \end{array}$$

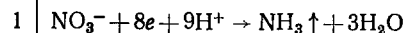
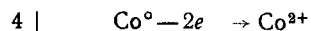
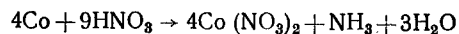
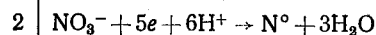
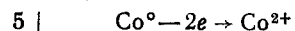
Кобальт широко используется в металлургии для производства сталей и сплавов; он придает сталям высокую твердость, термостойкость, кислотоупорность. Жаропрочные стали на основе кобальта применяются для изготовления частей двигателей внутреннего сгорания, турбин, реактивных двигателей, атомноэнергетических установок и др. Кобальт входит в состав быстрорежущих и твердых сплавов, применяемых для изготовления наконечников, резцов, сверл и т. п. Сверхтвердые сплавы представляют собой цементированные кобальтом карбиды вольфрама («ВК», «Победит» и др.). Они содержат обычно 78—88% вольфрама, 6—15% кобальта, 5—6% углерода. Эти сплавы ценны тем, что допускают громадные скорости металлообработки и не теряют твердости даже при температуре 1000°.

Стали, легированные кобальтом, применяются в химическом машиностроении для изготовления аппаратуры, противостоящей действию кислот, щелочей и других химических веществ.

Разбавленные соляная и серная кислоты медленно растворяют металлический кобальт с образованием солей двухвалентного кобальта:



Разбавленная азотная кислота медленно окисляет кобальт, восстанавливаясь до N_2 , NO , NO_2 и NH_3 , например



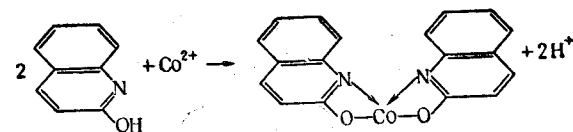
Концентрированная HNO_3 действует значительно более энергично, однако дымящая HNO_3 пассивирует кобальт, вследствие чего растворение прекращается. Кобальт легко растворяется при обычной температуре в смеси соляной и азотной кислот. Едкие щелочи не действуют на кобальт при обычной температуре.

Известны соединения двух-, трех- и четырехвалентного кобальта. Существует много методов определения кобальта.

Весовые методы. Из весовых методов наиболее распространено определение кобальта в виде металла после выделения его электролизом. Недостатком этого метода является необходимость предварительного отделения от мешающих элементов: Ni , Ag , Cu , As , Fe , Cr , Al , W , Mo , а также должны отсутствовать азотная кислота и ее соли. Весовое определение кобальта (в виде Co_3O_4) основано на осаждении кобальта органическими осадителями и последующем прокаливании полученного осадка при 750—850°. Получаемый оксид обычно имеет непостоянный состав. Поэтому взвешивание Co_3O_4 применимо только при определении небольших количеств кобальта (несколько миллиграммов).

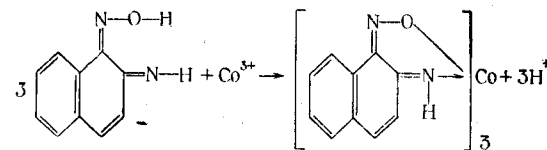
Определение кобальта осаждением Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH основано на выпадении осадка CoNH_4PO_4 . Полученный осадок прокаливают для получения весовой формы $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Пирофосфат кобальта является хорошей весовой формой. Основные ошибки определения связаны с частичной растворимостью CoNH_4PO_4 .

Определение с 8-оксихинолином основано на образовании внутрикомплексного соединения красного цвета, выпадающего в осадок при pH 4,12—11,6:



Осадок кристаллизуется с двумя молекулами воды, которую он теряет при 115°. Определению мешают ионы Al^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и другие, которые необходимо отделять.

1-Нитрозо-2-нафтиламин количественно осаждает кобальт в виде соединения

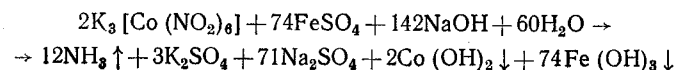
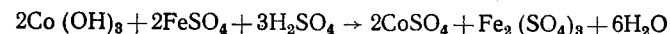


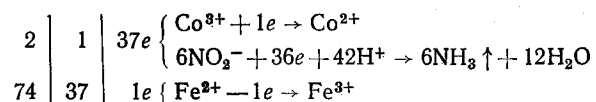
Весовая форма при температуре 110° $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}_2)_3$. Определению мешают ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Определение кобальта с реактивом Ильинского рекомендуется как один из наиболее пригодных методов для определения кобальта в разнообразных сплавах. Весовая форма $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 115°.

Объемные методы. Наиболее распространены методы определения кобальта, основанные на реакциях окисления — восстановления и комплексообразования. Широко распространен метод окисления двухвалентного кобальта в трехвалентный гексацианоферритом калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Точку эквивалентности устанавливают потенциметрически или амперометрически. Достоинство метода в том, что число мешающих определению элементов невелико и их влияние легко можно устранить маскировкой.

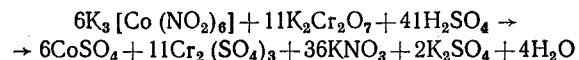
Перманганатометрический метод основан на осаждении кобальта в виде $\text{Co}(\text{OH})_3$ или $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ с последующим растворением в избытке титрованного раствора FeSO_4 :





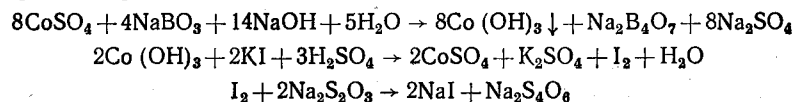
Избыток FeSO_4 оттитровывают раствором KMnO_4 .

Хроматометрический метод основан также на осаждении кобальта в виде $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, который затем растворяют в 0,4 н. растворе бихромата калия в присутствии серной кислоты:



Избыток бихромата калия оттитровывают раствором соли Мора, применяя в качестве индикатора раствор ферроина.

В иодометрическом методе получают осадок гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_3$, а затем на полученное соединение действуют раствором иодида калия, выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия:



Комплексонометрический метод определения кобальта основан на титровании кобальта комплексоном в присутствии металлохромных индикаторов. Так комплексное соединение кобальта с мукексидом окрашено в желтый цвет, в точке эквивалентности окраска переходит в фиолетовую (цвет свободного красителя).

Комплексное соединение кобальта с пирокатехиновым фиолетовым образуется при pH 8—10 и окрашено в синий цвет. В точке эквивалентности окраска переходит в фиолетовую.

Соединение кобальта с эриохромом черным Т образуется при pH около 10 и окрашено в красный цвет. В этом случае вводят избыток комплексона, который затем оттитровывают раствором ZnSO_4 или MgSO_4 . В точке эквивалентности окраска раствора переходит из синей в красную. Применяют и другие индикаторы.

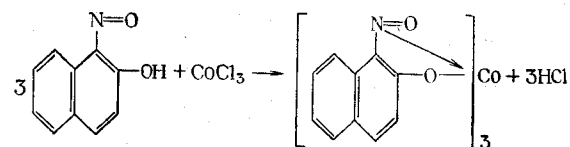
Фотометрические методы. Для фотометрического определения кобальта наибольшее значение имеют методы, основанные на применении реактивов: 1-нитрозо-2-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-R-соль), которые с кобальтом образуют окрашенные комплексные соединения. Эти реактивы можно использовать для определения кобальта в присутствии меди, никеля, железа и других катионов, которые хотя и образуют окрашенные соединения, однако легко разрушаются кислотами, в то время как комплексные соединения кобальта устойчивы.

Из неорганических реактивов самое распространенное применение имеет ион SCN^- , образующий с кобальтом соединение, окрашенное в синий цвет.

Полярографический метод. Этот метод определения кобальта основан на восстановлении Co^{3+} , связанного в комплексные ионы до ме-

талла или на восстановлении Co^{3+} до Co^{2+} . Метод пока не имеет широкого применения.

Весовое определение кобальта. Метод основан на осаждении кобальта α -нитрозо- β -нафтолом из слабокислого раствора:



Мешающие определению железо, хром и другие элементы предварительно отделяют окисью цинка. Полученный осадок нитрозо-нафтол-кобальтиата сжигают и переводят в сульфат кобальта, который прокаливают и взвешивают. По массе CoSO_4 находят содержание кобальта. Метод применим для определения кобальта в легированных сталях, содержащих 0,5—35% кобальта.

Реактивы:

- 1) соляная кислота, ч. д. а., пл. 1,19 и разбавленная 1 : 1; 1 : 4 и 1 : 100;
- 2) азотная кислота, ч. д. а., пл. 1,4;
- 3) серная кислота, ч. д. а., пл. 1,84 и разбавленная 1 : 1;
- 4) едкий натр, ч. д. а., 0,5%-ный раствор;
- 5) окись цинка, суспензия в воде: 80—100 г прокаленной при 800—900° и тонкорастертой окиси цинка смешивают с 500 мл горячей воды;
- 6) α -нитрозо- β -нафтол, 2%-ный раствор: 2 г реактива смешивают с 50 мл ледяной уксусной кислоты и растворяют на холоду, прибавляют 50 мл горячей воды, хорошо перемешивают и фильтруют через фильтр «белая лента».

Выполнение определения. Для определения содержания кобальта берут следующие навески:

Содержание кобальта, %	Навеска стали, г
0,5—4,0	1
4—8	0,5
8—16	0,25
16—35	0,10

Соответствующую навеску, с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 300—400 мл, приливают 30—50 мл соляной кислоты пл. 1,19, стакан накрывают часовым стеклом и умеренно нагревают до растворения навески. Затем, слегка сдвинув часовое стекло, осторожно, по каплям прибавляют азотную кислоту пл. 1,4 до прекращения вспенивания раствора и еще избыток 5—10 мл. Окисленный раствор продолжают нагревать и выпаривают досуха.

К сухому остатку приливают 5 мл соляной кислоты пл. 1,19 и вновь выпаривают досуха. Эту операцию повторяют еще два раза. Затем к остатку приливают 10—15 мл соляной кислоты пл. 1,19 и содержимое стакана нагревают до растворения солей. К раствору приливают 150—200 мл горячей воды, нагревают до 80—90° и обмывают часовое стекло водой из промывалки над стаканом с раствором. Выпавший осадок (кремниевая, вольфрамовая, ниобиевая и другие кислоты) отфильт-

ровывают через два фильтра «белая лента», собирая фильтрат в чистую коническую колбу емкостью 500 мл. Осадок на фильтре промывают 5—7 раз соляной кислотой, разбавленной 1 : 100, собирая промывные воды в ту же коническую колбу. Раствор в колбе накрывают и сохраняют (основной раствор).

Осадок на фильтре обрабатывают 50 мл горячего 0,5%-ного раствора NaOH (для растворения вольфрамовой кислоты, если она присутствует) и промывают 5—7 раз горячей водой. Фильтрат и промывные воды выбрасывают.

Оставшийся осадок на фильтре промывают 5—7 раз горячей HCl, разбавленной 1 : 1 (для растворения соосажденного кобальта), собирая промывные воды в чистый стакан емкостью 250—300 мл. Фильтр с осадком выбрасывают, а содержимое стакана выпаривают досуха, смачивают 5 мл HCl (пл. 1,19) и снова выпаривают досуха. Полученные соли растворяют в 5—8 мл соляной кислоты (пл. 1,19), приливают 80—100 мл горячей воды и нагревают до температуры 80—90°. Выпавший осадок (кремниевая, ниобиевая кислоты) отфильтровывают через фильтр «белая лента» с небольшим количеством бумажной массы. Фильтрат собирают в чистый стакан. Фильтр с осадком промывают 5—6 раз горячей HCl (1 : 100), собирая промывные воды в тот же стакан. Полученный раствор количественно присоединяют к основному раствору. Фильтр с осадком выбрасывают. Раствор в колбе выпаривают до объема 250—300 мл и в горячий раствор приливают небольшими частями (при энергичном перемешивании) горячую суспензию окиси цинка до полного выпадения осадка гидроокисей металлов, о чем свидетельствует появление на дне колбы небольшого избытка окиси цинка. Раствор с осадком оставляют на 5—10 мин, затем осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают 6—8 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан емкостью 700—800 мл. Раствор в стакане накрывают и сохраняют (первый фильтрат).

Фильтр с осадком переносят в колбу, в которой производилось осаждение, приливают 30 мл HCl, разбавленной 1 : 1, и измельчают фильтр стеклянной палочкой. Если осадок гидроокисей металлов полностью не растворился, приливают еще HCl (1 : 1) до полного растворения осадка. После этого раствор в колбе разбавляют горячей водой до 250—300 мл, нагревают до 70—80° и переосаждают гидроокиси металлов. Для этого к горячему раствору вновь прибавляют небольшими частями (при перемешивании) горячую суспензию окиси цинка до полного выпадения гидроокисей металлов (появление на дне стакана небольшого избытка окиси цинка). Раствор с осадком оставляют на 5—10 мин в теплом месте и фильтруют через фильтр «синяя лента», собирая фильтрат в чистый стакан. Осадок на фильтре промывают 5—8 раз горячей водой, собирая промывные воды в тот же стакан. Полученный раствор количественно присоединяют к первому фильтрату, а осадок с фильтром выбрасывают.

Раствор в стакане выпаривают до 300 мл, затем добавляют 15 мл HCl (пл. 1,19) и при температуре 70° медленно, при помешивании,

приливают 2%-ный раствор α -нитрозо- β -нафтола из расчета 10 мл на каждые 0,01 г кобальта. Содержимое стакана кипятят 5 мин и оставляют в теплом месте на 1 ч. При содержании кобальта в анализируемой стали до 1% раствор с осадком оставляют на 12 ч.

Полученный осадок количественно переносят на фильтр «синяя лента», промывают 6—8 раз соляной кислотой (1 : 4) и 3—4 раза — горячей водой. Фильтр с осадком осторожно заворачивают в другой фильтр, помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, посыпают тонким слоем щавелевокислого аммония (около 1 г), высушивают и озоляют в прикрытом крышкой тигле. Затем снимают крышку и прокаливают тигель с осадком при 750—800° в течение 50—60 мин.

Если в анализируемой стали содержится более 10% никеля, то осадок после прокаливания растворяют в 30 мл соляной кислоты при нагревании. Раствор переносят в стакан емкостью 600—700 мл, разбавляют водой до 350—400 мл и снова осаждают кобальт, как описано выше, α -нитрозо- β -нафтолом.

Осадок после прокаливания в тигле смачивают 3—4 мл азотной кислоты (пл. 1,4), осторожно нагревают до удаления избытка кислоты и охлаждают. Затем приливают 2 мл серной кислоты (1 : 1), осторожно выпаривают до прекращения выделения паров H_2SO_4 и прокаливают в течение 3—5 мин при 450—500°, охлаждают, смачивают 2—3 каплями воды, снова осторожно выпаривают и прокаливают при 450—500° до постоянной массы (взвешивание производят после охлаждения в эксикаторе).

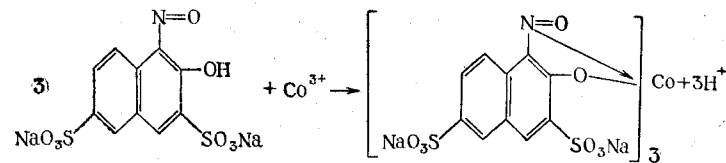
Одновременно проводят контрольный (холостой) опыт на загрязнение реактивов (выполняют все операции только без навески стали).

Процентное содержание кобальта x_{Co} вычисляют по формуле

$$x_{Co} = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4) 0,3802 \cdot 100}{g}, \quad (VI, 14)$$

где m_1 — масса тигля с осадком сернокислого кобальта, г; m_2 — масса пустого прокаленного тигля, г; m_3 — масса тигля с осадком в холодном опыте, г; m_4 — масса пустого прокаленного тигля в холодном опыте, г; g — навеска стали, г.

Фотоколориметрический метод определения кобальта. В настоящее время наилучшим колориметрическим методом определения кобальта является метод определения с нитрозо-R-солью. Нитрозо-R-соль (1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты динатриевая соль) образует с солями кобальта внутрикомплексное соединение красного цвета, хорошо растворимое в воде:



Окраска комплекса усиливается при нагревании раствора. Медь, никель, железо также взаимодействуют с нитрозо-R-солью, однако получающиеся комплексные соединения являются непрочными и разрушаются азотной кислотой при нагревании. По чувствительности метод превосходит полярграфический.

Р е а к т и в ы:

- 1) соляная кислота, пл. 1,19 и разбавленная 1 : 1;
- 2) азотная кислота, ч. д. а., пл. 1,4 и разбавленная 1 : 1;
- 3) серная кислота, ч. д. а., пл. 1,84 и разбавленная 1 : 100;
- 4) аммиак, ч. д. а., 25%-ный водный раствор;
- 5) нитрозо-R-соль, 0,1%-ный водный раствор;
- 6) ацетат натрия, ч. д. а., 50%-ный раствор.

В ы п о л н е н и е а н а л и з а. Навеску стали около 0,1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 10 мл HCl (пл. 1,19), стакан накрывают часовым стеклом и умеренно нагревают до растворения навески. Затем слегка отодвинув часовое стекло, приливают осторожно по каплям азотную кислоту (пл. 1,4) до прекращения вспенивания раствора и добавляют еще 2—3 мл HNO₃. Окисленный раствор нагревают до растворения навески и удаления окислов азота, затем охлаждают, осторожно добавляют 5 мл серной кислоты (пл. 1,84) и нагревают до выделения белых паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, приливают 50—60 мл воды и нагревают до растворения солей, охлаждают и фильтруют через двойной фильтр «белая лента», собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 200 мл. Фильтр с осадком промывают 5—8 раз серной кислотой (1 : 100), собирая промывные воды в ту же колбу. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Пипеткой 5 мл полученного раствора помещают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 5 мл воды, нейтрализуют раствором аммиака, приливая его до начала выпадения осадка гидроокисей металлов, а затем приливают по каплям соляную кислоту (1 : 1) до растворения осадка гидроокисей и еще избыток ее 1 мл. После этого к раствору приливают 5 мл 50%-ного раствора уксуснокислого натрия, 10 мл 0,1%-ного раствора нитрозо-R-соли, нагревают до кипения и кипятят 1 мин. К горячему раствору осторожно приливают 10 мл азотной кислоты (1 : 1), и кипятят еще 1 мин. Полученный раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем водой до метки и хорошо перемешивают.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете толщиной слоя 50 мм (при содержании кобальта до 1,0%) и в кювете толщиной слоя 30 мм (при содержании кобальта от 1,0 до 3,0%).

Параллельно проводят холостой опыт и анализ стандартного образца. Холостой опыт содержит все реактивы, кроме навески испытуемой стали. В анализе стандартного образца содержатся все те же реактивы, только вместо навески испытуемой стали берут навеску стандартного образца, близкого по химическому составу к испытуемому образцу, и с известным содержанием кобальта.

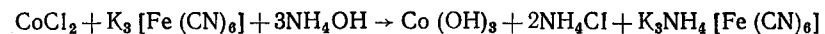
Нуль гальванометра фотоколориметра устанавливают по холостой пробе, подготовленной параллельно и аналогично исследуемому раствору.

Содержание кобальта определяют методом сравнения со стандартным образцом стали, анализируемым параллельно и аналогично с исследуемым образцом, и процентное содержание кобальта x_{Co} вычисляют по формуле

$$x_{Co} = \frac{aD_{иссл}}{D_{ст}}, \quad (VI, 15)$$

где a — содержание кобальта в стандартном образце, %; $D_{иссл}$ — оптическая плотность раствора исследуемого образца; $D_{ст}$ — оптическая плотность раствора стандартного образца. Содержание кобальта можно вычислить также по калибровочному графику.

Определение кобальта потенциометрическим (некомпенсационным) методом. Метод основан на окислении кобальта титрованным раствором (в избытке) железосинеродистого калия в аммиачном растворе по реакции



Избыток ферроцианида калия оттитровывают раствором сернокислого кобальта по реакции

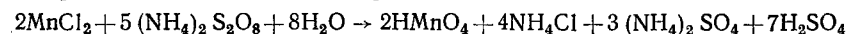


Конец реакции определяют некомпенсационным потенциометрическим методом с применением биметаллической пары электродов вольфрам — платина.

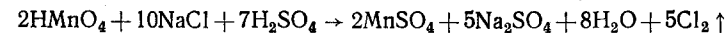
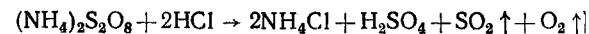
Определению кобальта данным методом мешают хром и марганец. Для устранения влияния хрома его окисляют персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра как катализатора:



Одновременно окисляется и марганец:



Избыток персульфата аммония разрушают кипячением в кислой среде, а марганцовую кислоту — добавлением раствора хлористого натрия:

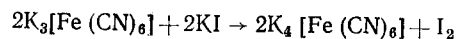


При наличии в сплаве марганца он будет титроваться вместе с кобальтом, и, следовательно, в этом случае будет определено суммарное количество кобальта и марганца. Для определения содержания кобальта марганец анализируют из отдельной навески и результат вычитают из общего количества кобальта и марганца.

Для связывания ионов железа и других ионов, мешающих определению, в раствор добавляют лимоннокислый аммоний.

Р е а к т и в ы:

- 1) соляная кислота, ч. д. а., пл. 1,19;
- 2) азотная кислота, ч. д. а., пл. 1,4;
- 3) серная кислота, ч. д. а., пл. 1,84;
- 4) персульфат аммония, ч. д. а., 20%-ный раствор;
- 5) нитрат серебра, ч. д. а., 0,2%-ный раствор;
- 6) хлорид натрия, ч. д. а., 5%-ный раствор;
- 7) сульфат аммония, ч. д. а., 25%-ный раствор;
- 8) лимонная кислота, ч. д. а., 30%-ный раствор;
- 9) железосинеродистый калий, 0,05 н. раствор: для получения исходного вещества $K_3[Fe(CN)_6]$ его дважды перекристаллизуют из водного раствора и высушивают при 100° . Титр $K_3[Fe(CN)_6]$ можно также установить по титрованному раствору $Na_2S_2O_3$:



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия, предварительно связав $K_4[Fe(CN)_6]$ в комплексное соединение цинком.

Для установления титра в коническую колбу помещают пипеткой 25 мл раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, прибавляют 10 мл 1 н. раствора KI и хорошо перемешивают. Затем приливают 20 мл 4 н. HCl, закрывают колбу пробкой, дают постоять 1 мин, приливают 10 мл 30%-ного $ZnSO_4$, перемешивают и титруют 0,05 н. раствором $Na_2S_2O_3$, прибавляя в конце титрования крахмал. Титрование ведут до исчезновения синей окраски раствора. Лучше титр раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ устанавливать по стандартному образцу, близкому по химическому составу к испытуемому;

- 10) аммиак, 25%-ный раствор;
- 11) сульфат кобальта (II), 0,05 н. раствор: в стакан емкостью 700 мл наливают 25 мл 25%-ного раствора $(NH_4)_2SO_4$, 50 мл 30%-ного раствора лимоннокислого аммония, 135 мл 25%-ного аммиака, 25,00 мл раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, разбавляют водой до 300 мл и титруют раствором $CoSO_4$, определяя конец титрования потенциометрически. Соотношение концентраций вычисляют по формуле

$$K = \frac{v_1}{v_2},$$

где v_1 — объем раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, мл; v_2 — объем раствора $CoSO_4$, мл.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я. В зависимости от содержания кобальта берут следующие навески:

Содержание кобальта, %	Навеска, г
1—5	1
5—10	0,5
10—30	0,25
30—60	0,1

Навеску растворяют в 30 мл соляной кислоты (пл. 1,19) и 10 мл азотной кислоты (пл. 1,4), затем добавляют 10 мл серной кислоты (пл. 1,84) и выпаривают до начала выделения ее паров, охлаждают и растворяют в воде, доводя водой общий объем раствора до 250 мл. К раствору приливают 10 мл 0,2%-ного раствора нитрата серебра и 50 мл 20%-ного раствора персульфата аммония. Избыток персульфата аммония удаляют кипячением раствора. Затем прибавляют 10 мл 5%-ного хлорида натрия, перемешивают до исчезновения окраски марганцевой кислоты и охлаждают.

В стакан емкостью 700 мл наливают следующие реактивы в строгой последовательности: 25 мл 25%-ного раствора $(NH_4)_2SO_4$, 50 мл 30%-ного раствора лимоннокислого аммония, 135 мл 25%-ного аммиака, из бюретки приливают раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ в зависимости от содержания кобальта в образце (до 5%—25 мл, от 5 до 35%—50 мл, от 35 до 60%—75 мл). Содержимое стакана тщательно перемешивают, вливают в эту смесь небольшими порциями весь испытуемый раствор, охлаждая раствор после каждого прибавления, так чтобы температура раствора была не выше 20° . Колбу, в которой содержался испытуемый раствор, ополаскивают водой и приливают ее в стакан со смесью.

Избыток введенного железосинеродистого калия оттитровывают раствором сернокислого кобальта. Точку эквивалентности определяют потенциометрически. Вместе с кобальтом титруется марганец. Если марганец присутствует, то его содержание определяют из отдельной навески и учитывают при вычислении кобальта. Процентное содержание кобальта x_{Co} вычисляют по формуле

$$x_{Co} = \frac{(v_1 - v_2 K) T_{K_3[Fe(CN)_6]/Co} 100}{g} - x_{Mn} 1,07, \quad (VI, 16)$$

где v_1 — объем раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, прилитый к испытуемому раствору, мл; v_2 — объем раствора $CoSO_4$, израсходованный на титрование избытка $K_3[Fe(CN)_6]$, мл; K — коэффициент соотношения растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $CoSO_4$; $T_{K_3[Fe(CN)_6]/Co}$ — титр раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ по кобальту, г/мл; 1,07 — коэффициент (не имеет строго постоянного значения; при анализе сплавов, содержащих более 0,8% марганца).

§ 37. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Марганец наряду с хромом, ванадием, молибденом, никелем и другими металлами относится к легирующим элементам. Марганец практически содержится во всех железных сплавах, а также в ряде технических и чистых металлов. В сплавах он находится в виде сульфида MnS , карбидов Mn_3C и Mn_3C_4 , силицида $MnSi$, нитридов Mn_3N_2 и Mn_5N_2 , силикатов $MnSiO_3$ и Mn_2SiO_4 .

На практике обычно определяют общее содержание марганца. Марганец снижает содержание серы в железных сплавах, так как растворимость MnS в жидком железе меньше, чем растворимость FeS , что способствует переходу серы в виде MnS в шлак. Кроме того, часть сульфида марганца, остающегося в металле, связывая серу и обладая высокой температурой плавления, ослабляет вредное влияние серы. Обычно в сталях содержится около 0,3—0,8% марганца. В конструкционных, нержавеющих, кислотоупорных и других специальных сталях содержание марганца составляет 2—3% и доходит до 15%. В чугунах содержится обычно 0,5—4,0% марганца. В некоторых сортах чугуна его содержание доходит до 10—25%. Содержание марганца в некоторых сплавах приведено в табл. 27.

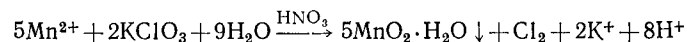
Таблица 27

Содержание марганца и хрома в некоторых сплавах

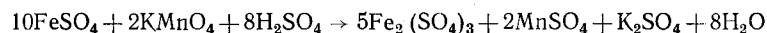
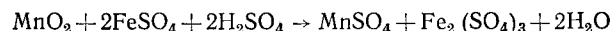
Наименование сплава	Марка сплава	ГОСТ	Содержание, %	
			марганца	хрома
Ферромарганец	Mn6, Mn7	4755—49	70—75	—
Ферросилиций	Cu45	1415—61	0,8	0,5
Ферровольфрам	В0, В1	4758—55	0,2	—
Сталь	35ГЛ	7832—65	1,20—1,60	0,30
Сталь	12ХН2	4543—61	0,30—0,60	0,60—0,90
Сталь	20Л	927—65	0,35—0,75	0,30
Сталь	16ГС	5520—62	0,90—1,20	0,30
Сталь	Х6ВФ	5950—63	0,15—0,40	5,5—7,0
Чугун	341	5164—49	20,10—25,00	—

Марганец определяют преимущественно объемными методами. Методика определения зависит от наличия хрома и его количества. Содержание марганца в ферросплавах контролируется по ГОСТ 2887-45.

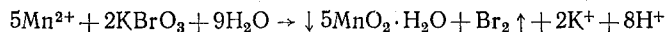
Хлоратный метод, применяемый для определения высокого содержания марганца, заключается в осаждении его хлорноватокислым калием при кипячении азотнокислого раствора



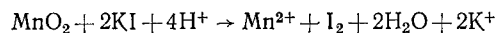
Осадок отфильтровывают и растворяют в избытке титрованного раствора соли Мора или щавелевой кислоты, избыток которых затем оттитровывают раствором марганцовокислого калия:



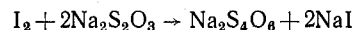
Иодометрический метод определения содержания марганца состоит в том, что к раствору марганца в присутствии железа в сернокислой или азотнокислой среде прибавляют бромат калия для окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} :



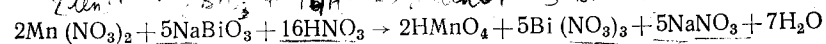
Если железо в растворе отсутствует, добавляют FeSO_4 или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ в соотношении $\text{Fe} : \text{Mn} 1 : 1$, так как наличие ионов железа способствует выпадению осадка нужного состава. Осадок отфильтровывают, промывают, добавляют к нему 50—75 мл дистиллированной воды, 5 мл 20%-ного фторида калия для связывания железа, 5 мл 4 н. серной кислоты и 1—2 г иодида калия:



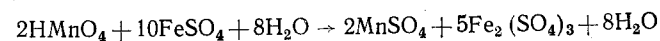
Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Висмутатный метод основан на окислении Mn^{2+} до Mn^{7+} в кислой среде висмутатом натрия. Процесс протекает без катализатора при комнатной температуре по уравнению

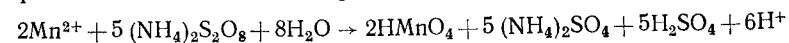


Избыток NaBiO_3 отфильтровывают, к фильтрату добавляют титрованный раствор двойной сернокислой соли железа (II) и аммония в избытке:

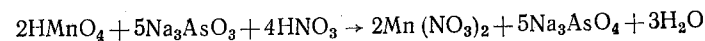


Избыток соли Мора оттитровывают раствором марганцовокислого калия.

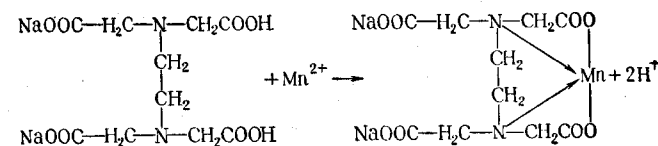
Персульфатно-серебряный метод основан на окислении Mn^{2+} до Mn^{7+} персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра в качестве катализатора:



Полученную марганцовую кислоту оттитровывают раствором арсенита натрия или арсенитнитрита натрия:

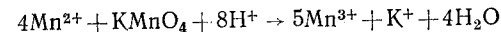


Комплексонометрический метод основан на связывании ионов Mn^{2+} в комплексное соединение титрованным раствором трилона Б по уравнению



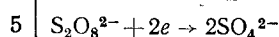
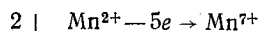
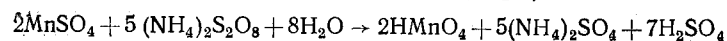
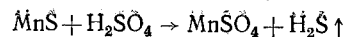
В качестве индикатора используют хромоген черный ЕТ-00 или хром темно-синий. В зависимости от условий определение можно выполнять методом прямого титрования или оттитровыванием избытка добавленного раствора трилона Б.

Потенциометрический метод заключается в окислении иона Mn^{2+} до Mn^{3+} марганцовокислым калием в присутствии пирофосфата натрия:

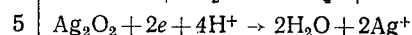
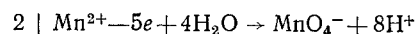
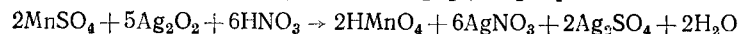
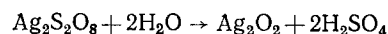
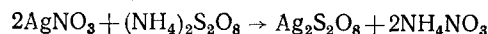


Наибольшее распространение получили персульфатно-серебряный, потенциометрический и комплексонометрический методы определения марганца.

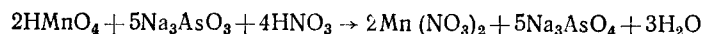
Персульфатно-серебряный метод определения марганца. Двухвалентный марганец в азотнокислом или сернофосфорнокислом растворе окисляется до семивалентного персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра как катализатора.



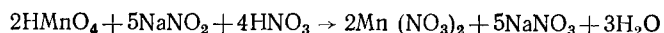
При этом раствор окрашивается в характерный фиолетовый цвет. Роль ионов серебра заключается в передаче кислорода от окислителя $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ к восстановителю Mn^{2+} образующейся перекисью серебра:



Полученную марганцовую кислоту титруют раствором арсенита натрия:



Процесс восстановления Mn^{7+} при этом идет не стехиометрически, так как часть ионов Mn^{7+} восстанавливается до Mn^{3+} и Mn^{4+} . Марганцовую кислоту можно титровать нитритом натрия.



Процесс восстановления Mn^{7+} протекает при этом стехиометрически, но длительное время, что затрудняет титрование, очень медленно особенно в конце.

Наличие арсенита ускоряет эту реакцию. Наиболее выгодно титровать марганцовую кислоту смесью арсенита и нитрита натрия, так как нитрит натрия предотвращает образование промежуточных валентностей марганца, а арсенит натрия ускоряет реакцию. Таким образом, оба компонента смеси NaNO_2 и Na_3AsO_3 оказывают при совместном присутствии на процесс восстановления (титрования) положительное влияние. Перед титрованием ионы серебра должны быть удалены из раствора прибавлением к нему хлорида натрия.

Определению марганца персульфатным методом мешает высокое содержание хрома (выше 1,5—2%) и кобальта, вызывающих окраску раствора, на фоне которой трудно установить конец титрования. В этом случае для отделения марганца от хрома, железа, алюминия, вольфрама и других металлов применяют окись цинка, которая осаждает указанные металлы, а в растворе остаются марганец, кобальт и никель.

Реактивы:

- 1) надсернистый аммоний (персульфат), ч. д. а., 25%-ный;
- 2) азотная кислота (пл. 1,4), ч. д. а.;
- 3) серная кислота (пл. 1,84), ч. д. а., и раствор 1 : 4;
- 4) фосфорная кислота (пл. 1,7), ч. д. а.;
- 5) смесь кислот: к 500 мл воды приливают тонкой струей при размешивании 125 мл серной кислоты (пл. 1,84), немного охлаждают, добавляют 275 мл азот-

ной кислоты (пл. 1,4) и 100 мл ортофосфорной кислоты (пл. 1,7) и затем размешивают. К смеси добавляют 30 мл воды, в которой предварительно растворен 1 г AgNO_3 ;

6) раствор арсенитнитрита натрия: 6,5 г мышьяковистого ангидрида As_2O_3 ч. д. а. помещают в стакан емкостью 600—700 мл, содержащей 125 мл горячего 16%-ного раствора NaOH , растворяют As_2O_3 при умеренном нагревании и перемешивании. После растворения мышьяковистого ангидрида к раствору приливают 500 мл холодной воды, раствор нейтрализуют разбавленной серной кислотой (1 : 2) по лакмусу и прибавляют ее избыток 2—3 мл. Избыток серной кислоты нейтрализуют по лакмусу бикарбонатом натрия (сухим или 20%-ным раствором). К полученному раствору приливают 25 мл воды, в которой предварительно растворено 4,25 г NaNO_2 . Смесь хорошо перемешивают и переливают в склянку емкостью 7—8 л. Содержимое склянки разбавляют водой до 5 л, закрывают притертой пробкой и хорошо перемешивают. Заменяют стеклянную пробку резиновой с двумя отверстиями, в одно из которых вставляют сифонную трубку со стекланным крапом для наполнения бюретки этим раствором, в другое вставляют хлоркальциевую трубку со стеклянной ватой; на наружный конец хлоркальциевой трубки надевают резиновую грушу. Титр раствора устанавливают по стандартному образцу, выполняя определение аналогично ходу определения анализируемого образца. Титр раствора арсенитнитрита по Mn вычисляют по формуле

$$T_{\text{Na}_3\text{AsO}_3/\text{Mn}} = \frac{A_{\text{Mn}} g}{100 \cdot v},$$

где A_{Mn} — содержание марганца в стандартном образце, %; g — навеска стандартного образца, г; v — количество раствора арсенитнитрита натрия, израсходованное на титрование марганцовой кислоты, мл;

- 7) хлорид серебра, ч. д. а., 0,5%-ный раствор;
- 8) хлорид натрия, ч. д. а., 0,5%-ный раствор;
- 9) карбонат натрия, безводный, ч. д. а., 25%-ный раствор;
- 10) окись цинка: 20—25 г мелкоизмельченной и прокаленной окиси цинка, ч. д. а., хорошо растирают в фарфоровой ступке с 50—60 мл горячей воды (40—50°) до пастообразного состояния. Далее ее переносят в стакан емкостью 200—250 мл и добавляют еще 50—60 мл воды. Перед употреблением смесь хорошо размешивают стеклянной палочкой для придания ей однородной консистенции;
- 11) смесь кислот: к 50 мл воды приливают тонкой струей при размешивании 150 мл серной кислоты (пл. 1,84) и после охлаждения приливают 200 мл азотной кислоты (пл. 1,4).

Выполнение определения марганца при содержании хрома не выше 2%. Навеску 0,2—0,3 г средней пробы стали или чугуна в виде мелкой стружки помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют в 20—25 мл смеси серной, азотной и ортофосфорной кислот, содержащей нитрат серебра. Растворение навески проводят в вытяжном шкафу, вначале без нагревания, закрыв колбу часовым стеклом. После прекращения бурной реакции колбу ставят на песчаную баню и нагревают до слабого кипения жидкости до растворения всей навески и удаления окислов азота. (В полученном растворе может оказаться темный осадок графита, который при взбалтывании колбы легко всплывает.) После растворения в колбу добавляют 60—70 мл горячей воды, приливают к нему 5 мл 0,5%-ного раствора нитрата серебра и 10—15 мл 25%-ного раствора персульфата аммония. Раствор быстро нагревают до кипения и кипятят 1,5—2 мин (но не больше, так как частично может разлагаться HMnO_4). За начало кипения следует принимать момент образования

крупных пузырьков по всему объему раствора. Раствор должен иметь фиолетово-красную окраску и быть прозрачным. Наличие бурого осадка свидетельствует об образовании $MnO(OH)_2$ за счет разложения NH_4MnO_4 . Появление белой мути свидетельствует о выпадении $AgCl$, который анализу не мешает. Колбу с содержимым после кипячения выдерживают 2—3 мин, а затем, закрыв ее стаканом, охлаждают под краном в струе холодной воды до 15—20°.

Охлажденный раствор сплава титруют раствором арсенитнитрита натрия сначала быстро, а затем медленно, хорошо перемешивая, до исчезновения розовой окраски. При этом раствор в колбе имеет зеленый или желтый цвет вследствие наличия солей хрома, никеля и т. д. Это надо учитывать, чтобы не перетитровать раствор. Процентное содержание марганца x_{Mn} вычисляют по формуле

$$x_{Mn} = \frac{v T_{Na_3AsO_3/Mn} 100}{g}, \quad (VI, 17)$$

где v — количество раствора арсенитнитрита натрия, израсходованное на титрование марганцевой кислоты, мл; $T_{Na_3AsO_3/Mn}$ — титр раствора арсенитнитрита натрия по марганцу, г; g — навеска образца, г.

При определении марганца в чугунах и углеродистых сталях вместо раствора арсенитнитрита натрия можно использовать раствор тиосульфата, приготовленного растворением 0,65 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и 0,2 г $NaNO_2$ в 1 л воды.

Выполнение определения марганца при содержании хрома более 2%. Навеску 1,5 г средней пробы стали растворяют в конической колбе емкостью 250 мл в 30—35 мл разбавленной серной кислоты (1 : 4) при умеренном нагревании на песчаной бане.

При прекращении реакции к раствору приливают небольшими количествами (по 0,3—0,5 мл) 5—6 мл азотной кислоты (пл. 1,4) и нагревают до кипения, кипятят 3—5 мин для удаления бурых окислов азота. Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, ополаскивая колбу, в которой производилось растворение, горячей водой. Раствор в мерной колбе несколько охлаждают и приливают к нему 25%-ный раствор карбоната натрия до выпадения незначительного осадка гидроокиси железа, который затем растворяют прибавлением нескольких капель серной кислоты (1 : 4). Подготовленный таким образом раствор нагревают до 65—75° и приливают к нему небольшими количествами (по 3—4 мл) взмученную в воде окись цинка, хорошо взбалтывая каждый раз содержимое колбы. Прибавление ZnO продолжают до наступления полной коагуляции осадков гидроокиси железа и др. Осадок, обычно темно-желтого цвета, в этот момент должен хорошо осесть, а раствор над ним стать прозрачным. В осадке будут находиться железо, хром, вольфрам, алюминий и другие металлы, а также небольшой избыток ZnO . В растворе остаются марганец, часть никеля и кобальт. Содержимое колбы нагревают 3—5 мин на водяной

бане при 75—80°, а затем раствор охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. Дают осадку отстояться и осторожно, не взмучивая его, отбирают 50 мл раствора. Раствор пипеткой переносят в стакан емкостью 300 мл, добавляют 15—20 мл смеси серной и азотной кислот, 60—70 мл горячей воды, 5 мл 0,5%-ного раствора $AgNO_3$ и 10—15 мл 25%-ного раствора персульфата аммония. Раствор быстро нагревают до кипения, кипятят 1,5—2 мин (но не больше), выдерживают 2—3 мин на столе и, накрыв колбу стаканом, охлаждают раствор под краном в струе холодной воды до 15—20°. Полученный раствор титруют раствором арсенитнитрита натрия.

Процентное содержание марганца x_{Mn} определяют по формуле

$$x_{Mn} = \frac{v T_{Na_3AsO_3/Mn} 250 \cdot 100}{50g}, \quad (VI, 18)$$

где v — количество раствора арсенитнитрита натрия, израсходованное на титрование 50 мл анализируемого раствора, мл; $T_{Na_3AsO_3/Mn}$ — титр раствора арсенитнитрита натрия по марганцу, г; g — навеска анализируемого образца, г.

Пример 1. Для определения титра раствора арсенитнитрита взята навеска стандартного образца 0,9428 г, содержащая 0,76% Мп. На титрование ее после соответствующей обработки израсходовано 16,85 мл рабочего раствора арсенитнитрита натрия. Вычислить $T_{Na_3AsO_3/Mn}$.

Решение.

1. Определяют содержание марганца в навеске стандартного образца:

$$0,76 \text{ г Мп} - 100$$

$$x \text{ » Мп} - 0,9428$$

$$x = \frac{0,76 \cdot 0,9428}{100} \text{ г.}$$

2. Рассчитывают количество граммов марганца, соответствующее 1 мл рабочего раствора арсенитнитрита натрия:

$$16,85 \text{ мл} - \frac{0,76 \cdot 0,9428}{100} \text{ г Мп}$$

$$1 \text{ мл} - x \text{ » Мп}$$

$$x = \frac{0,76 \cdot 0,9428}{100 \cdot 16,85} = 0,00043 \text{ г/мл; } T_{Na_3AsO_3/Mn} = 0,00043 \text{ г/мл.}$$

Пример 2. Для определения содержания марганца в образце стали марки 12ХН2 взята навеска 1,5682 г. После соответствующей обработки на титрование ее израсходовано 14,20 мл 0,0535 н. раствора арсенитнитрита натрия.

Вычислить процентное содержание марганца в исследуемом образце.

Решение.

1. Вычисляют титр раствора арсенитнитрита натрия по марганцу:

$$T_{Na_3AsO_3/Mn} = \frac{N_{Na_3AsO_3} \text{ г-экв Мп}}{1000},$$

$$T_{Na_3AsO_3/Mn} = \frac{0,0535 \cdot 10,99}{1000} \text{ г/мл.}$$

2. Определяют содержание марганца в навеске:

$$T_{\text{Na}_3\text{AsO}_3/\text{Mn}} v_{\text{Na}_3\text{AsO}_3} = \frac{0,0535 \cdot 10,99}{1000} 14,20 \text{ г Mn.}$$

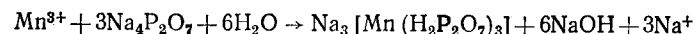
3. Рассчитывают процентное содержание марганца в исследуемом образце:

$$\frac{0,0535 \cdot 10,99 \cdot 14,20}{1000} \text{ г Mn} = 1,5682 \text{ г стали}$$

$$x \text{ \% Mn} = 100 \text{ \%}$$

$$x = \frac{0,0535 \cdot 10,99 \cdot 14,20 \cdot 100}{1000 \cdot 1,5682} = 0,53 \text{ \%}.$$

Определение марганца потенциометрическим (некомпенсационным) методом. Метод основан на титровании ионов Mn^{2+} раствором перманганата калия в нейтральной или слабощелочной среде. Образующиеся при этом ионы Mn^{3+} связываются пирофосфатом калия в комплексное соединение:



Это позволяет проводить реакцию окисления марганца практически до конца. Титрование ионов Mn^{2+} проводят с применением биметаллической пары вольфрам—платина. Большинство элементов не мешает определению, мешает ванадий и сурьма. Метод достаточно точный, быстрый и применим для определения марганца в металлах и сплавах при содержании его от 0,1 до 95%.

Реактивы:

- 1) соляная кислота (пл. 1,19);
- 2) азотная кислота (пл. 1,4);
- 3) серная кислота (пл. 1,84);
- 4) пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 15%-ный раствор;
- 5) универсальный индикатор;
- 6) перманганат калия, 0,01 н. раствор; титр KMnO_4 проверяют по стандартному образцу.

Выполнение определения. Определение проводят на установке для некомпенсационного титрования. Навеску 0,5—1 г металла растворяют в 30 мл соляной кислоты (пл. 1,18) в вытяжном шкафу и 10 мл азотной кислоты (пл. 1,4), раствор упаривают до удаления окислов азота, к этому раствору добавляют 8 мл серной кислоты (пл. 1,84) и выпаривают до появления ее паров. Затем добавляют дистиллированную воду, раствор переносят в мерную колбу емкостью 250—500 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Пипеткой 50 мл полученного раствора помещают в стакан емкостью 500 мл и добавляют 100 мл 15%-ного раствора пирофосфата натрия. Раствор нейтрализуют по универсальному индикатору до нейтральной среды пирофосфатом натрия и титруют перманганатом калия. В процессе титрования раствор сплава хорошо перемешивают. В начале титрования стрелка гальванометра почти не отклоняется. В точке эквивалент-

ности стрелка резко отклоняется, при этом она не должна возвращаться в исходное положение.

Процентное содержание марганца x_{Mn} определяют по формуле

$$x_{\text{Mn}} = \frac{v T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}} v_1 100}{50g}, \quad (\text{VI}, 19)$$

где v — количество раствора перманганата калия, израсходованное на титрование 50 мл испытуемого раствора, мл; v_1 — общее количество испытуемого раствора в мерной колбе, мл; g — навеска анализируемого образца, г.

Определение марганца в марганцовистой стали комплексометрическим методом. Железо и алюминий осаждают уротропином. После отделения суммы гидроокисей в фильтрате определяют марганец методом прямого титрования раствором трилона Б. В качестве индикатора используют хром темно-синий.

Реактивы:

- 1) азотная кислота (1 : 1);
- 2) соляная кислота (пл. 1,19) и раствор 1 : 1;
- 3) уротропин, 30%-ный раствор;
- 4) гидросиламин сернокислый, 20%-ный раствор;
- 5) аммиачный буферный раствор: 5 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 35 мл 25%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора водой до метки;
- 6) хром темно-синий: 0,2 г индикатора растирают в фарфоровой ступке с 20 г хлористого натрия;
- 7) 0,05 н. раствор трилона Б: 9,3 г трилона Б растворяют в 1 л воды, если раствор мутный, его фильтруют. Титр раствора трилона Б по марганцу устанавливают по стандартному образцу марганцовистой стали, а при отсутствии последнего — по стандартному раствору сернокислого марганца.

Выполнение определения. Навеску около 0,25 г стали, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 300 мл, растворяют в 30 мл азотной кислоты и 5 мл соляной кислоты (пл. 1,19). После полного растворения навески прибавляют 125 мл горячей воды, добавляют 2 г хлористого аммония и нагревают до 80°.

К полученному раствору прибавляют по каплям раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроокисей. Выпавший осадок растворяют в соляной кислоте (1 : 1), прибавляя ее по каплям до образования прозрачного раствора. Затем прибавляют 30%-ный раствор уротропина до начала выпадения осадка гидроокисей и еще 10 мл (избыток), после чего нагревают до 80° в течение 5—10 мин. Раствор с осадком переносят количественно в мерную колбу емкостью 250 мл, охлаждают до комнатной температуры, доводят объем водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в чистую и сухую колбу. Первые порции фильтрата отбрасывают. Для определения марганца из фильтрата отбирают пипеткой две порции раствора в конические колбы емкостью 250 мл.

К отобранным порциям раствора прибавляют 10 мл 20%-ного раствора сернокислого гидросиламина, 10 мл аммиачного буферного раствора, 0,10—0,15 г хрома темно-синего и титруют марганец 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в темно-синюю.

Процентное содержание марганца x_{Mn} рассчитывают по формуле

$$x_{\text{Mn}} = \frac{T_{\text{тр.Б/Мн}} \cdot v_{250}}{v_1 g},$$

где v — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование одной порции исследуемого раствора, мл; v_1 — объем исследуемого раствора, взятый для определения марганца, мл; g — навеска марганцовистой стали, г.

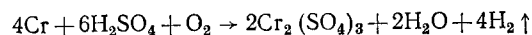
§ 38. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА

Хром является одним из важнейших легирующих элементов. В сплавах хром содержится в основном в виде различных карбидов: Cr_4C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и др.

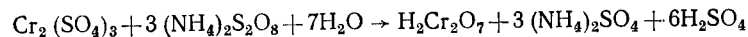
Наличие хрома придает кислотоупорность и жаростойкость сплавам. Лучшими растворителями высокохромистых сталей и сплавов являются соляная и разбавленная серная кислоты в отсутствие окислителей, так как последние пассивируют металл, образуя окисную пленку, препятствующую растворению сплава. Содержание хрома в железных и других сплавах находится в широких пределах (табл. 28).

Хром может быть определен различными методами. Наиболее важными из них являются персульфатно-серебряный (феррометрический), колориметрический и потенциометрический. Колориметрический метод очень чувствителен и применяется для определения малых количеств хрома (до 0,2%). Потенциометрический метод по своей точности является арбитражным и применяется для определения хрома в чугунах, сталях и ферросплавах.

Определение хрома персульфатно-серебряным (феррометрическим) методом. Метод основан на окислении хрома до шестивалентного с последующим титрованием солью Мора. Он применим для определения хрома в чугунах, сталях, сплавах, ферросплавах и других материалах. При растворении навески сплава в разбавленной серной или соляной кислоте образуются соли трехвалентного хрома:



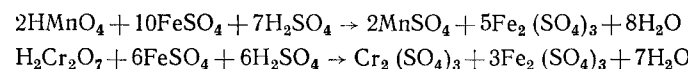
Трехвалентный хром окисляют персульфатом аммония (надсерноокислый аммоний) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в шестивалентный хром в присутствии ионов серебра в качестве катализатора



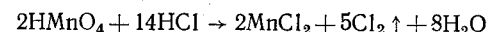
В результате окисления зеленая окраска раствора переходит в желто-оранжевую или оранжево-красную. Присутствующий в сплаве марганец одновременно с хромом переходит в раствор и окисляется персульфатом аммония в HMnO_4 , в результате чего раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет (окраска хромовой кислоты при этом полностью маскируется). Появление характерной окраски HMnO_4 указывает на то, что окисление хрома закончено, так как марганец ($E_0 = +1,52$ в) окисляется после хрома ($E_0 = +1,36$ в). В случае от-

сутствия в сплаве марганца его вводят при анализе для определения полноты окисления хрома.

Однако образовавшаяся окраска HMnO_4 мешает дальнейшему определению хрома, основанному на восстановлении (титровании) полученной $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ раствором соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, поскольку HMnO_4 также вступает в реакцию с двухвалентным железом:

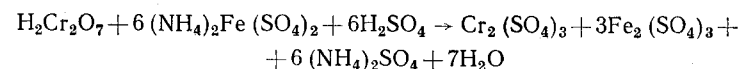


Ввиду этого до начала титрования хромовой кислоты солью Мора необходимо разрушить HMnO_4 в таких условиях, чтобы не вызвать разрушения $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Это достигается добавлением к кипящему раствору анализируемого сплава хлористого натрия или разбавленной соляной кислоты:



При прибавлении соляной кислоты или хлористого натрия все серебро, содержащееся в растворе, выпадает в осадок в виде AgCl .

Полученный раствор с осадком AgCl титруют солью Мора прямым или косвенным методом (методом обратного титрования):



При прямом титровании применяют в качестве окислительно-восстановительного индикатора фенилантраниловую кислоту ($E_0 = +1,08$ в) или другие окислительно-восстановительные индикаторы (см. табл. 9 в приложении).

При прибавлении двух-трех капель фенилантраниловой кислоты к раствору, содержащему $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($E_0 = +1,36$ в), индикатор окисляется и окрашивает раствор в малиново-красный цвет. При последующем титровании раствора солью Мора ($E_0 = +0,77$ в) сначала будет восстанавливаться $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а затем сам индикатор, и окраска раствора из малиново-красной перейдет в зеленую.

Таблица 28

Содержание хрома в некоторых сплавах

Сплав	Марка сплава	ГОСТ	Содержание, %	
			хрома	ванадия
Ферросилиций	Си75 и Си45	1415—61	≤0,5	—
Феррохром	Хр0000, Хр000	4757—49	≤65,0	—
Сплав алюминниевый	В95	4784—49	0,10—0,25	—
Сталь	20Л	977—65	≤0,30	—
Сталь	20ХФ	4543—61	0,80—1,10	0,10—0,20
Сталь	40ХЛ	7832—65	0,80—1,10	—
Сталь	11Х	5950—63	0,40—0,70	—
Сталь	Р9Ф5	5952—63	3,80—4,40	4,30—5,10
Сталь	Р9К5	5952—63	3,80—4,40	2,00—2,60
Сталь	12Х2МФБ	10801—64	2,10—2,60	0,20—0,35
Сталь	Х28АН	5632—61	25,00—28,00	—

Определению мешает присутствие ванадиевой кислоты, так как она титруется солью Мора и завышает результаты.

В случае метода обратного титрования к анализируемому раствору после кипячения с NaCl или HCl приливают из бюретки точный объем раствора соли Мора, так чтобы она находилась в избытке, а затем избыток ее оттитровывают раствором KMnO_4 до появления устойчивой слабо-розовой окраски. При обратном титровании ванадиевая кислота не будет мешать определению хрома, так как, сколько раствора соли Мора затратится на ее восстановление, столько же (при одинаковой нормальности) раствора KMnO_4 потребуется на ее обратное окисление.

Р е а к т и в ы:

- 1) серная кислота (пл. 1,84), разбавленная 1 : 4;
- 2) фосфорная кислота, х. ч. или ч. д. а. (пл. 1,7);
- 3) царская водка: азотная кислота (пл. 1,4) и соляная кислота (пл. 1,19) 1 : 3;
- 4) азотная кислота, х. ч. или ч. д. а. (пл. 1,4);
- 5) нитрат серебра, по ГОСТ 1277-63, 2%-ный раствор;
- 6) хлорид натрия, ч. д. а., 5%-ный раствор;
- 7) персульфат аммония, 20%-ный раствор;
- 8) соль Мора, титрованный раствор: $320 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в фарфоровом стакане на 2 л в 700—1000 мл дистиллированной воды и добавляют осторожно 400 мл серной кислоты (пл. 1,84), затем переливают в стеклянную бутылку, разбавляют водой до 1 л и хорошо перемешивают; титр соли Мора устанавливают по титрованному раствору перманганата калия;
- 9) перманганат калия, 0,25 н. раствор: титр раствора KMnO_4 по хрому устанавливают по стандартному образцу или по оксалату натрия и вычисляют по формуле

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Cr}} = \frac{g \cdot 0,2587}{v},$$

где g — навеска оксалата натрия, г; 0,2587 — фактор пересчета массы оксалата натрия на массу хрома; v — количество раствора KMnO_4 , израсходованное на титрование, мл.

Выполнение определения содержания хрома в присутствии ванадия. Навеску металла от 0,1 до 2 г (в зависимости от содержания хрома) растворяют в конической колбе емкостью 500 мл: простые стали — в 50 мл серной кислоты 1 : 4; стали, содержащие вольфрам и ниобий — в смеси, состоящей из 10 мл серной кислоты (пл. 1,84), 5—7 мл фосфорной кислоты (пл. 1,7) и 40 мл воды; сплавы на основе никеля растворяют в 40 мл царской водки. Растворение сначала идет на холоду, а потом при подогревании на песчаной бане. После полного растворения навески к раствору добавляют по каплям 3—4 мл азотной кислоты (пл. 1,4) для разрушения карбидов и окисления железа. Раствор кипятят до удаления окислов азота без соляной кислоты и до начала выделения паров SO_3 в присутствии соляной кислоты. В сталях, содержащих большое количество карбидов, раствор лучше вначале выпарить до появления паров SO_3 , а затем разрушить карбиды азотной кислотой, после чего раствор вновь упарить до появления паров SO_3 .

Полученные сернокислые соли растворяют в 200 мл дистиллированной воды, прибавляют 10 мл 2%-ного раствора AgNO_3 и слегка нагре-

вают, затем по частям прибавляют 50 мл 20%-ного раствора персульфата аммония, постепенно окисляя хром. Раствор нагревают до кипения. Появление розовой окраски (в случае наличия марганца) свидетельствует об окончательном окислении хрома. Раствор продолжают кипятить для разложения избытка персульфата аммония. К кипящему раствору добавляют 5 мл 5%-ного раствора хлорида натрия и кипятят 8—10 мин до полного разрушения марганцевой кислоты (появление желто-оранжевой окраски). Раствор охлаждают, прибавляют из бюретки точно отмеренное количество титрованного раствора соли Мора до перехода окраски из оранжево-желтой в зеленую, после чего добавляют еще 5—7 мл раствора соли Мора. Раствор хорошо перемешивают и избыток соли Мора оттитровывают титрованным раствором перманганата калия до появления слабо-розового окрашивания. В присутствии ванадия устойчивая слабо-розовая окраска образуется не сразу; она может исчезать через 20—30 сек. В этом случае титровать следует медленно с выдержками до появления слабо-розовой окраски, устойчивой в течение не менее 1,5—2 мин.

Процентное содержание хрома x_{Cr} вычисляют по формуле

$$x_{\text{Cr}} = \frac{T_{\text{KMnO}_4/\text{Cr}} (v_1 K - v_2) 100}{g}, \quad (\text{VI}, 20)$$

где v_1 — общий объем раствора соли Мора, мл; v_2 — объем раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование избытка соли Мора, мл; K — отношение эквивалентных объемов раствора перманганата калия и соли Мора;

$$K = \frac{v_2}{v_1},$$

v_1 — объем раствора соли Мора, взятый для титрования мл; v_2 — объем раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование соли Мора.

Выполнение определения содержания хрома потенциометрическим методом.

Навеску сплава около 1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу емкостью 500 мл и растворяют в 40 мл царской водки. Раствор кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, добавляют 20 мл серной кислоты (1 : 4) и нагревают до появления паров SO_3 . Образующиеся сульфаты растворяют в 200 мл воды, прибавляют 10 мл 2%-ного раствора AgNO_3 , слегка нагревают и по частям прибавляют 50 мл 20%-ного раствора персульфата аммония. Раствор нагревают до кипения, появление розовой окраски (при наличии марганца) указывает на полное окисление хрома, раствор еще кипятят для разложения избытка $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и добавляют 5 мл 5%-ного раствора хлорида натрия. Раствор снова кипятят 8—10 мин до полного разрушения марганцевой кислоты (появление желто-оранжевой окраски), затем охлаждают и прибавляют 10 мл серной кислоты (пл. 1,84), охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором соли Мора до скачка потенциала компенсационным или некомпенсационным ме-

тодом. При этом определяют суммарное содержание хрома и ванадия. Затем из отдельной навески потенциометрически определяют ванадий и вычитают его из общего содержания хрома. Процентное содержание хрома рассчитывают по формуле

$$x_{\text{Cr}} = \frac{T_{\text{KMnO}_4/\text{Cr}} \cdot v \cdot 100}{g} - x_{\text{V}} 0,3402, \quad (\text{VI}, 21)$$

где v — объем соли Мора, израсходованный на титрование, мл ; g — навеска сплава, $г$; x_{V} — содержание ванадия, вычисленное по формуле (VI,25), %; 0,3402 — коэффициент пересчета содержания ванадия на хром.

Определение содержания хрома в феррохроме. Метод основан на определении хрома прямым титрованием солью Мора в присутствии индикатора фенилантраниловой кислоты или обратным титрованием избытка соли Мора перманганатом калия.

Реактивы:

1) смесь серной и фосфорной кислот: к 600 мл воды приливают 320 мл серной кислоты (1 : 1), охлаждают, приливают 80 мл фосфорной кислоты (пл. 1,7) и перемешивают;

2) серная кислота (пл. 1,84), разбавленная 1 : 1 и 1 : 4;

3) азотная кислота (пл. 1,4);

4) сульфат марганца (II), раствор 40 $г/л$;

5) нитрат серебра, раствор 25 $г/л$;

6) персульфат аммония, раствор 250 $г/л$;

7) хлорид натрия, раствор 50 $г/л$;

8) фенилантраниловая кислота, раствор 2 $г/л$ в воде, содержащий 2 $г$ Na_2CO_3 ;

9) бихромат калия, 0,25 н. раствор: 12,26 $г$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе до 1 $л$;

10) соль Мора, 0,25 н. раствор: около 100 $г$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 $л$ серной кислоты (разбавленной 3 : 97). Титр раствора соли Мора устанавливают по раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, для чего в колбу емкостью 800 мл наливают из бюретки 30 мл 0,25 н. раствора бихромата калия, прибавляют 50 мл смеси серной и фосфорной кислот, разбавляют водой до объема 500 мл и охлаждают под краном в струе воды. К раствору в колбе прибавляют 3—5 капель раствора фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора до перехода красной окраски в светло-зеленую;

11) перманганат калия, 0,25 н. раствор: титр раствора по хрому устанавливают по стандартному образцу феррохрома;

12) перекись натрия.

Выполнение определения. Около 0,2 $г$ стружек или порошка феррохрома помещают в стакан или колбу емкостью 500 мл , приливают 40 мл серной кислоты (1 : 4) и нагревают на песчаной бане до полного растворения навески. После растворения окисляют карбиды хрома азотной кислотой, прибавляя ее по каплям до прекращения вспенивания раствора. Затем стакан снимают, приливают 100 мл горячей воды, 0,5 мл (10 капель) раствора сернокислого марганца (соль марганца вводят для того, чтобы можно было более отчетливо наблюдать окончание реакции окисления хрома), 10 мл раствора азотнокислого серебра и 20 мл раствора надсернокислого аммония. Раствор кипятят до изменения цвета раствора от зеленого (Cr^{3+}) до желтого

(Cr^{6+}), а затем до красного (Mn^{7+}), прибавляют 20 мл раствора хлористого натрия и кипятят до разрушения марганцевой кислоты и избытка надсернокислого аммония (10—15 мин.). Прибавляют 200 мл воды и 60 мл смеси серной и фосфорной кислот или 50 мл серной кислоты (разбавленной 1 : 4). Далее выбирают один из вариантов.

Вариант 1. К охлажденному раствору приливают 5 капель фенилантраниловой кислоты и титруют образовавшуюся хромовую кислоту раствором соли Мора до изменения вишнево-красной окраски в светло-зеленую.

Процентное содержание хрома x_{Cr} вычисляют по формуле

$$x_{\text{Cr}} = \frac{T_{\text{с.м./Cr}} v 100}{g}, \quad (\text{VI}, 22)$$

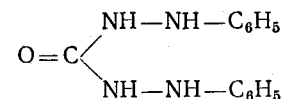
где $T_{\text{с.м./Cr}}$ — количество хрома, соответствующее 1 мл 0,25 н. раствора соли Мора $г$; v — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование навески феррохрома, мл ; g — навеска, $г$.

Вариант 2. Применяется в случае отсутствия фенилантраниловой кислоты. К охлажденному раствору прибавляют из бюретки 0,25 н. раствора соли Мора до перехода желтой окраски в зеленую и после этого добавляют еще 5 мл соли Мора. Энергично перемешивают и сразу же оттитровывают избыток соли Мора 0,25 н. раствором перманганата калия до заметного покраснения раствора, не исчезающего в течение 1—2 мин. Процентное содержание хрома x_{Cr} вычисляют по формуле

$$x_{\text{Cr}} = \frac{T_{\text{с.м./Cr}} (vK - v_1 K_1) 100}{g}, \quad (\text{VI}, 23)$$

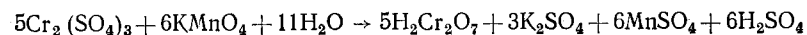
где v — объем раствора соли Мора, мл ; v_1 — объем раствора перманганата калия, израсходованный на титрование избытка раствора соли Мора, мл ; $T_{\text{с.м./Cr}}$ — количество хрома, соответствующее 1 мл точно 0,25 н. раствора соли Мора, $г$; K — поправочный коэффициент для приведения раствора соли Мора точно к 0,25 н. ; K_1 — поправочный коэффициент для приведения раствора перманганата калия точно к 0,25 н. ; g — навеска, $г$.

Определение хрома колориметрическим методом. В кислой среде ($\text{pH} \sim 0,2$ —1) хромовая кислота окисляет дифенилкарбазид

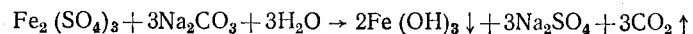
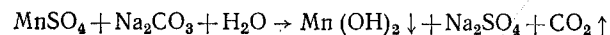


с образованием соединения красно-фиолетового цвета. При этом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливается в Cr^{3+} . Определение хрома при помощи дифенилкарбазида основано на измерении интенсивности окраски, образующейся в результате этой реакции.

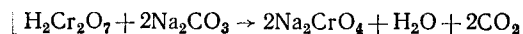
Окисление Cr^{3+} в Cr^{6+} проводят перманганатом калия:



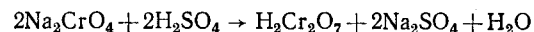
Избыток KMnO_4 разрушают кипячением. Оставшиеся в растворе ионы железа, марганца, никеля и другие осаждают карбонатом натрия:



Хром в виде Na_2CrO_4 остается в растворе:



Раствор отделяют от осадка и подкисляют серной кислотой для образования $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



После чего определяют хром методом колориметрирования с дифенилкарбазидом. При определении необходимо прибавлять избыток дифенилкарбазида, так как в противном случае образуется бесцветное соединение.

Определению мешают молибден и в больших количествах ванадий. Влияние Fe^{3+} устраняют прибавлением H_3PO_4 . Ионы MnO_4^- могут быть восстановлены кипячением с этиловым спиртом.

Р е а к т и в ы:

- 1) аммоний надсерноокислый (персульфат), ч. д. а.;
- 2) ацетон, ч. д. а., водный раствор 1 : 1;
- 3) перекись водорода (пергидроль), 30%-ный раствор, ч. д. а.;
- 4) дифенилкарбазид, ч. д. а.; 0,1 г реактива растворяют на холоду в 10 мл ледяной уксусной кислоты и прибавляют 90 мл этилового спирта. Раствор должен быть свежеприготовленным и сохраняться в склянке темного цвета;
- 5) перманганат калия, ч. д. а., 1%-ный раствор;
- 6) бихромат калия, х. ч., стандартный раствор; 0,2830 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ количественно растворяют в мерной колбе емкостью 1 л. Объем раствора разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают, 1 мл раствора соответствует 0,0001 г хрома;
- 7) азотная кислота (пл. 1,4), ч. д. а.;
- 8) серная кислота (пл. 1,84), ч. д. а., (1 : 9) и (1 : 4), 0,2 — 0,25 н.;
- 9) уксусная кислота, ледяная, ч. д. а.;
- 10) карбонат натрия, безводный, ч. д. а., 7,5%-ный раствор;
- 11) сульфат натрия, ч. д. а.;
- 12) этиловый спирт, ч. д. а.

Выполнение определения. Навеску 0,2 г чугуна или стали в виде мелких стружек растворяют при нагревании в 10 мл разбавленной серной кислоты (1 : 9) в стакане емкостью 100 мл. При растворении навески к раствору прибавляют по каплям азотную кислоту (пл. 1,4) до прекращения вспенивания раствора, сопровождающегося выделением бурых паров окислов азота, и продолжают умеренно кипятить до полного удаления NO_2 . При этом в растворе не должно оставаться темного осадка неразложившихся карбидов. Если это наблюдается, то к раствору необходимо прибавить еще азотной кислоты или кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и продолжать нагревание до полного растворения карбидов. К кипящему раствору прибавляют 2—3 мл (или больше) 1%-ного раствора KMnO_4 до появления заметной фиолетово-красной окраски для окисления Cr^{3+} в хромовую кислоту и продолжают

кипячение до разрушения избытка KMnO_4 . При этом выпадает бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и раствор не имеет розового оттенка. Прибавляют 15—20 мл холодной воды, охлаждают и осторожно приливают при размешивании содержимого стакана 40 мл 7,5%-ного раствора Na_2CO_3 . После этого раствор с осадком осторожно нагревают при 70—80° в течение 10—15 мин для коагуляции осадка. Нагревать до кипения не следует, так как раствор вместе с осадком может выбросить из стакана. Охлажденный до комнатной температуры раствор с осадком переносят количественно в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем раствора водой до метки. Содержимое колбы хорошо перемешивают, дают осадку отстояться и затем отфильтровывают около 70—75 мл полученного раствора через сухой двойной складчатый фильтр, вложенный в сухую воронку, и собирают фильтрат в сухую колбу емкостью 100 мл. При фильтровании необходимо следить, чтобы фильтрат был совершенно прозрачным.

В зависимости от содержания хрома берут пипеткой 5, 10, 15 или 25 мл прозрачного фильтрата, помещают в коническую колбу емкостью 100 мл и приливают к нему разбавленную серную кислоту (1 : 4) небольшими количествами при перемешивании до наступления кислой реакции. Среду проверяют после прибавления каждой 5—6 капель кислоты, для этого стеклянной палочкой (после перемешивания) берут маленькую каплю раствора и наносят ее на синюю лакмусовую бумажку. После подкисления раствор охлаждают до 18—20°, переливают в градуированный колориметрический цилиндр со шкалой на 50 мл, ополаскивают колбу 3—4 раза небольшими (по 3—4 мл) порциями 0,2—0,25 н. раствора серной кислоты, присоединяя их к раствору в цилиндре. Затем приливают 5 мл раствора дифенилкарбазида, разбавляют 0,2—0,25 н. серной кислотой до 50 мл, закрывают цилиндр пришлифованной пробкой и хорошо перемешивают. Раствор приобретает красно-фиолетовую окраску, интенсивность которой пропорциональна содержанию хрома. Для приготовления эталонного раствора в другой такой же градуированный колориметрический цилиндр наливают по 0,5 мл 10%-ного раствора Na_2SO_4 на каждый мл фильтрата, взятого из мерной колбы для анализа в колориметрический цилиндр, добавляют 10 мл 0,2—0,25 н. раствора серной кислоты, 5 мл раствора дифенилкарбазида, разбавляют содержимое цилиндра до 35—40 мл 0,2—0,25 н. серной кислотой, хорошо перемешивают и прибавляют из микробюретки емкостью 2—5 мл при перемешивании стандартный раствор двуххромовокислого калия до наступления окраски, одинаковой по интенсивности с окраской анализируемого раствора в колориметрическом цилиндре.

Процентное содержание хрома x_{Cr} вычисляют по формуле

$$x_{\text{Cr}} = \frac{T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Cr}} v_{\text{ст}} v_{\text{иссл}} 100 \cdot 100}{v_{\text{эт}} v_{\text{ал}} g}, \quad (\text{VI}, 24)$$

где $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Cr}}$ — титр стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по хрому, г/мл; $v_{\text{ст}}$ — количество стандартного раствора, взятого для приготовления эталонного раствора, мл; $v_{\text{ал}}$ — аликвотная часть исследуе-

мого раствора, взятая для колориметрирования, *мл*; $v_{\text{эт}}$ — объем эталонного раствора, в колориметрическом цилиндре, *мл*; $v_{\text{иссл}}$ — объем исследуемого раствора в колориметрическом цилиндре, *мл*; g — навеска пробы, *г*.

Примечание. Величина $\frac{T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Cr}} v_{\text{ст}}}{v_{\text{эт}}}$ представляет собой титр эталонного раствора по хрому, соответствующий 1 *мл* испытуемого раствора (в первом цилиндре) в момент равенства интенсивности окрасок.

§ 39. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ

Ванадий является широко распространенным легирующим элементом. Введение в сталь небольших количеств ванадия значительно увеличивает ее упругость, прочность на истирание и сопротивление разрыву. Наибольшее применение ванадий имеет в конструкционных сталях, легированных хромом, никелем и марганцем. Содержание ванадия в конструкционных сталях обычно составляет 0,1—0,15%, в инструментальных — 0,15—0,65% и в быстрорежущих — 0,25—0,5%. Ванадиевую сталь широко применяют при изготовлении паровозных цилиндров, автомобильных и авиационных моторов, рессор и осей железнодорожного транспорта. Ванадиевые стали необходимы в радиотехнике и электропромышленности для изготовления различных приборов и инструментов автоматического управления. Содержание ванадия в некоторых сталях приведено в табл. 29.

Таблица 29

Содержание ванадия и хрома в некоторых сталях

Марка стали	ГОСТ	Содержание, %	
		ванадия	хрома
20ХФ	4543—61	0,10—0,20	0,80—1,10
X12M	5950—63	0,15—0,30	11,0—12,5
X6BF	5950—63	0,40—0,70	5,50—7,00
XB5	5950—63	0,15—0,30	0,40—0,70
P9Ф5	5952—63	4,30—5,10	3,80—4,40
P14Ф4	5952—63	3,40—4,10	4,00—4,60
12Х2МФБ	10801—64	0,20—0,35	2,10—2,60

Ванадием часто легируют чугун, в котором он задерживает графитизацию. Кроме того, прочные карбиды ванадия способствуют резкому увеличению стабильности структуры чугуна при нагревах, что особенно важно для отливок, работающих при повышенных температурах.

Ванадий входит в состав феррованадия, который применяют в качестве присадки при выплавке стали и сплавов. Феррованадий содержит не менее 35—40% ванадия. В зависимости от содержания примесей феррованадий бывает различных марок.

Ванадий высокой чистоты применяется в атомной и радиотехнической промышленности. Химическая промышленность стала крупным потребителем пятиокси ванадия — одного из лучших катализаторов в производстве серной кислоты. В сплавах ванадий может содержаться в виде твердого раствора в железе, карбидов VC, V₄C₃, нитрида VN и окиси V₂O₃.

На практике обычно определяют общее содержание ванадия. Существует большое количество методов определения ванадия.

Весовые методы. Данные методы основаны на осаждении ванадия в виде труднорастворимых соединений: метаванадата аммония NH₄VO₃ — белого цвета, метаванадата ртути HgVO₃ — желтого цвета, комплексного соединения с купферомом — красного цвета, комплексного соединения с оксихинолином — желтого цвета и др. Все эти соединения после прокаливания (900—950°) образуют пятиокись ванадия оранжево-красного цвета. Ванадий можно осадить в виде свинцовой соли Pb₃(VO₄)₂, которая после прокаливания переходит в Pb₂V₂O₇. Однако все эти методы требуют отделения ванадия от ряда других элементов, мешающих осаждению. Поэтому применение весовых методов определения ванадия в условиях контроля производства практически используют редко.

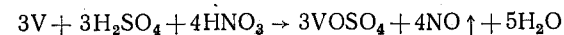
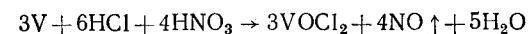
Колориметрические методы. Эти методы определения ванадия основаны на образовании окрашенных соединений: с перекисью водорода H₂O₂ красно-оранжевого цвета, с купферомом C₆H₅ — N $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{ONH}_4 \end{matrix}$

красно-коричневого цвета, с 8-оксихинолином C₈H₆NOH интенсивного фиолетово-черного цвета и др. Для колориметрического определения ванадия используют метод восстановления фосфорновольфрамованадиевой кислоты H₇IP(W₂O₇)(V₂O₆)₃ хлористым оловом с образованием красно-фиолетового соединения. Интенсивность окраски раствора при этом пропорциональна содержанию ванадия.

Объемные методы. Большое значение для определения ванадия имеют объемные окислительно-восстановительные методы, основанные на окислении четырехвалентного ванадия (VO₂²⁺) в пентавалентный (VO₃³⁻) раствором KMnO₄ (перманганатометрический метод) или на восстановлении VO₃³⁻ в VO₂²⁺ раствором сернокислого железа (II) (феррометрический метод).

Спектральные методы. Данные методы определения ванадия широко применяют в качестве экспрессных и маркировочных методов. Спектрофотометрическим методом определяют ванадий при содержании его в сплавах до 2—3%.

Определение ванадия и хрома из одной навески феррометрическим методом. При растворении навески сплава в HCl или в разбавленной серной кислоте в присутствии HNO₃ ванадий и хром переходят в раствор:

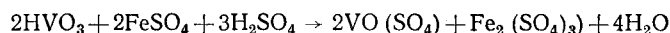


При наличии стойких карбидов, трудно поддающихся разложению, к раствору можно добавить сухой персульфат аммония или азотнокислый калий, в результате чего карбиды разрушаются и темный осадок исчезает. При действии сильных окислителей KMnO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ VO_3^{2+} окисляется в ванадиевую кислоту HVO_3 :

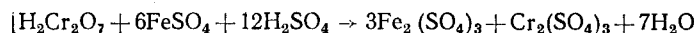


Окисление ванадия ($E_0 = +1,00$ в) раствором KMnO_4 лучше проводить на холоду (при комнатной температуре), так как в этих условиях не происходит одновременного окисления Cr^{3+} перманганатом в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E_0 = +1,36$ в). При нагревании окисление ванадия VO_3^{2+} перманганатом производят только в случае отсутствия в сплаве хрома или когда вместе с ванадием надо перевести в высшую валентность и хром.

Пятивалентный ванадий VO_3^- может быть количественно восстановлен при комнатной температуре раствором соли железа (II)



Если в растворе одновременно содержится шестивалентный хром ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), то он восстанавливается солью железа (II) в трехвалентный:



При определенных условиях анализу ванадия может мешать присутствие в растворе хрома и вместе с тем оба элемента при создании необходимых условий можно определять в одном и том же растворе.

Так как процесс восстановления HVO_3 раствором FeSO_4 не сопровождается внешним эффектом (изменение окраски), то для установления эквивалентной точки применяют окислительно-восстановительный индикатор, окислительный потенциал которого меньше потенциала HVO_3 ($E_0 = +1,2$ в) при соответствующем значении pH и больше чем у Fe^{3+} ($E_0 = +0,77$ в). Таким индикатором служит фенилантраниловая кислота ($E_0 = +1,08$ в). При действии HVO_3 фенилантраниловая кислота переходит в окислительную форму и окрашивает раствор в малиново-красный цвет. В процессе титрования HVO_3 раствором FeSO_4 в точке эквивалентности малиново-красный цвет раствора изменяется на зеленый, что указывает на то, что фенилантраниловая кислота перешла в восстановительную форму и HVO_3 полностью восстановлена.

По количеству израсходованного раствора соли Мора определяют количество ванадия в растворе. Определению мешает вольфрам. В растворе после определения ванадия определяют содержание хрома.

Реактивы:

- 1) персульфат аммония, ч. д. а., 10%-ный раствор;
- 2) железозамонийная сернокислая соль (соль Мора), 0,02 н. раствор: 7,8 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в смеси 5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и 95 мл воды. Если нужно, раствор фильтруют, затем раствор разбавляют в колбе до 1 л и тщательно перемешивают. Титр полученного раствора устанавливают по стан-

дартному образцу в тех же условиях, в каких ведется анализ определяемого образца.

Титр раствора соли Мора по ванадию и хрому вычисляют по формуле

$$T = \frac{ag}{v100},$$

где T — титр соли Мора соответственно по ванадию или хрому, г/мл; a — содержание в стандартном образце соответственно ванадия или хрома, %; g — навеска стандартного образца, г; v — количество раствора соли Мора, израсходованное на титрование соответственно ванадия или хрома, мл;

- 3) иодокрахмальная индикаторная бумага;
- 4) смесь серной и фосфорной кислот: в стакан емкостью 1 л помещают 500 мл дистиллированной воды и постепенно при перемешивании добавляют 160 мл серной кислоты (пл. 1,84), дают раствору остыть и приливают к нему 120 мл H_3PO_4 (пл. 1,7), раствор перемешивают;
- 5) нитрат калия, ч. д. а.;
- 6) перманганат калия, ч. д. а., 4%-ный раствор;
- 7) щавелевая кислота, ч. д. а., 1,5%-ный раствор;
- 8) фенилантраниловая кислота, индикатор: 0,2 г фенилантраниловой кислоты растворяют при нагревании в 100 мл 0,2%-ного раствора Na_2CO_3 .

Выполнение определения содержания ванадия. Навеску 0,5—1 г средней пробы стали в виде мелкой стружки помещают в коническую колбу емкостью 200—250 мл и растворяют в 70 мл смеси серной и фосфорной кислот при умеренном нагревании на песчаной бане (фосфорную кислоту добавляют для связывания вольфрама в растворимое комплексное соединение $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$). После растворения навески к раствору прибавляют по каплям 1—2 мл азотной кислоты (пл. 1,4) и продолжают нагревать до полного разложения карбидов металлов. Если темный осадок не растворится полностью, то приливают еще несколько капель HNO_3 и выпаривают содержимое колбы до начала выделения белых паров SO_3 . При этом карбиды должны полностью раствориться, в противном случае добавляют 0,1—0,2 г сухого персульфата аммония или азотнокислого калия.

К содержимому стакана осторожно по частям добавляют 25 мл воды и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты. Совершенно прозрачный раствор сплава охлаждают на воздухе, затем под струей холодной воды приливают к нему по частям 50 мл холодной воды и вновь охлаждают под струей холодной воды до температуры не выше 15—20°. К холодному раствору приливают по каплям 4%-ный раствор KMnO_4 до устойчивого розово-фиолетового окрашивания. Через 3 мин к раствору добавляют по каплям 1,5%-ный раствор щавелевой кислоты до исчезновения фиолетового оттенка (восстановление избытка KMnO_4). Прежде чем прилить каждую следующую каплю щавелевой кислоты, раствор следует хорошо перемешать и выдержать несколько секунд, чтобы убедиться в отсутствии розовой окраски раствора. В полученный раствор добавляют 2—3 капли фенилантраниловой кислоты и хорошо перемешивают в течение 1—1,5 мин. При наличии VO_3^- раствор в колбе окрашивается в малиново-красный цвет. Раствор выдерживают еще 2—3 мин и титруют его раствором соли Мора. В конце титрования соль прибавляют осторожно по каплям при частом взбалтывании раствора до изменения окраски из фиолетово-ро-

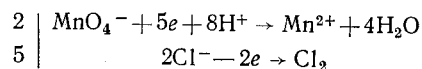
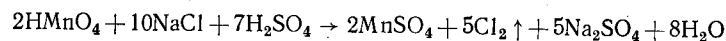
зовой в ярко-зеленую. Процентное содержание ванадия x_V вычисляют по формуле

$$x_V = \frac{v_1 T_{c.m./V} 100}{g}, \quad (\text{VI}, 25)$$

где v_1 — количество раствора соли Мора, израсходованное на титрование ванадиевой кислоты, *мл*; $T_{c.m./V}$ — титр соли Мора по ванадию, *г*; g — навеска образца, *г*.

Выполнение определения содержания хрома. В раствор, полученный после определения ванадия, добавляют 0,5 *мл* 0,15%-ного раствора Ag_2SO_4 , нагревают до 70—80°, приливают 5—6 *мл* 10%-ного раствора персульфата аммония и продолжают нагревать при умеренном кипении до полного окисления VO^{2+} в VO_3^- , Cr^{3+} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Mn^{2+} в MnO_4^- . Марганец окисляется последним, о чем судят по фиолетово-красному окрашиванию раствора (цвет HMnO_4). Если фиолетово-красная окраска марганцовой кислоты долго не появляется, следует к раствору прилить еще 5—8 капель Ag_2SO_4 и 8—10 *мл* 10%-ного раствора персульфата аммония и продолжать нагревание раствора. В случае высокой кислотности раствора, замедляющей окисление марганца, к раствору можно прилить 8—10 *мл* (или больше) 10—15%-ного раствора аммиака.

После окисления (появление фиолетово-красной окраски) раствор продолжают кипятить еще 3—4 *мин* для разрушения избытка $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Прекратив нагревание раствора, прибавляют к нему 0,5 *мл* 1%-ного раствора NaCl и 0,5 *мл* разбавленной соляной кислоты (1 : 3) и вновь кипятят до полного исчезновения окраски марганцовой кислоты (раствор должен стать желтого или оранжевого цвета без розового оттенка):



Удаление хлора проверяют полоской иодокрахмальной бумаги, держа ее в парах, выделяющихся из колбы. Если бумага не синест, следовательно, хлор полностью удален.

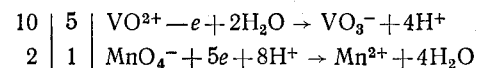
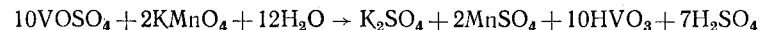
После этого колбу с раствором сразу охлаждают в струе воды под краном, накрыв колбу стаканом. К холодному раствору прибавляют 10 *мл* разбавленной серной кислоты (1 : 3), 2—3 капли раствора индикатора фенилантраниловой кислоты (так как прибавленный ранее индикатор для определения ванадия разрушился), хорошо перемешивают в течение 15—30 *сек*. Раствор окрасится в малиново-красный цвет; его выдерживают еще 2—3 *мин* и титруют солью Мора до перехода окраски из малиново-красной в зеленую.

Процентное содержание хрома x_{Cr} вычисляют по формуле

$$x_{Cr} = \frac{(v_2 - v_1) T_{c.m./Cr} 100}{g}, \quad (\text{VI}, 26)$$

где v_2 — количество соли Мора, израсходованное на титрование хрома и ванадия (второе титрование), *мл*; v_1 — количество соли Мора, израсходованное на титрование ванадия (первое титрование), *мл*; $T_{c.m./Cr}$ — титр раствора соли Мора по хрому, *г*; g — навеска образца, *г*.

Спектрометрический метод определения ванадия. Метод основан на измерении оптической плотности ванадата натрия. Для этого после растворения навески сплава в кислотах VO^{2+} окисляют в VO_3^- :



ионы VO_3^- — совместно с ионами других металлов (Fe , Ti , Mo , Ir , Nb , Ta) осаждают купферомом. При этом ванадий (VO_3^-) образует труднорастворимое комплексное соединение красного цвета. Полученный осадок отфильтровывают, озоляют и прокаливают. Образующуюся V_2O_5 и окислы других металлов сплавляют и выщелачивают. Полученный раствор спектрофотометрируют. Содержание ванадия находят по калибровочной кривой. Метод применим для определения ванадия при содержании его до 2—3%.

Р е а к т и в ы:

- 1) хлорное железо, ч. д. а., 3%-ный раствор в разбавленной соляной кислоте (1 : 10);
- 2) сернокислое железо (III), ч. д. а., 7,5%-ный раствор в разбавленной серной кислоте (1 : 10);
- 3) перманганат калия, ч. д. а., 1%-ный раствор;
- 4) углекислый калий-натрий, безводный, ч. д. а.;
- 5) азотная кислота, ч. д. а. (пл. 1,4);
- 6) серная кислота, ч. д. а. (пл. 1,84);
- 7) соляная кислота, ч. д. а. (пл. 1,19);
- 8) купферон, ч. д. а., 6%-ный свежеприготовленный раствор.

Выполнение определения. Навеску 0,1—0,5 *г* сплава (в зависимости от содержания ванадия) взвешивают с точностью до 0,0002 *г* и помещают в стакан емкостью 250 *мл*. Приливают 30 *мл* соляной кислоты (пл. 1,19) и растворяют при умеренном нагревании на песчаной бане. Если в анализируемом сплаве содержание железа не превышает 5%, то к раствору прибавляют от 3 до 6 *мл* 3%-ного раствора хлорного железа или 7,5%-ного раствора сульфата железа (III).

По окончании растворения к горячему раствору приливают постепенно по 0,2—0,3 *мл* азотной кислоты (пл. 1,4), всего 3—6 *мл*. Продолжают нагревать до прекращения вспенивания и выделения бурых окислов азота. Раствор охлаждают до комнатной температуры; приливают 10—20 *мл* (в зависимости от навески) разбавленной серной кислоты (1 : 1), затем выпаривают его до появления паров SO_3 , которым дают выделяться в течение 5 *мин*.

Стакан охлаждают и осторожно приливают 50 *мл* дистиллированной воды, накрывают часовым стеклом и кипятят в течение 10—15 *мин* (для разложения нитрозилсерной кислоты). После этого приливают еще 50 *мл* воды и кипятят 5 *мин*. При этом в осадке может оказаться

кремниевая, вольфрамовая кислота и другие нерастворимые соединения. Их отфильтровывают и промывают горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в чистый стакан. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и приливают к нему по каплям при размешивании 1%-ный раствор перманганата калия до устойчивой в течение 2—3 мин слабо-розовой окраски. В раствор вносят небольшое количество бумажной массы и осаждают ванадий совместно с другими ионами металлов 6%-ным раствором купферона, добавляя его тонкой струей при помешивании до появления белой мути. Выпавший осадок оставляют стоять некоторое время для лучшей коагуляции и отфильтровывают через бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают несколько раз 5%-ным холодным раствором серной кислоты, содержащим 5—10 мл 6%-ного купферона.

Промытый осадок помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают, не допуская разбрызгивания, озоляют и прокаливают при 800—850° в течение 15—20 мин. Тигель охлаждают, добавляют к его содержимому 6—8 г углекислого натрия-калия и сплавляют в течение 20—25 мин при температуре 850—900°, покрыв тигель крышкой. Плав охлаждают и выщелачивают 100 мл горячей воды в стакане емкостью 300 мл до полного разложения плава. Затем раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 200—250 мл. Осадок в стакане и на фильтре промывают 8—10 раз холодной водой, присоединяя ее к раствору, и доводят объем раствора в колбе водой до метки. Раствор тщательно перемешивают и спектрофотометрируют. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре с водородной лампой при длине волны 270 нм (ультрафиолетовая область) в кюветах из оптического кварца толщиной слоя 10 мм. Содержание ванадия находят по калибровочной кривой.

Построение калибровочной кривой. Калибровочную кривую строят для серии сплавов, близких по химическому составу и содержанию ванадия. Для этого берут навески стандартных образцов, соответствующих различному содержанию ванадия, например 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5%, растворяют в 30 мл соляной кислоты (пл. 1,19), приливают 6 мл HNO₃ (пл. 1,4), нагревают до прекращения выделения окислов азота, охлаждают, приливают 10 мл серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до появления паров SO₃, которым дают выделяться 5 мин. Стаканы охлаждают, приливают 50 мл воды и кипятят 10—15 мин, снова добавляют 50 мл воды и кипятят 5 мин. Выпавшие осадки отфильтровывают, промывают горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в чистые стаканы, к охлажденным в стаканах растворам приливают по каплям 1%-ный раствор KMnO₄ до устойчивой розовой окраски. В растворы вносят бумажную массу, перемешивают и добавляют 6%-ный раствор купферона до появления белой мути, растворяющейся при помешивании. Осадок выдерживают 15—20 мин и отфильтровывают, промывая его несколько раз 5%-ным холодным раствором серной кислоты, содержащим 5—6 мл 6%-ного раствора купферона. Осадки с фильтром помещают в платиновые тигли, озоляют и прокаливают 15—20 мин, затем добавляют 7 г карбо-

ната натрия-калия и сплавляют 20—25 мин. Плав охлаждают, выщелачивают 100 мл воды и фильтруют, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят объем растворов водой до метки, перемешивают и спектрофотометрируют на спектрофотометре с водородной лампой при длине волны 270 нм в кюветах толщиной слоя 10 мм. Раствором сравнения служит раствор, содержащий 2,5 г Na₂CO₃ в 100 мл воды. По полученным данным строят калибровочную кривую зависимости оптической плотности *D* от концентрации *c* (см. рис. 114). Построенная калибровочная кривая пригодна для образцов сплавов, содержащих ванадий от 0,1 до 0,5%. Для других концентраций строят соответствующую калибровочную кривую.

Определение содержания ванадия в феррованадии. Производственный контроль содержания ванадия в феррованадии проводят по ГОСТ 2887—45.

Р е а к т и в ы:

- 1) серная кислота (пл. 1,84), разбавленная 1 : 3;
- 2) азотная кислота (пл. 1,4), разбавленная 1 : 1;
- 3) фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор;
- 4) фосфорная кислота, (пл. 1,7);
- 5) перманганат калия, раствор 25 г/л;
- 6) сульфат марганца, раствор 40 г/л;
- 7) фенилантраниловая кислота, раствор 2 г/л: в 100 мл воды растворяют при нагревании 0,2 г углекислого натрия и 0,2 г фенилантраниловой кислоты;
- 8) бихромат калия 0,1 н. раствор;
- 9) соль Мора, 0,04 н. раствор; для определения титра раствора соли Мора берут точно 10,00 мл 0,1 н. K₂Cr₂O₇, помещают его в колбу емкостью 600 мл, прибавляют 400 мл дистиллированной воды, 20 мл серной кислоты (разбавленной 1 : 3), 3—5 капель фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора до перехода вишнево-красной окраски в бледно-зеленую. Титр соли Мора по ванадию рассчитывают по формуле

$$T_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2/V} = \frac{T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/V} v_1}{v},$$

где $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/V}$ — титр K₂Cr₂O₇ по ванадию, г/мл; v_1 — объем раствора бихромата калия, мл; v — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование двуххромовокислого калия, мл;

- 10) щавелевая кислота, раствор 10 г/л.

Выполнение определения. Около 0,2 г тонко измельченного феррованадия помещают в стакан емкостью 200 мл, приливают 20 мл серной кислоты (1 : 3) и нагревают до растворения навески, прибавляют 1—2 г надсернического аммония и 5 мл азотной кислоты (1 : 1) для разрушения карбидов. Далее раствор выпаривают до выделения густых белых паров.

Раствор в стакане охлаждают, осторожно разбавляют дистиллированной водой до объема 70—80 мл, охлаждают в проточной воде и количественно переносят в коническую колбу емкостью 500 мл. К раствору в колбе прибавляют 3—5 мл фосфорной кислоты и окисляют ванадий добавлением небольших порций раствора марганцовокислого калия до появления устойчивой интенсивно красной окраски раствора. Избыток прилитого раствора KMnO₄ разрушают щавелевой кислотой,

которую прибавляют небольшими порциями (при перемешивании) до исчезновения розового окрашивания.

К полученному раствору прибавляют 120 мл холодной серной кислоты (1 : 3), 5 капель раствора фенилантраниловой кислоты и титруют вишнево-красный испытуемый раствор 0,1 н. раствором соли Мора до изменения окраски раствора в светло-желто-зеленую. Процентное содержание ванадия x_V вычисляют по формуле

$$x_V = \frac{T_{(NH_4)_2Fe(SO_4)_2/V} \cdot v \cdot 100}{g}, \quad (VI, 27)$$

где $T_{(NH_4)_2Fe(SO_4)_2/V}$ — титр соли Мора по ванадию г/мл; v — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, мл; g — навеска феррованадия, г.

Примечание. Высококремнистый феррованадий, содержащий более 4% кремния, плохо растворяется в кислотах, в этом случае поступают следующим образом: 0,2 г тонкоизмельченного феррованадия помещают в платиновую чашку емкостью 50—60 мл, приливают 15—20 мл серной кислоты (1 : 3), 3—5 мл азотной кислоты (1 : 1) и 2—3 мл фтористоводородной кислоты. Нагревают до разложения сплава, выпаривают до выделения белых паров, после чего количественно переносят, обмывая чашку водой, в колбу емкостью 500 мл, разбавляют водой до объема 100 мл, охлаждают в проточной воде и далее определяют ванадий.

§ 40. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Молибден содержится во многих сталях, он придает ей свойство самозакаливаться на воздухе, способствует устранению хрупкости при отпуске. Молибденовые стали после закалки и отпуска приобретают повышенную прочность и вязкость. Молибден входит в состав жаростойких, кислотостойких, броневых сталей, в сплавы для аппаратуры химической промышленности и радиотехнической промышленности. Молибденовые стали незаменимы в авиа- и автомобилестроении, военной промышленности.

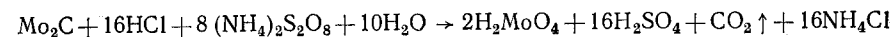
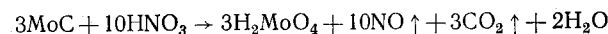
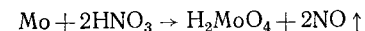
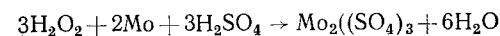
Содержание молибдена в некоторых сплавах приведено в табл. 30.

Таблица 30

Содержание молибдена и вольфрама в некоторых сплавах

Марка стали	ГОСТ	Содержание, %	
		молибдена	вольфрама
4XB2C	5950—63	2,00—2,50	—
5XHM, 5XGM	5950—63	0,15—0,30	—
P18	5950—63	≤ 0,3	17,5—19,0
P9K5	5950—63	≤ 0,3	9,0—10,0
X5M	5632—61	0,45—0,60	—
X16H16MB2BP	10801—64	0,4—0,9	2,0—3,0
XH75MBЮ	1318—65	5,0—6,5	4,5—5,5
ЧМТУ ЦНИИЧМ			

Молибден в сплавах находится в виде карбидов Mo_2C , MoC , Fe_3Mo_2C , Fe_3MoC , твердого раствора в железе, молибденида Fe_3Mo_2 . Обычно определяют общее содержание молибдена. Металлический молибден и его карбиды не растворяются в серной, соляной и фтористоводородной кислотах. Серная разбавленная и соляная кислоты растворяют молибден лишь в присутствии окислителей (HNO_3 , H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$). При растворении в серной кислоте его необходимо нагревать до выделения паров SO_3 :



В растворе наиболее устойчивыми являются соединения шестивалентного молибдена (молибдаты). При растворении сплавов, содержащих молибден, если добавление окислителей не приводит к полному разложению карбидов, следует раствор, содержащий серную кислоту, выпарить до выделения паров SO_3 ($\sim 200^\circ$) и, не прекращая нагревания, прибавлять небольшими количествами персульфат калия или аммония.

Полное растворение карбидов молибдена и других элементов обеспечивается выпариванием раствора сплава с хлорной кислотой $HClO_4$ при нагревании до температуры приблизительно 200° .

Существует много методов определения молибдена: объемные, колориметрические, спектральные, весовые.

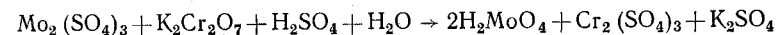
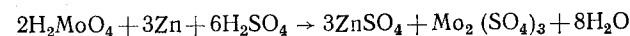
Объемные методы. Данные методы основаны на предварительном отделении молибдена от других элементов щелочным или сероводородным способом. При щелочном способе молибден переходит в раствор в виде Na_2MoO_4 или K_2MoO_4 . Вместе с молибденом в растворе могут оказаться некоторые амфотерные элементы (Zn, Al, Cr, Pb, Sn, W), от которых молибден может быть отделен осаждением его купроном (α -бензоиноксимом) $C_6H_5 - CH(OH) - C - C_6H_5$ с последующим растворением осадка



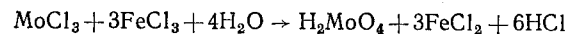
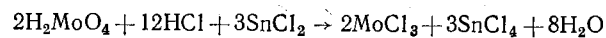
в NH_4OH в присутствии перекиси натрия.

Сероводородный способ основан на осаждении Mo в виде MoS_3 из кислой среды (H_2SO_4 , HCl) с последующим растворением осадка в соляной кислоте в присутствии окислителя (H_2O_2 , $KClO_3$, HNO_3). В полученных растворах содержание молибдена определяют одним из способов:

а) восстановлением MoO_4^{2-} в кислом растворе цинком или амальгамированным цинком до Mo^{3+} с последующим титрованием растворами бихромата калия, перманганата калия или раствором четырехвалентного церия:



Ионы MoO_4^{2-} в кислом растворе (HCl , H_2SO_4) можно восстановить раствором хлористого олова с последующим титрованием раствором хлорного железа в присутствии роданистого аммония (в качестве индикатора):



б) восстановлением MoO_4^{2-} в кислом растворе (H_2SO_4) металлической ртутью с последующим титрованием раствором перманганата калия или ванадата (VO_3^-) в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора;

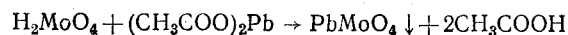
в) непосредственным восстановлением MoO_4^{2-} при потенциометрическом титровании раствором треххлористого титана.

Колориметрические методы. Данные методы определения молибдена основаны на образовании окрашенных продуктов реакций молибдена с рядом реактивов: роданистый аммоний и роданистый калий образуют соединения, окрашивающие раствор от оранжево-желтого до красного цвета, финилгидразин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NH}_2$ окрашивает раствор в красный цвет, этилксантогенат калия $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{K}$ окрашивает раствор в красно-фиолетовый цвет, и др.

Спектральный анализ. Для определения молибдена применяется химико-спектральный метод анализа, основанный на предварительном химическом отделении определяемого элемента и концентрировании его с последующим спектральным определением. Этот метод широко применим для определения микропримесей молибдена.

Весовые методы. Эти методы определения молибдена основаны на выделении молибдена в осадок в виде следующих соединений: MoS_3 , Hg_2MoO_4 , PbMoO_4 , а также в виде внутрикомплексных соединений молибдена с органическими реактивами α -бензоиноксимом (купрон) и оксихинолином (оксин).

Определение содержания молибдена весовым методом. Определение молибдена в ферромолибдене указанным способом предусмотрено ГОСТ 2887—45 и основано на осаждении молибдена ацетатом свинца в уксуснокислом растворе:



Осаждение в присутствии минеральных кислот выполнять нельзя вследствие растворимости молибдата свинца. Отделение молибдена от многих элементов, мешающих его определению, производят едкой щелочью, при этом молибден переходит в раствор в виде Na_2MoO_4 , неамфотерные металлы (Fe , Mn , Ti , Zr , Cu и др.), а также частично хром остаются в осадке. После их отделения раствор подкисляют уксусной кислотой и осаждают MoO_4^{2-} .

По количеству PbMoO_4 определяют содержание молибдена. Большой молекулярный вес PbMoO_4 (367,13) и малая величина фактора пересчета (0,2613) делают этот метод анализа более точным по сравнению с методами, которые заканчиваются взвешиванием осадка MoO_3 .

Реактивы:

- 1) азотная кислота, ч. д. а., разбавленная 1 : 3;
- 2) фтористоводородная кислота, ч. д. а., 40%-ный раствор;
- 3) серная кислота, ч. д. а., разбавленная 1 : 1;
- 4) едкий натр, ч. д. а., раствор 200 г/л;
- 5) карбонат натрия, ч. д. а., раствор 10 г/л;
- 6) хлорид аммония, ч. д. а., раствор 250 г/л;
- 7) ацетат свинца, ч. д. а., раствор 10 г/л;
- 8) соляная кислота, ч. д. а., разбавленная 1 : 1;
- 9) уксусная кислота, ч. д. а., разбавленная 1 : 99;
- 10) лакмус;
- 11) фенолфталеин (индикатор), 1%-ный спиртовой раствор.

Выполнение анализа. Навеску 0,5 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, тонкоизмельченного ферромолибдена помещают в стакан емкостью 150—200 мл и приливают 20 мл разбавленной (1 : 3) азотной кислоты. Если растворение замедляется, добавляют 1—2 мл фтористоводородной кислоты. Затем прибавляют 15 мл разбавленной (1 : 1) серной кислоты и нагревают до выделения в течение 3—4 мин густых белых паров SO_3 , разбавляют водой до объема 50—60 мл и приливают раствор едкого натра до выпадения не растворяющегося при размешивании осадка (гидроокись железа), который растворяют несколькими каплями азотной кислоты. Раствор должен иметь слабокислую реакцию по лакмусу. После этого в мерную колбу емкостью 500 мл помещают 16 г NaOH и 200 мл воды, раствор нагревают до температуры 70—80° (на водяной бане) и вливают в него небольшими порциями при энергичном перемешивании полученный слабокислый испытуемый раствор. Стакан ополаскивают несколько раз водой, сливая ее в ту же мерную колбу. Доводят объем раствора в колбе водой до метки, раствор перемешивают и отфильтровывают в чистую сухую мерную колбу, на 200 мл через сухой бумажный фильтр диаметром 9 см. Щелочной фильтрат из мерной колбы на 200 мл количественно переносят в стакан емкостью 600 мл, ополаскивая несколько раз колбу водой и присоединяя воду к раствору в стакане. Приливают 3—5 капель фенолфталеина и 8 мл уксусной кислоты. Затем прибавляют азотную кислоту из капельницы до исчезновения красной окраски индикатора. После этого в стакан вливают 10 мл уксусной кислоты, 200 мл раствора хлористого аммония и кипятят в течение 5 мин.

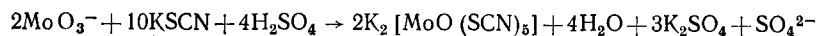
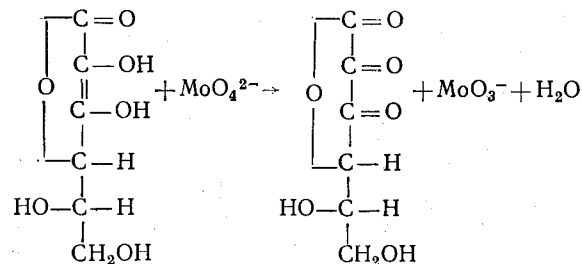
К кипящему раствору по каплям прибавляют 5 мл раствора уксуснокислого свинца, разбавленного 10 мл воды, и кипятят до образования крупнокристаллического осадка, затем вносят еще 70 мл уксуснокислого свинца и кипятят в течение 10 мин. Раствор оставляют стоять 3—5 мин. Прибавляют (проба на полную осаждения) 2—3 мл ацетата свинца, осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности, содержащий немного фильтробумажной массы, и промывают 8—10 раз разбавленным (1 : 99) раствором уксусной кислоты. Осадок с фильтром помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при красном калении (600°), охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

Процентное содержание молибдена x_{Mo} вычисляют по формуле

$$x_{\text{Mo}} = \frac{a \cdot 0,2613 \cdot 500 \cdot 100}{200 \cdot g}, \quad (\text{VI}, 28)$$

где a — масса полученного молибдата свинца, г; g — навеска сплава, г; 0,2613 — фактор пересчета массы PbMoO_4 на массу Mo .

Определение молибдена фотометрическим методом. Метод основан на взаимодействии Mo(V) с роданидом калия в кислой среде. При этом образовавшееся комплексное соединение $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ окрашено в желтый цвет. При определении Mo(VI) предварительно восстанавливают в Mo(V) аскорбиновой кислотой:



Метод обладает высокой чувствительностью и селективностью. Недостатком метода является то, что устойчивость и интенсивность окраски комплекса зависит от концентрации ионов роданида, кислотности раствора, порядка смешения реактивов и т. д. Поэтому надежные результаты могут быть получены только при соблюдении определенных условий выполнения анализа. Метод применим для определения молибдена в легированных сталях и сплавах, содержащих Cr , Ni , V , Co , Nb , Ta , Re . Мешающее влияние вольфрама (VI) устраняют добавлением лимонной кислоты, связывающей вольфрам в цитратный комплекс.

Реактивы:

- 1) серная кислота, ч. д. а., пл. 1,84, разбавленная (1 : 4) и (1 : 1);
- 2) азотная кислота, ч. д. а., пл. 1,4;
- 3) роданид калия, ч. д. а., 4 М раствор;
- 4) аскорбиновая кислота, ч. д. а., 10%-ный раствор: в стакан емкостью 150—200 мл помещают 10 г аскорбиновой кислоты, добавляют 2 мл 0,1 н. раствора трилона Б, 90 мл воды и 10 капель муравьиной кислоты. Раствор перемешивают до полного растворения аскорбиновой кислоты и переливают в склянку;
- 5) стандартный раствор молибдена: 0,2500 г чистого металлического молибдена растворяют в 10 мл HNO_3 (1 : 1). К раствору прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до выделения густых белых паров SO_3 , охлаждают, осторожно разбавляют водой и количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 мл. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и хорошо перемешивают (раствор А).
- 2 мл раствора А переносят пипеткой в мерную колбу емкостью 250 мл. разбавляют водой до метки и перемешивают (раствор Б);
- 6) металлическое железо, х. ч. или ч. д. а.

Выполнение определения. Около 0,1 г измельченной стали, взвешенной с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 150 мл и растворяют в 10 мл серной кислоты (1 : 1); вольфраmistые стали растворяют в 10 мл соляной кислоты (1 : 1) при нагревании на песчаной бане. После прекращения реакции нерастворившиеся карбиды окисляют азотной кислотой (пл. 1,4), добавляя ее порциями по 3—5 капель (около 1—2 мл). При анализе вольфраmistых сталей после этого добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1). Полученный раствор нагревают до исчезновения темного мелкого осадка на дне колбы и до выделения белых паров SO_3 . Охладив колбу, осторожно добавляют 50 мл воды (в случае вольфраmistых сталей добавляют 10 мл 50%-ной лимонной кислоты и 40 мл воды) и вновь нагревают до растворения образовавшихся солей. Раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят объем раствора водой до метки, тщательно перемешивают и, если присутствует осадок (H_2SiO_3), дают ему отстояться. Одинаковые аликвотные части полученного раствора (1—10 мл) в зависимости от предполагаемой концентрации молибдена помещают пипеткой в две мерные колбы емкостью 25 мл, приливают по 4 мл H_2SO_4 (1 : 1) и до 15 мл воды. Затем в одну колбу добавляют 4 мл 4 М раствора роданида калия и 5 мл аскорбиновой кислоты. В другую колбу (раствор сравнения) добавляют только 5 мл 10%-ной аскорбиновой кислоты. Объемы растворов в колбах доводят водой до метки и хорошо перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность исследуемого раствора на фотокolorиметре с синим светофильтром в кювете толщиной слоя 3 см.

Содержание молибдена в исследуемом растворе находят по калибровочному графику. Процентное содержание молибдена x_{Mo} в испытуемом образце вычисляют по формуле

$$x_{\text{Mo}} = \frac{cv_{\text{м.к}} \cdot 100}{1\,000\,000 \cdot v_{\text{ал}} g}, \quad (\text{VI}, 29)$$

где c — концентрация молибдена, определенная по калибровочному графику, мкг; $v_{\text{м.к}}$ — объем раствора в мерной колбе, в которую переведена анализируемая навеска, мл; $v_{\text{ал}}$ — объем аликвотной части, взятый для colorиметрирования, мл; g — навеска стали, г.

Построение калибровочной кривой. Навеску 0,1 г чистого металлического железа взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 150 мл и растворяют в 10 мл серной кислоты (1 : 1). К раствору добавляют 2 мл азотной кислоты (пл. 1,4) и нагревают до выделения белых паров SO_3 . Охладив колбу, добавляют 50 мл воды и нагревают до полного растворения соли. Раствор охлаждают, количественно переводят в мерную колбу емкостью 250 мл и добавляют пипеткой или бюреткой стандартный раствор молибдена: при содержании молибдена в анализируемых сталях около 0,15% берут 20 мл раствора Б; при содержании молибдена около 1% — 1 мл раствора А, а при содержании молибдена около 5% — 5 мл раствора А. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и перемешивают.

ют. В мерные колбы емкостью 25 мл помещают пипеткой 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 мл приготовленного раствора, 4 мл серной кислоты (1 : 1), воды до 15 мл, 4 мл 4М раствора роданида калия и 5 мл аскорбиновой кислоты. Растворы перемешивают, доводят до метки водой, снова перемешивают и через 20 мин фотометрируют с синим светофильтром в кювете толщиной слоя 3 см. В качестве раствора сравнения служит холостая проба без роданида калия.

По данным измерения оптических плотностей строят график зависимости оптической плотности раствора D от концентрации молибдена c (рис. 114).

§ 41. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА

Титан и его сплавы широко применяются в промышленности, особенно в авиационной технике. Титановые сплавы сохраняют свою прочность при температуре 150—400°, алюминиевые сплавы при этих температурах теряют ее. Часть титановых сплавов в этой области температур превосходят даже нержавеющую сталь.

Стойкость титана и его сплавов к воздействию морской воды делает их незаменимыми материалами для изготовления навигационных приборов, трубопроводов и обшивки судов. Добавки титана к медным и алюминиевым сплавам улучшают их механические свойства и сопротивление коррозии.

Карбид титана обладает высокой твердостью, тугоплавкостью и входит в состав инструментальных твердых сплавов.

Содержание титана в некоторых сплавах приведено в табл. 31.

Таблица 31

Содержание титана и вольфрама в некоторых сталях

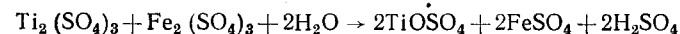
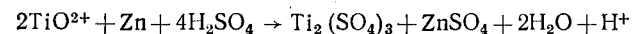
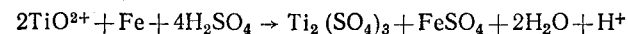
Марка стали	ГОСТ	Содержание, %	
		титана	вольфрама
18ХГТ	4543—61	0,06—0,12	—
ХН35ВТЮ	5632—61	2,40—3,20	2,80—3,50
ХН35ВТР	5632—61	1,10—1,50	4,0 —5,0
ХН77ТЮР ЧМТУ	1318—65	2,40—4,80	—
ЦНИИЧМ			
ХН67ВМТЮ	5632—61	2,20—2,80	4,0 —5,0
ОХ23Н28М2Т	5632—61	0,40—0,70	—

Наиболее важными аналитическими свойствами титана являются способность титана (IV) восстанавливаться до титана (III) железом, кадмием, цинком и амальгамами. Соединения титана (IV) и (III) легко гидролизуются. Четырехвалентные соединения титана образуют окрашенные соединения с некоторыми неорганическими (H_2O_2) и органическими реактивами (хромотроповая кислота, тихромин, диантипириметан и др.).

Весовые методы. Для определения титана весовым методом наиболее часто используют осаждение его аммиаком или пиридином в виде

$Ti(OH)_4$ или купферомом в виде $[C_6H_5N(NO)O]_4Ti$ с последующим прокаливанием при температуре 800—1000° до TiO_2 . Метод находит ограниченное применение, так как требует предварительного отделения многих мешающих элементов.

Объемные методы. Определение титана объемными методами основано на восстановлении $Ti(IV)$ до $Ti(III)$ с последующим титрованием последнего раствором железомоноаммонийных квасцов в присутствии NH_4SCN или $KSCN$ в качестве индикатора:



Присутствие в растворе V, Cr, Mo, W, U, Fe, Nb, органических веществ и азотной кислоты мешает определению и поэтому должны быть предварительно удалены.

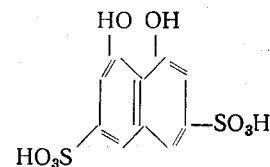
Колориметрические методы. Наибольшее распространение из колориметрических методов получили определение титана с перекисью водорода, с хромотроповой кислотой и диантипирилметаном.

Четырехвалентный титан образует с перекисью водорода в кислой среде соединение, окрашенное в желто-оранжевый цвет вследствие образования ионов $[TiO_2(SO_4)_2]^{2-}$. Определению мешают Fe, Ni, Cr, V, Mo, Nb, F, PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , лимонная и винная кислоты, влияние которых необходимо устранить.

Метод определения титана с хромотроповой кислотой более чувствительный, чем с перекисью водорода. Он основан на образовании комплексного соединения, окрашенного в красно-бурый цвет. Состав комплекса пока не установлен.

Полярографический метод. Титан может быть определен данным методом с применением фона с трилоном Б. Это позволяет определять титан в присутствии больших количеств железа без учета их содержания. Возможно полярографическое определение титана с применением других фонов.

Определение титана с хромотроповой кислотой. В основе этого метода лежит реакция взаимодействия титана (IV) с хромотроповой кислотой

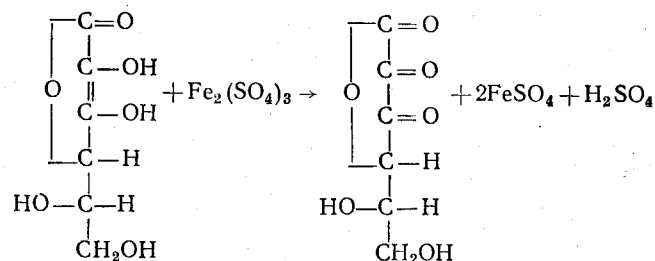


при pH от 2,8 до 3,3.

При малых концентрациях титана возникает желто-розовая окраска, а при больших — красно-бурая. Чувствительность хромотропного метода приблизительно в 20 раз больше чем с перекисью водорода, и позволяет определять титан от тысячных долей процента до целых

процентов. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию от 0,02 до 0,4 мг титана в 100 мл раствора. Наиболее удобная для колориметрирования концентрация титана составляет 0,03—0,3 мкг/мл.

Соли трехвалентного железа образуют с хромотроповой кислотой комплекс, окрашенный в интенсивно зеленый цвет и изменяющий окраску комплексного соединения титана. Поэтому Fe^{3+} восстанавливают аскорбиновой кислотой или сернистокислым натрием до Fe^{2+} , не реагирующего с хромотроповой кислотой:



Конец восстановления проверяют по роданиду аммония или калия (отсутствие розового окрашивания).

Р е а к т и в ы:

- 1) серная кислота, ч. д. а. (пл. 1,84) и разбавленная 1 : 4;
 - 2) азотная кислота, ч. д. а. (пл. 1,4);
 - 3) соляная кислота, ч. д. а. (пл. 1,19) и разбавленная 1 : 3;
 - 4) фосфорная кислота, ч. д. а., (пл. 1,7);
 - 5) царская водка: смесь концентрированных HNO_3 и HCl (1 : 3);
 - 6) роданид аммония, ч. д. а., 5%-ный раствор;
 - 7) сульфит натрия, ч. д. а., 10%-ный раствор;
 - 8) щавелевая кислота, ч. д. а., 5%-ный раствор;
 - 9) аскорбиновая кислота, ч. д. а., 1%-ный раствор;
 - 10) ацетатный буферный раствор: 100 г ацетата натрия растворяют в 150 мл дистиллированной воды, добавляют 800 мл уксусной кислоты (пл. 1,06) и доводят водой до 1 л;
 - 11) хлорид железа, раствор 10 г железа в 1 л;
 - 12) хромотроповая кислота, 3%-ный водный раствор;
 - 13) стандартный раствор титана: 10 г пиросульфата калия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (спавленного и измельченного) помещают в платиновую чашку емкостью 150—200 мл и плавят в муфельной печи при 600—650° до прекращения вспенивания. Чашку вынимают из печи, дают плаву затвердеть, помещают в нее 0,5 г свежепрокаленной двуокиси титана х. ч. и повторяют сплавление при 650—700° в течение 30 мин. Чашку со спавленной массой вынимают, охлаждают и помещают в стакан емкостью 500 мл, туда же вливают 200 мл воды и 50 мл серной кислоты (пл. 1,84) (осторожно!). Стакан накрывают стеклом и оставляют стоять, время от времени перемешивая, до полного растворения сплава. Чашку вынимают и обмывают над стаканом струей холодной воды. Полученный раствор должен быть совершенно прозрачным, в противном случае его подогревают до растворения осадка. Если и после этого в растворе остается муть, ее отфильтровывают. Прозрачный раствор переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают (раствор А).
- Для установления титра полученного раствора отбирают 25,00 мл раствора, нагревают до кипения и осаждают титан аммиаком. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, прокаливают и взвешивают.

Титр стандартного раствора А вычисляют по формуле

$$T_{\text{с.р.А}} = \frac{mf}{25},$$

где m — масса осадка TiO_2 , г; f — фактор пересчета массы TiO_2 на массу Ti . Стандартный раствор титана Б готовят разбавлением раствора А: 10 мл раствора А переносят пипеткой в мерную колбу емкостью 1 л и доводят объем раствора до метки холодным 5%-ным раствором серной кислоты.

Титр раствора Б вычисляют, исходя из титра раствора А.

Выполнение определения. Навеску 0,2—0,5 г чугуна, стали или сплава, взвешенных с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 250 мл и растворяют в 50 мл серной кислоты (1 : 4). Окисление карбидов проводят азотной кислотой (пл. 1,4), добавляя ее порциями по 5—7 капель (около 3 мл). Стали, содержащие вольфрам, растворяют в смеси кислот: 20 мл HCl (пл. 1,19), 10 мл HNO_3 (пл. 1,4) и 2 мл H_3PO_4 (пл. 1,7).

Сплавы на никелевой основе растворяют в 50 мл царской водки. В первом случае раствор нагревают на песчаной бане до удаления окислов азота, в двух последних случаях прибавляют по 5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) (осторожно!) и упаривают раствор до выделения белых паров SO_3 . После растворения в колбу осторожно добавляют 80—100 мл горячей воды и нагревают до растворения образовавшихся солей. Выпавшую кремниевую кислоту отфильтровывают, собирая фильтрат в чистую мерную колбу емкостью 250 мл. Фильтр с осадком несколько раз промывают теплой водой, подкисленной несколькими каплями H_2SO_4 (примерно 5—7 капель на 30—40 мл воды), собирая промывные воды в ту же колбу. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры и доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

Пипеткой отбирают 25,00 мл полученного раствора и помещают в две мерные колбы емкостью 100 мл, добавляют 2 мл 5%-ного раствора NH_4SCN и 10 мл 10%-ного раствора сульфита натрия. Растворы нагревают до 40—50° (не выше!) и после исчезновения окраски роданида железа (III) (через 10—15 мин) охлаждают и прибавляют 20 мл 5%-ного раствора щавелевой кислоты. Затем в одну колбу добавляют 4 мл 3%-ного раствора хромотроповой кислоты, раствор в другой колбе используется для контрольного опыта. Объемы растворов в колбах доводят водой до меток и хорошо перемешивают. Через 5 мин окрашенный раствор (с хромотроповой кислотой) фотометрируют при 450—500 нм с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 3 см. По холостой пробе (раствор во второй колбе) устанавливают нуль гальванометра.

Содержание титана в исследуемом растворе находят по калибровочному графику. Процентное содержание титана x_{Ti} в исследуемом образце вычисляют по формуле

$$x_{\text{Ti}} = \frac{c \cdot 250 \cdot 100}{1\,000\,000 \cdot v \cdot g}, \quad (\text{VI}, 30)$$

где c — концентрация титана, найденная по калибровочному графику, мкг; v — объем раствора, взятый для колориметрирования (аликвотная часть), мл.

Построение калибровочного графика. В семь мерных колб емкостью 100 мл помещают 30 мл раствора хлорида железа (III) (0,01 г/мл Fe) и 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 мл стандартного раствора титана (Б), добавляют 2 мл 5%-ного раствора роданида аммония и 10 мл сульфата натрия. Растворы нагревают на водяной бане до 40—50° и после исчезновения розовой окраски (через 10—15 мин) охлаждают, прибавляют 20 мл 5%-ного раствора щавелевой кислоты. Затем в шесть мерных колб добавляют 4 мл 3%-ного раствора хромотроповой кислоты, раствор в седьмой колбе служит раствором сравнения. Объемы растворов в колбах доводят до метки водой и хорошо перемешивают. Через 5 мин окрашенные растворы фотометрируют при 450—500 нм с зеленым светофильтром в кювете толщиной слоя 3 см. По данным измерения оптических плотностей строят калибровочную кривую зависимости оптической плотности D от концентрации c (см. рис. 114).

Выполнение определения методом стандартных серий. Навеску 0,2—0,5 г чугуна или сплава взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 250 мл и растворяют в 50 мл серной кислоты (1 : 4). Растворение карбидов производят добавлением по каплям азотной кислоты (пл. 1,4) в количестве около 3 мл. Сплавы на никелевой основе растворяют в 50 мл царской водки с добавлением 5 мл серной кислоты (пл. 1,84). Раствор нагревают до выделения белых паров SO_3 , затем осторожно добавляют 100 мл горячей воды и нагревают до полного растворения образовавшихся солей. Выпавшую кремниевую кислоту отфильтровывают, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу емкостью 250 мл. Раствор в колбе охлаждают, доводят объем раствора до метки и перемешивают. Отбирают из колбы аликвотную часть раствора, содержащую от 5 до 30 мкг титана, и помещают в цилиндр для колориметрирования емкостью 50 мл. В цилиндр добавляют 10 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты и проверяют конец восстановления железа по роданиду аммония (при добавлении одной капли раствора NH_4CNS не должно появляться розового окрашивания, в противном случае добавляют аскорбиновую кислоту еще). В полученный раствор вносят кусочек бумаги конго, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора, 5—10 мл воды и добавляют по каплям или 20%-ный раствор $NaOH$, или раствор HCl (1 : 3) до перехода окраски индикаторной бумаги конго в красно-фиолетовый цвет. Затем прибавляют 3 мл 3%-ного раствора хромотроповой кислоты, доводят объем раствора до метки водой, перемешивают и через 15—20 мин сравнивают окраску исследуемого раствора с серией стандартных растворов. Процентное содержание титана (x_{Ti}) в исследуемом образце вычисляют по формуле

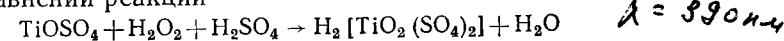
$$x_{Ti} = \frac{c \cdot 250 \cdot 100}{1\,000\,000 \cdot v_g}, \quad (VI, 31)$$

где c — содержание титана в стандартном растворе, мкг; v — объем аликвотной части анализируемого раствора, взятый для колориметрирования, мл; g — навеска испытуемого образца, г.

Приготовление серии стандартных растворов. В цилиндры для колориметрирования емкостью 50 мл вносят соответственно 1, 2, 3, 4, 5, 6 мл стандартного раствора титана (Б), 20 мл хлорного железа и 10 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и проверяют полноту восстановления железа роданидом аммония. Затем вносят в раствор индикаторную бумагу конго, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора и создают $pH \sim 3$, добавляя по каплям 20%-ный раствор $NaOH$ или соляную кислоту (1 : 3) до образования красно-фиолетовой окраски индикаторной бумаги конго. Добавляют 3 мл 3%-ного раствора хромотроповой кислоты, доводят объемы растворов до метки и перемешивают.

Приготовленная таким образом колориметрическая шкала с известной концентрацией титана в каждом цилиндре служит для определения титана в исследуемом растворе.

Определение титана с перекисью водорода. Метод определения основан на уравнении реакции



Образующееся соединение окрашено в оранжево-желтый цвет. Соединение устойчиво в среде 5%-ной серной кислоты. Фосфорную кислоту добавляют для связывания ионов трехвалентного железа, мешающих определению. Определению мешают большие количества хрома, никеля, ванадия, висмута, кобальта, вольфрама, молибдена. В случае небольших количеств указанных элементов определение титана можно проводить в их присутствии.

Реактивы:

- 1) соляная кислота, ч. д. а., пл. 1,19;
- 2) азотная кислота, ч. д. а., пл. 1,4;
- 3) серная кислота, ч. д. а., пл. 1,84 и 5%-ный раствор;
- 4) фосфорная кислота, ч. д. а., пл. 1,7;
- 5) перекись водорода, ч. д. а., 10%-ный раствор;
- 6) хлорид железа (III), ч. д. а., раствор, содержащий 0,01 г/мл Fe;
- 7) стандартный раствор титана; раствор Б готовят разбавлением стандартного раствора А. Содержание титана в полученном растворе должно составлять 0,1 мг/мл.

Выполнение определения. Навеску 0,2—0,5 г стали или сплава, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 250—300 мл и растворяют в смеси кислот: 20 мл HCl (пл. 1,19) и 10 мл HNO_3 (пл. 1,4). После растворения пробы осторожно добавляют 10 мл серной кислоты (пл. 1,84) и выпаривают на песчаной бане до выделения густых белых паров SO_3 . Колбу охлаждают, сернокислые соли растворяют в воде и количественно переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, охлаждают, доводят объем раствора водой до метки и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 5—10 мл (аликвотная часть) полученного раствора и помещают в две мерные колбы емкостью 100 мл. В обе колбы прибавляют по 50 мл воды, 4,5 мл серной кислоты (пл. 1,84), охлаждают, добавляют 4 мл фосфорной кислоты (пл. 1,7) и перемешивают, охлаждая раствор. Затем в одну колбу добавляют 2 мл 10%-ного раствора перекиси водорода. Объемы растворов в обеих колбах доводят водой до метки, перемешивают и фотомет-

рируют испытуемый раствор (с перекисью водорода) с синим светофильтром на фотоколориметре в кюветах толщиной слоя 20 мм. Нуль гальванометра устанавливают по фону испытуемого раствора (без перекиси водорода).

Содержание титана в исследуемом растворе находят по калибровочному графику. Процентное содержание титана x_{Ti} в исследуемом образце вычисляют по формуле

$$x_{Ti} = \frac{c \cdot 200 \cdot 100}{1000 \cdot v \cdot g}, \quad (VI, 32)$$

где c — концентрация титана, найденная по калибровочному графику, мг; v — объем исследуемого раствора, взятый для колориметрирования, мл; g — навеска испытуемого образца, г.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл наливают из микробюретки 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 мл стандартного раствора титана (при содержании титана в исследуемых образцах менее 0,1%) или 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 мл (при содержании титана в исследуемых образцах более 0,1%). К растворам добавляют 20 мл хлорного железа, 5 мл серной кислоты (пл. 1,84), 4 мл фосфорной кислоты (пл. 1,7). Растворы охлаждают, перемешивают и добавляют 2 мл раствора перекиси водорода. Объемы растворов доводят водой до метки, перемешивают и фотометрируют на фотометре с синим светофильтром в кюветах толщиной слоя 20 мм. Нуль гальванометра устанавливают по холостой пробе (все реактивы, кроме H_2O_2).

По полученным величинам оптических плотностей стандартных растворов строят график зависимости оптическая плотность D — концентрация титана c (см. рис. 114). Полученный график используют для определения концентрации титана в испытуемых растворах анализируемых проб.

Пример. Навеска стали 0,2420 г после растворения переведена в мерную колбу емкостью 200 мл. Количественно 5 мл полученного раствора переведены в мерную колбу емкостью 100 мл и соответственно подготовлены для колориметрирования. При измерении оптической плотности D получена величина, которая по калибровочному графику соответствует 0,035 мг титана.

Вычислить процентное содержание титана x_{Ti} в испытуемом образце стали, какой марке стали отвечает этот образец (см. табл. 31).

Решение.

1. Вычисляют концентрацию титана в 200 мл испытуемого раствора

$$\begin{aligned} 0,035 \text{ мг Ti} - 5 \text{ мл} & \quad x = \frac{0,035 \cdot 200}{5} \text{ мг,} \\ x - 200 \text{ мл} & \\ \text{или } \frac{0,035 \cdot 200}{1000 \cdot 5} & \text{ г Ti.} \end{aligned}$$

2. Рассчитывают процентное содержание титана x_{Ti} в навеске

$$\begin{aligned} 0,2420 \text{ г} - 100\% \\ \frac{0,035 \cdot 200}{1000 \cdot 5} \text{ г} - x_{Ti} & \quad x_{Ti} = \frac{0,035 \cdot 200 \cdot 100}{1000 \cdot 5 \cdot 0,2420} = 0,58\%. \end{aligned}$$

§ 42. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Медь отличается высокой электропроводностью и широко используется для изготовления электрических проводов. Главными потребителями меди являются электротехническая и металлургическая промышленности.

Медь входит в состав многих сплавов. Приблизительный состав некоторых сплавов на основе меди приведен в табл. 32.

Таблица 32

Приблизительный состав некоторых сплавов на основе меди

Сплав	Состав сплава, %				
	Cu	Sn	Zn	Mn	Ni
Бронза обычная	90	10	—	—	—
Томпак	90	—	10	—	—
Манганин	85	—	—	12	3
Мельхиор	80	—	—	—	20
Нейзильбер	65	—	20	—	15
Латунь обычная	60	—	40	—	—
Константан	59	—	—	1	40

Медь входит в состав многих сталей, содержание ее обычно составляет 0,20—0,25%. Повышенное содержание меди затрудняет прокатку металла, вызывая красноломкость (хрупкость металла при высоких температурах). Около 1—2% меди включают в некоторые железные сплавы для повышения антикоррозийных свойств. Содержание меди в некоторых сплавах приведено в табл. 33.

Таблица 33

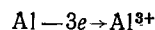
Содержание меди в некоторых сплавах

Сплав	Марка сплава	ГОСТ	Содержание меди, %
Ферровольфрам	B3	4758—55	≤0,50
Ферротитан Ti3	4761—54	—	4,0
Сталь	45Л	977—65	≤0,3
Сталь	38ХС и 38ХЮ	4543—61	≤0,20
Сталь	20ГСЛ, 30ГСЛ, 35ГСЛ	7832—65	≤0,30
Сталь	25, 30, 35 и 40	1050—60	≤0,25
Сталь	35ХГ2	4543—61	≤0,20
Сталь	X18H12M3TL	2176—57	0,30—0,60
Сталь	OX23H28M3D3T	5632—61	2,50—3,50

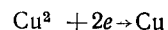
Существует много методов определения меди, важнейшими из них являются электрохимические, объемно-иодометрический, колориметрический, полярографический, комплексометрический и спектральный.

Метод внутреннего электролиза. Этот метод основан на том, что два металла, опущенных в один и тот же раствор, приобретают потенциалы различной величины. При соединении металлов проводником образуется гальванический элемент, т. е. в цепи возникает ток. При этом протекают следующие процессы, пластинка, состоящая из металла, имеющего меньший потенциал, постепенно растворяется и выполняет роль анода; на другой пластинке, имеющей больший потенциал и являющейся катодом, разряжаются соответствующие ионы из раствора и выделяется свободный металл.

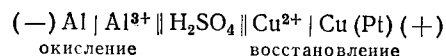
Так, если в раствор соли меди опустить пластинку из алюминия или другого металла с меньшим потенциалом разложения, чем у меди, и соединить ее проводом с платиновой сеткой, опущенной в тот же раствор соли меди, то медь будет осаждаться на платиновой сетке, а алюминий с пластинки в эквивалентном количестве перейдет в раствор, т. е. анод будет растворяться, образуя положительно заряженные ионы алюминия:



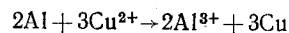
Освободившиеся электроны будут восстанавливать ионы меди, превращая их в атомы металла, осаждающиеся на катоде:



Происходящий при этом процесс можно выразить обычной схемой гальванической цепи:



Первым на катоде будет выделяться металл, имеющий наибольший окислительный потенциал, затем последовательно все другие металлы с потенциалом более положительным, чем у алюминия ($-1,67 \text{ в}$). Если металл анода содержит включения другого металла, между ними образуется гальванический микроэлемент. Если металл включения в аноде будет иметь потенциал меньший, чем у меди, и, следовательно, выполнять роль катода, то медь будет выделяться на аноде, что приведет к ошибке в анализе. Причиной отложения меди на аноде может являться плохой контакт между анодом и катодом. Вследствие этого ток будет ослаблен или прекратится совсем и система будет представлять собой просто алюминиевый стержень, опущенный в раствор, содержащий ионы меди. В этой системе алюминий, имеющий отрицательный потенциал, будет терять электроны, а ионы меди, имеющие положительный потенциал, приобретать их и выделяться в элементарном состоянии на алюминиевой пластинке:



Медь может отложиться на аноде и в том случае, если концентрация ее ионов в растворе будет слишком велика, особенно при большой поверхности анода.

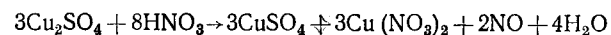
Выделение металла на аноде называется *цементацией*. Цементация недопустима при анализах, так как в этом случае не вся медь осаж-

дается на катоде, что приводит к заниженным результатам определения.

Для определения меди методом внутреннего электролиза навеску сплава или стали растворяют в серной кислоте, при этом образуются одно- и двухвалентные ионы меди:



Ионы Cu^+ окисляются до ионов Cu^{2+} азотной кислотой



Затем для удаления азотной кислоты раствор выпаривают. Соли меди растворяют в воде. При этом может выделяться осадок метасурьмяной, метаоловянной, вольфрамовой кислот и PbSO_4 . Осадок отфильтровывают, в фильтрат добавляют сернокислый гидразин $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ или аскорбиновую кислоту для восстановления в растворе ионов Fe^{3+} , поскольку они могут растворять выделяющуюся на катоде металлическую медь и выделение ее будет неполным. Восстановление Fe^{3+} аскорбиновой кислотой протекает по уравнению

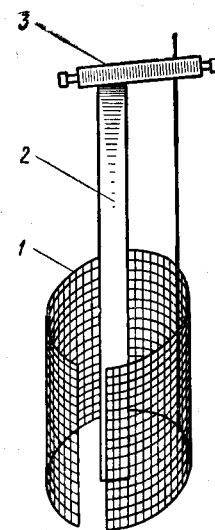
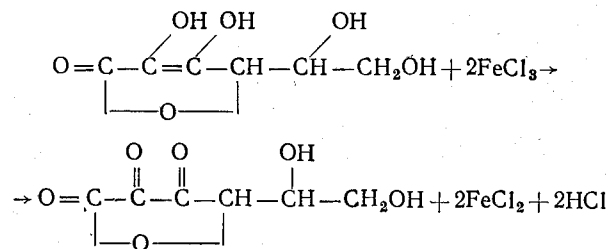


Рис. 115. Короткозамкнутая пара электродов для внутреннего электролиза

Если в сплаве присутствуют молибден или ванадий, то для связывания их добавляют щавелевую кислоту. После этого раствор разбавляют водой и определяют медь методом внутреннего электролиза.

Для определения применяют платиновый сетчатый катод 1 и алюминиевый анод 2 (рис. 115). Анод изготовляют из листового алюминия высокой чистоты в виде пластинок длиной 14—16, шириной 2 и толщиной 1,—1,5 мм. Поверхность пластинки должна быть гладкой, полированной. Перед употреблением алюминиевый электрод надо поместить на 30—40 сек в 15—20%-ный раствор едкого натра, затем хорошо промыть теплой водой. Электроды соединяются между собой «накоротко» алюминиевой или из нержавеющей стали клеммой 3 с двумя зажимами.

Реактивы:

- 1) сернокислый гидразин, ч. д. а., или аскорбиновая кислота, ч. д. а.;
- 2) азотная кислота (пл. 1,4), ч. д. а.;

- 3) серная кислота (пл. 1,84) и разбавленная (1 : 4), ч. д. а.;
- 4) соляная кислота (пл. 1,19), ч. д. а.;
- 5) щавелевая кислота, кристаллическая, ч. д. а.;
- 6) этиловый спирт.

Выполнение определения. Навеску 0,5—2 г (в зависимости от содержания меди) стали или сплава в виде мелкой стружки с точностью до 0,0002 г помещают в стакан емкостью 200—300 мл,

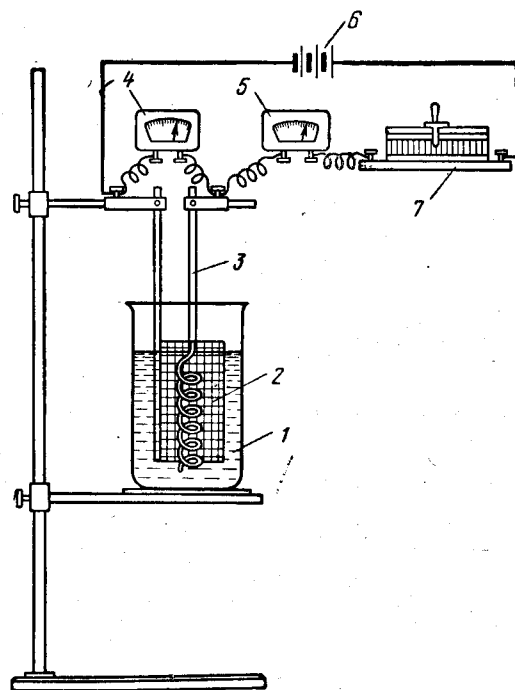


Рис. 116. Прибор для внешнего электролиза

добавляют 25—35 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют при умеренном нагревании на песчаной бане. После полного растворения навески приливают к содержимому стакана небольшими количествами (по 5—6 капель) азотную кислоту (пл. 1,4) до прекращения вспенивания раствора, сопровождающегося выделением бурых окислов азота. Затем приливают еще 1,5 мл азотной кислоты, выпаривают раствор до появления паров SO_3 , которым дают выделяться 5—8 мин. Стакан снимают с песчаной бани, охлаждают, приливают 15 мл дистиллированной воды и вторично выпаривают до выделения паров SO_3 в течение 3—5 мин. Стакан снова охлаждают, содержащее разбавляют 50—60 мл дистиллированной воды, покрывают часовым стеклом, нагревают до кипения и кипятят 5—8 мин до растворения солей. При этом осадок может полностью не раствориться из-за наличия кремниевой, вольфрамовой кислот, графита, сульфата свинца и других нерастворимых соединений. Раствор во время кипячения должен стать прозрачным, в противном случае добавляют 1—2 мл соляной кислоты (пл. 1,19) и продолжают кипятить до получения прозрачного раствора.

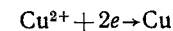
Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтре средней плотности, собирая фильтрат в стакан емкостью 400 мл. Остаток на фильтре промывают 6—8 раз горячей водой, собирая промывные воды в тот же стакан. Фильтр с осадком выбрасывают. К фильтрату в стакане, в зависимости от взятой навески стали или сплава, добавляют 1—2,5 г

сернокислого гидразина или аскорбиновой кислоты и 0,1—0,2 г щавелевой кислоты, разбавляют до 175—200 мл дистиллированной водой и нагревают до 60—70°. В теплый раствор погружают два короткозамкнутых электрода, предварительно взвесив катод на аналитических весах. Погружение электродов производят так, чтобы некоторая часть платиновой сетки (верхняя кромка высотой 8—10 мм) выступала из раствора для последующей проверки полноты осаждения меди.

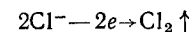
Стакан накрывают двумя половинками часового стекла так, чтобы клемма 3 (см. рис. 115) находилась над часовым стеклом, и проводят электролиз в течение 35—40 мин, поддерживая температуру раствора 60—70°. По истечении этого времени для проверки полноты осаждения меди приливают 15—20 мл горячей (60—70°) воды и, спустя 10 мин, наблюдают, не появился ли золотистый налет меди на поверхности вновь погруженной платиновой сетки. Если свежая поверхность погруженного в раствор платинового катода осталась совершенно светлой, то электролиз заканчивают (в противном случае его продолжают еще 10—15 мин, после чего вновь проверяют полноту осаждения меди).

По окончании электролиза электроды осторожно вынимают из стакана, ополаскивают их погружением последовательно в два стакана, содержащих по 200—300 мл дистиллированной воды. Затем вынимают из клеммы платиновый электрод и опускают его в стакан со спиртом, а затем в стакан с этиловым эфиром. Промытый платиновый электрод сушат в сушильном шкафу при 60—70°, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. По разности массы катода с медью и массы чистого катода определяют массу меди, содержание которой выражают в процентах к анализируемой навеске.

Метод внешнего электролиза (тиосульфатно-электровесовой метод). При пропускании постоянного электрического тока через раствор электролита находящиеся в растворе катионы перемещаются к катоду, а анионы — к аноду, где они соответственно разряжаются. При этом на катоде выделяется металл (рис. 116). Так, если через раствор CuCl_2 пропустить электрический ток, то ионы меди направляются к катоду, где, получив электроны, выделяются в виде свободного металла:



а ионы хлора будут двигаться к аноду, на котором разряжаются, отдавая свои электроны, и выделяются в виде свободного хлора:



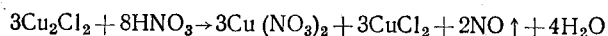
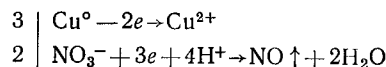
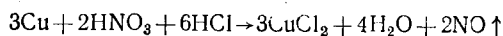
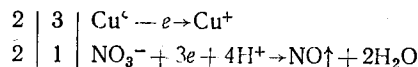
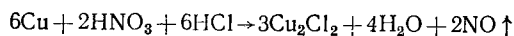
При электролизе солей, в анион которых входит кислород (SO_4^{2-} , NO_3^-), на аноде выделяется кислород.

Для разложения электролита под действием электрического тока необходимо приложить к электродам некоторое напряжение, чтобы создать необходимую разность потенциалов. Чтобы начался электролиз, это напряжение должно достигнуть определенной величины (напряжение разложения). Практически напряжения разложения недостаточно для того, чтобы электролиз проходил. Поэтому необходимо приложить некоторое добавочное напряжение (перенапряжение).

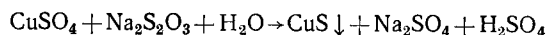
Перенапряжение зависит от природы электродов, характера их поверхности, силы тока, температуры и других факторов.

На электролиз влияет pH раствора. Из кислого раствора можно выделить только те металлы, которые расположены в ряду напряжений правее водорода. Изменяя значения pH на катоде, можно последовательно выделять металлы, ионы которых содержатся в электролите. Получение хорошего осадка (чистого, равномерного, плотного, не отстающего от поверхности катода) зависит от силы тока, величины поверхности катода, перемешивания раствора.

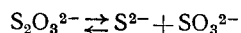
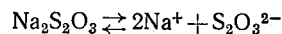
Часто применяют комбинированные методы электровесового определения меди, в которых ионы меди предварительно отделяют от ряда катионов, мешающих определению, после чего раствор подвергают электролизу. Тиосульфатно-электровесовой метод основан на отделении меди от других металлов, содержащихся в сплавах и сталях в виде сульфида меди. Для этого навеску сплава растворяют в царской водке, при этом протекают следующие реакции:



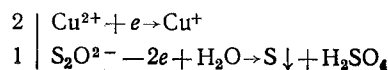
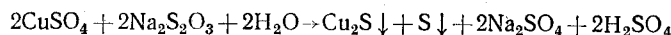
Выпариванием с серной кислотой освобождаются от азотной кислоты. Ионы Cu^{2+} осаждают тиосульфатом натрия:



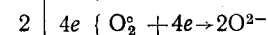
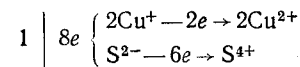
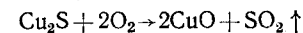
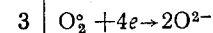
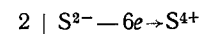
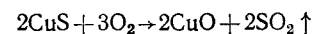
Осаждение ионов меди тиосульфатом натрия и отделение их от других ионов металлов основано на том, что в результате диссоциации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в водных растворах образуются ионы S^{2-} :



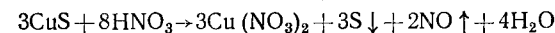
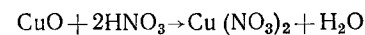
Этих ионов недостаточно для осаждения большинства металлов (кобальта, никеля, железа, олова, свинца, цинка, марганца и др.) в виде сульфидов, имеющих относительно большие значения произведения растворимости. Произведение растворимости сульфида меди очень мало ($\text{IP} = 9 \cdot 10^{-45}$) и образующихся ионов S^{2-} в растворе достаточно для практически полного осаждения ионов меди. Кроме CuS в осадок частично выпадают Cu_2S и сера:



Полученный осадок переводят в CuO прокаливанием на воздухе:



Окись меди может содержать небольшое количество остаточного сульфида меди, поэтому растворение ее необходимо проводить в азотной кислоте, так как CuS в соляной кислоте не растворяется:



Выпавшую серу отфильтровывают, фильтрат переносят в стакан для электролиза, добавляют щавелевую кислоту для связывания молибдена и ванадия, после чего осаждают медь на катоде методом внешнего электролиза.

Для электролиза применяют источник постоянного тока 6 (см. рис. 116). В лабораториях чаще всего используют кислотные или щелочные аккумуляторы. В кислотных аккумуляторах отрицательным полюсом является свинцовая пластинка, а положительным — свинцовая пластинка, покрытая двуокисью свинца. В щелочных аккумуляторах отрицательным полюсом служит металлическое железо, а положительным — гидроокись никеля.

Для регулирования силы тока в цепи и напряжения на электродах используют реостат 7. Силу тока измеряют амперметром постоянного тока, имеющим шкалу на 3—5 а. Напряжение на электродах измеряют вольтметром 4, градуированным на 5—6 в и присоединенным параллельно к электродам. В качестве катода используют платиновый сетчатый электрод 2, изготовленный в виде цилиндра диаметром 30 и высотой 50 мм, в качестве анода 3 — платиновый электрод, обычно в виде спирали из проволоки диаметром 1 мм. Анод 3 может быть также сетчатым, только меньшего размера. Перед употреблением электроды тщательно промывают азотной кислотой (пл. 1,2), не содержащей хлора. Затем электроды хорошо промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу. При необходимости электроды дополнительно промывают спиртом и высушивают.

На подставку помещают стакан для электролиза 1, укрепляют в лапке штатива платиновый сетчатый электрод (катод) 2, так чтобы между дном стакана и катодом было расстояние 3—5 мм и чтобы катод находился в центре стакана, не касаясь его стенок. Катод присоединяют к отрицательному полюсу постоянного источника тока 6. В другую лапку штатива укрепляют электрод (анод) 3, который находится

в середине сетчатого катода, не касаясь его стенок. Анод присоединяют через амперметр 5 и реостат 7 к положительному полюсу постоянного источника тока 6. Сначала реостат включают на наибольшее сопротивление, затем присоединяют источник тока, а при анализе (при нахождении электролита в стакане) устанавливают нужную силу тока, изменяя сопротивление реостата. Для измерения напряжения на электродах к катоду и аноду подключают вольтметр 4.

Р е а к т и в ы

- 1) царская водка (смесь (1 : 3) концентрированных азотной и соляной кислот);
- 2) серная кислота (пл. 1,84), ч. д. а., разбавленная (1 : 1);
- 3) тиосульфат натрия, ч. д. а., 30%-ный раствор;
- 4) азотная кислота, ч. д. а., разбавленная (1 : 1);
- 5) щавелевая кислота, ч. д. а.

Выполнение определения. Навеску 2—5 г (в зависимости от содержания меди) стали или сплава, взвешенную с точностью до 0,0002 г, растворяют в 40 мл царской водки при нагревании в стакане емкостью 200—300 мл до полного разложения сплава и удаления окислов азота. Стакан охлаждают, добавляют 30—40 мл горячей дистиллированной воды, накрывают часовым стеклом и нагревают до кипения, отфильтровывают выпавшие вольфрамовую, метаоловянную, метасурьмяную кислоты, промывая осадок 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды вместе в чистый стакан емкостью 300—400 мл. К раствору осторожно прибавляют 15—20 мл серной кислоты (пл. 1,84) и выпаривают до выделения паров SO_3 . Сернокислые соли растворяют (охладив стакан) в 200 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и прибавляют к раствору 30 мл 30%-ного раствора тиосульфата натрия. Раствор кипятят до полной коагуляции осадка сернистой меди и серы (раствор над осадком должен быть прозрачным и светлым). Выпавший осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают его 6—7 раз водой, помещают в чистый тигель, высушивают и слегка прокалывают в течение 10 мин. Тигель охлаждают, добавляют в него 10 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 1), накрывают часовым стеклом и нагревают осадок на песчаной бане до полного его растворения. В осадке может остаться только сера.

При наличии серы в осадке раствор в тигле разбавляют водой и отфильтровывают серу, собирая фильтрат в стакан для электролиза. Тигель и осадок на фильтре хорошо промывают водой, добываясь количественного перенесения меди в стакан для электролиза. К полученному раствору прибавляют 1 мл серной кислоты (1 : 1) и 0,2 г щавелевой кислоты. Затем его разбавляют до 200 мл водой и подвергают электролизу при силе тока 1 а и напряжении 2—2,5 в, предварительно взвесив катод на аналитических весах. Полноту осаждения меди проверяют через 15—20 мин, добавляя 15 мл воды. Если вновь погруженная в электролит поверхность катода в течение 5 мин не покроется золотистым налетом меди, осаждение считается законченным. Не прерывая тока, вынимают катод, ополаскивают водой, затем ток выключают и

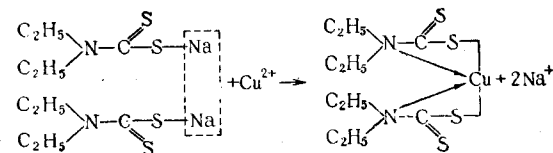
катод промывают чистым спиртом и серным эфиром. Электрод высушивают при 80°, охлаждают и взвешивают.

Процентное содержание меди x_{Cu} вычисляют по формуле

$$x_{\text{Cu}} = \frac{a \cdot 100}{g}, \quad (\text{VI}, 33)$$

где a — масса осадка меди на катоде, г; g — навеска сплава, г.

Спектрофотометрический метод определения меди. Метод основан на взаимодействии ионов Cu^{2+} с диэтилдитиокарбаматом натрия. При этом образуется комплексное соединение, окрашенное в желто-коричневый цвет:



Интенсивность окраски раствора пропорциональна концентрации меди в растворе. Измерение интенсивности окраски проводят на спектрофотометре.

Р е а к т и в ы:

- 1) аммиак, ч. д. а., 25%-ный водный раствор;
- 2) аммоний лимоннокислый, ч. д. а., 50%-ный раствор: реактив может быть приготовлен растворением 50 г лимонной кислоты в 50 мл 25%-ного раствора аммиака с последующим разбавлением водой до 100 мл;
- 3) диэтилдитиокарбамат натрия, ч. д. а.: 0,2 г реактива растворяют в 100 мл воды; применяют свежеприготовленный раствор;
- 4) азотная кислота, ч. д. а. (пл. 1,4);
- 5) серная кислота, ч. д. а. (пл. 1,84);
- 6) фосфорная кислота, ч. д. а. (пл. 1,7);
- 7) смесь серной и фосфорной кислот: к 300 мл воды приливают (осторожно!) тонкой струей при размешивании 150 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), охлаждают и добавляют осторожно 150 мл H_3PO_4 (пл. 1,7). Раствор разбавляют водой до 1 л и перемешивают.

Выполнение определения. Навеску около 0,25 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, средней пробы сплава в виде мелкой стружки или порошка помещают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 10 мл смеси серной и фосфорной кислот и растворяют при умеренном нагревании на песчаной бане. По окончании реакции добавляют по каплям 1,5—2 мл HNO_3 (пл. 1,4) и продолжают нагревать до прекращения выделения бурых паров окислов азота и появления белых паров SO_3 , которым дают выделяться в течение 8—10 мин.

Содержимое стакана охлаждают, осторожно приливают 20—25 мл дистиллированной воды, накрывают стакан часовым стеклом и кипятят 5 мин для растворения всех солей. К полученному раствору добавляют 20 мл горячей дистиллированной воды и фильтруют через бумажный фильтр, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 100 мл.

Фильтр промывают несколько раз, порциями по 3—4 мл, водой, собирая промывные воды в ту же мерную колбу. Колбу накрывают

стаканом и охлаждают в струе воды из крана. Объем раствора в колбе доводят до метки и хорошо перемешивают.

В две чистые мерные колбы емкостью 100 мл сухой пипеткой помещают по 20 мл исследуемого раствора, по 10 мл 50%-ного раствора лимоннокислого аммония и по 25 мл 25%-ного раствора аммиака. Растворы хорошо перемешивают, после чего в одну из них прибавляют 10 мл свежеприготовленного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, и объемы растворов доводят до метки водой. Растворы в колбах перемешивают и дают стоять 5 мин до завершения реакции. Раствор в колбе с диэтилдитиокарбаматом натрия окрашивается в желто-коричневый цвет пропорционально концентрации медного комплекса.

Оптическую плотность раствора измеряют в стеклянной кювете толщиной слоя 20 мм, при длине волн 450 нм. Раствором сравнения служит раствор в мерной колбе без добавления диэтилдитиокарбамата натрия.

Содержание меди в испытуемом образце находят по калибровочной кривой, которую строят по растворам стандартного образца, близкого по составу и содержанию меди к испытуемому образцу.

Процентное содержание меди x_{Cu} вычисляют по формуле

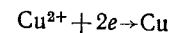
$$x_{Cu} = \frac{c \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot 20 \cdot g}, \quad (VI, 34)$$

где c — концентрация меди, найденная по калибровочной кривой, мг; g — навеска испытуемого образца, г. Данный метод позволяет определять до 0,2—0,3% меди.

Построение калибровочной кривой. Навеску 0,25 г стандартного образца, приблизительно одинакового химического состава с исследуемым образцом, взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 10 мл смеси серной и фосфорной кислот и растворяют при умеренном нагревании. После окончания реакции добавляют по каплям 2 мл азотной кислоты (пл. 1,4) и нагревают до появления белых паров SO_3 , которым дают выделяться 8—10 мин. Стакан охлаждают, приливают 25 мл воды, накрывают часовым стеклом и кипятят 5 мин, добавляют 20 мл горячей воды, перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу емкостью 100 мл. Колбу накрывают стаканом и охлаждают под краном в струе холодной воды. Объем раствора в колбе доводят до метки водой и перемешивают. В мерные колбы емкостью 100 мл приливают бюреткой 15, 17, 19, 21, 23, 25 и 27 мл приготовленного раствора стандартного образца, добавляют 10 мл 50%-ного раствора лимоннокислого аммония и 25 мл 25%-ного раствора аммиака. Растворы хорошо перемешивают, после чего во все колбы, кроме последней, прибавляют 10 мл свежеприготовленного раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Раствор в последней колбе служит раствором сравнения. Объемы растворов во всех колбах доводят водой до метки, перемешивают, выдерживают 5 мин и фотометрируют в кювете толщиной слоя 20 мм при длине волн 450 нм. По данным оп-

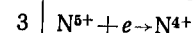
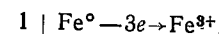
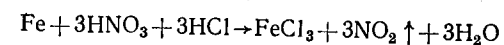
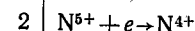
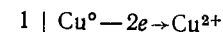
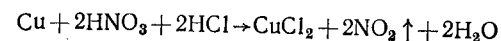
тических плотностей строят кривую зависимости оптической плотности D от концентрации меди c (см. рис. 114).

Полярографический метод определения меди. Полярографический метод анализа меди основан на электролизе испытуемого раствора, который проводят в специальном приборе-полярографе. При этом

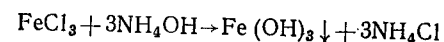
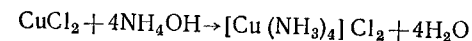


В этом методе о количестве меди судят по характеру вольт-амперной кривой (полярограммы), получаемой при электролизе исследуемого раствора. Концентрацию меди определяют по измерению высот полярографических волн, которые пропорциональны концентрации меди. Зная высоты волн стандартного и исследуемого растворов, вычисляют концентрацию меди в навеске.

Определение меди без предварительного отделения железа. Навеску сплава обрабатывают HCl и HNO_3 , при этом сплав переходит в раствор:



Полученный раствор обрабатывают раствором аммиака, при этом медь остается в растворе, а железо выпадает в осадок:



Во избежание адсорбции меди осадком гидроокиси железа концентрация аммиака в растворе должна быть не ниже 3 г-экв/л, а хлорида аммония — не ниже 0,7—1,0 г-экв/л.

Р е а к т и в ы:

- 1) соляная кислота, ч. д. а., пл. 1,19, разбавленная 1 : 1;
- 2) азотная кислота, ч. д. а., пл. 1,4;
- 3) аммиак, ч. д. а., 25%-ный водный раствор;
- 4) сульфит натрия, ч. д. а., кристаллический;
- 5) желатин, 1%-ный раствор;
- 6) стандартный раствор меди: в коническую колбу емкостью 250 мл помещают навеску 1,000 г металла высшей марки, приливают 20—25 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 1) и упаривают до 2—3 мл, приливают 10 мл HCl (пл. 1,19) и вновь упаривают до 2—3 мл. Упаривание повторяют еще два раза, добавляя каждый раз по 10 мл HCl. Затем колбу с остатком охлаждают, прибавляют 150 мл HCl (пл. 1,19), количественно переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают.

Выполнение определения. Навеску анализируемого металла 0,5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую

колбу емкостью 100 мл, приливают 25 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и 1—2 мл азотной кислоты (пл. 1,4). Затем раствор осторожно выпаривают на песчаной бане досуха. Колбу охлаждают, прибавляют 4 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1), 5 мл воды и осадок растворяют при нагревании. Полученный раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 15 мл раствора аммиака (пл. 0,91), доводят объем раствора в колбе водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотную часть (15—20 мл) прозрачного раствора, помещают в стакан (чистый и сухой), добавляют 0,5—0,7 г сульфата натрия, 5 капель 1%-ного раствора желатина, перемешивают, переносят в электролизер (предварительно ополоснув его этим раствором) и полярографируют. Концентрацию меди в анализируемом растворе определяют, сравнивая высоту волны этого раствора с высотой волны стандартного. Для этого определенный объем стандартного раствора меди (в зависимости от содержания меди в анализируемом растворе), отмеренный микробюреткой или градуированной пипеткой, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 15 мл раствора аммиака (пл. 0,91), объем раствора в колбе доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 20 мл раствора, помещают его в сухой стакан и добавляют 0,5—0,7 г сульфата натрия, 5 капель 1%-ного раствора желатина, ополаскивают этим раствором ячейку, переносят в нее раствор и полярографируют.

Полярографирование исследуемого и стандартного раствора следует проводить в одинаковых условиях (с одним и тем же капилляром, с одинаковым периодом капания ртути, при одинаковой концентрации постороннего электролита, при той же чувствительности гальванометра и температуре).

Сначала снимают полярограмму неизвестного раствора. При этом чувствительность гальванометра подбирают так (регулируя ее при помощи шунта полярографа), чтобы получить волну высотой 20—40 мм (для визуального прибора) и 25—50 мм (для регистрирующего прибора). С возможно большей точностью измеряют высоту волны. Затем полярографируют стандартный раствор, содержащий определяемое вещество (медь) в такой же приблизительно концентрации, чтобы полученная высота волны была примерно равна высоте волны неизвестного раствора. Высота полярографической волны стандартного раствора должна быть не меньше 20 мм.

Процентное содержание меди x_{Cu} вычисляют по формуле

$$x_{Cu} = \frac{h \cdot 100}{K \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot g}, \quad (VI, 35)$$

где h — высота волны определяемого вещества, мм; v — объем анализируемого раствора, мл; K — коэффициент пересчета, выражающий отношение высоты волны стандартного раствора к концентрации вещества в стандартном растворе, мг/л; g — навеска, г.

§ 43. АНАЛИЗ МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Медные сплавы имеют большое значение и широко используются в промышленности. Техническая медь обладает большой устойчивостью против атмосферной коррозии и коррозии со стороны чистой пресной воды. Используют ее для изготовления прокладок, деталей электрических контактов, трубок для маслопроводов и т. д. Существует много различных сплавов на основе меди, которые носят названия латуни и бронзы.

Латунь различных марок обладает хорошей свариваемостью и удовлетворительной механической обрабатываемостью.

Латунь используют для изготовления трубных дисков маслоохладителей, конденсаторов, воздухоохладителей, работающих на морской воде, деталей, работающих в атмосфере пресной воды, масла и пара при температуре до 250°.

Бронзу используют для изготовления деталей паровой и водяной арматуры, работающей при давлении пара до 10 атм.

Бронза марки КМц3-1 обладает высокими упругими свойствами и используется для изготовления пружин и пружинящих деталей, работающих в среде морской и пресной воды.

Химический состав некоторых медных сплавов приведен в табл. 34, 35.

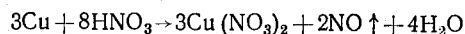
Таблица 34
Содержание некоторых элементов в латуни

Марка	Состав, %					
	Cu	Pb	Sn	Fe	Sb	Bi
Л62	60,5—63,5	≤0,08	—	≤0,15	≤0,005	≤0,002
Л68	67,0—70,0	≤0,03	—	≤0,10	≤0,005	≤0,002
ЛС59-1	57,0—60,0	0,8—1,9	—	≤0,5	≤0,01	≤0,003
ЛО70-1	69,0—71,0	≤0,07	1,0—1,5	≤0,10	≤0,005	≤0,002
ЛК80-3Л	79,0—81,0	≤0,5	≤0,3	≤0,6	≤0,10	—
						36,5—40,5
						30—33
						40—43
						29—31
						19—21

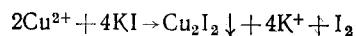
Таблица 35
Содержание некоторых элементов в бронзе

Марка	Состав, %						
	Cu	Sn	Zn	Pb	Ni	Sb	Al
Бр. ОНЦ9-3-1	84—88	8,0—10,0	0,5—1,5	≤0,2	2,0—4,0	≤0,2	≤0,02
Бр. ОЦС6-6-3	82—88	5,0—7,0	5,0—7,0	2—4	—	≤0,5	≤0,05
Бр. ОПСНЗ-7-5-1	78—92	2,5—4,5	6,0—9,5	3—6	0,5—1,5	≤0,5	≤0,2
Бр. КМц3-1	>94	≤0,25	≤0,5	—	≤0,2	≤0,002	—
Бр. С30	65—72	≤0,1	0,1	27—33	≤0,5	≤0,3	—
Бр. АМц9-2	86—88	≤0,1	≤1,0	—	≤0,5	≤0,002	8,0—10,0
Бр. ОНФ9-2,5-0,2	85—88	8,0—10,0	≤0,5	≤0,4	2,0—3,0	≤0,3	≤0,02

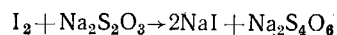
Иодометрическое определение меди. Медный сплав растворяют в азотной кислоте для полного окисления меди



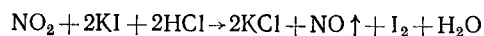
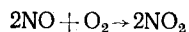
Двухвалентная медь взаимодействует в слабокислой среде с иодистым калием, выделяя эквивалентное количество свободного иода и образуя малорастворимый осадок Cu_2I_2 :



Образование малорастворимого осадка Cu_2I_2 способствует практически полному протеканию реакции слева направо. Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

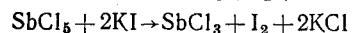
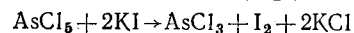
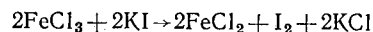


Содержание меди в навеске определяют по количеству раствора тиосульфата натрия, израсходованному на титрование выделившегося иода. Окислы азота мешают определению меди, так как, окисляясь кислородом воздуха, образуют NO_2 , который взаимодействует с KI , выделяя свободный иод

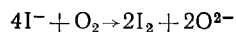


В результате этой реакции снова образуется NO , которая будет каталитически ускорять реакцию иодида калия с кислородом воздуха, что приведет к сильно завышенным результатам. Поэтому после растворения сплава необходимо полностью удалить азотную кислоту выпариванием с серной кислотой.

Определению меди иодометрическим методом мешают ионы Fe^{3+} , As^{5+} и Sb^{5+} , реагирующие с иодидом калия с выделением иода



При наличии в сплаве большого количества железа его необходимо предварительно отделить, небольшие количества Fe^{3+} связать в комплексное соединение пиррофосфатом натрия. Реакции ионов As^{5+} и Sb^{5+} с KI протекают только в сильноокислой среде. Кроме того, высокая кислотность способствует окислению ионов иода кислородом воздуха:



Все это искажает результаты анализа, поэтому определение меди необходимо проводить в слабокислой среде, лучше в уксуснокислой.

Иодометрический метод определения меди является одним из наиболее точных методов и в этом отношении уступает только электро-

весовому методу, однако он значительно быстрее электровесового метода. Иодометрический метод может применяться для определения меди в самых различных материалах, главными из которых являются руды и сплавы.

Р е а к т и в ы:

- 1) азотная кислота, ч. д. а., пл. 1,4;
- 2) серная кислота, ч. д. а., пл. 1,84 и раствора 1 : 1;
- 3) аммиак, ч. д. а., 10%-ный раствор;
- 4) уксусная кислота, ч. д. а., 80%-ный раствор;
- 5) пиррофосфат натрия ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$);
- 6) иодид калия, ч. д. а., 20%-ный раствор;
- 7) нитрат аммония, ч. д. а., 10%-ный раствор;
- 8) крахмал, 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Навеску сплава (латунь, бронза и др.) 0,2—0,3 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 300 мл, вливают 5—10 мл воды и столько же концентрированной азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и по окончании бурной реакции нагревают до полного растворения пробы. Затем снимают часовое стекло со стакана, обмывают его дистиллированной водой, собирая промывные воды в стакан. Если анализируемый материал содержит сурьму и олово, то они выпадут в осадок в виде метасурьмной и метаоловянной кислот. В этом случае прибавляют 15 мл 10%-ного раствора нитрата аммония, нагревают до начала кипения для коагулирования осадка, дают раствору отстояться 30 мин при 80—90° и горячий раствор отфильтровывают через плотный фильтр с бумажной массой, собирая фильтрат в чистый стакан емкостью 200 мл. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей разбавленной азотной кислотой (1 : 100), собирая промывные воды в тот же стакан.

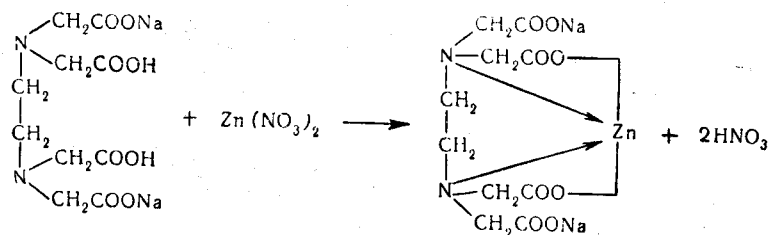
Раствор подкисляют 5 мл серной кислоты (пл. 1,84) и выпаривают на песчаной бане до появления густых белых паров серной кислоты. Полноту удаления окислов азота проверяют стеклянной палочкой, смоченной раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте. Если при внесении палочки в пары над стеклом посинения дифениламина не наблюдается, выпаривание прекращают, в противном случае добавляют немного воды и повторяют выпаривание до полного удаления азотной кислоты. Затем стакан охлаждают, добавляют 20—25 мл воды и нагревают до растворения сернокислой соли меди. Раствор по каплям нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака до появления синего окрашивания. К окрашенному в синий цвет раствору приливают 80%-ную уксусную кислоту до исчезновения синей окраски и еще 3—4 мл. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют к нему 0,1—0,2 г пиррофосфорнокислого натрия, перемешивают и добавляют 15—20 мл 20%-ного раствора иодистого калия. Содержимое стакана хорошо взбалтывают и, спустя 2—3 мин, титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавляя в конце титрования 2—3 мл раствора крахмала, до перехода окраски из синей в желто-белую.

Процентное содержание меди x_{Cu} в анализируемом образце вычисляют по формуле

$$x_{\text{Cu}} = \frac{Nv\mathcal{E}_{\text{Cu}}100}{1000 \cdot g}, \quad (\text{VI}, 36)$$

где N — нормальность раствора тиосульфата натрия; v — объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, мл; \mathcal{E}_{Cu} — грамм-эквивалент меди, равный ее атомному весу; g — навеска образца, г.

Определение олова, свинца, меди и цинка в бронзе и латуни. Количественный анализ бронз и латуней производят последовательным отделением и определением элементов в растворе. После растворения навески в азотной кислоте в осадок выпадает метаоловянная кислота, которую отфильтровывают, прокаливают и определяют содержание олова. В фильтрате после отделения олова определяют свинец и медь методом одновременного электролиза. При этом на катоде выделяется медь, а на аноде — двуокись свинца. Полнота осаждения двуокиси свинца зависит от кислотности раствора. Выделение PbO_2 на аноде происходит только в среде 15—20%-ной кислоты, если кислотность меньше или вместо HNO_3 применить HCl , то свинец частично или полностью будет выделяться на катоде, однако осадок металла при этом получается губчатым и плохо удерживается на катоде. Поэтому свинец на катоде не выделяют. Напряжение на электродах должно быть при электролизе не менее 2—2,5 в. После выделения свинца раствор электролита необходимо разбавить или нейтрализовать NH_4OH для уменьшения кислотности, в противном случае медь будет выделяться на катоде очень медленно. Выделению меди на катоде может мешать присутствие в растворе HNO_3 , которую необходимо разложить добавлением мочевины. После отделения свинца и меди в растворе определяют цинк комплексонометрическим методом, для этого отделяют имеющиеся в растворе ионы железа и алюминия уротропином, затем ионы марганца — едким натром, после чего титруют ионы цинка раствором трилона Б. Реакции между трилоном Б и солью цинка протекают по уравнению



Реактивы:

- 1) азотная кислота, ч. д. а. (пл. 1,4), разбавленная (1 : 9);
- 2) серная кислота, ч. д. а. (пл. 1,84);
- 3) аммиак водный, ч. д. а. (пл. 0,91);
- 4) мочевины;
- 5) этиловый спирт;
- 6) хлорид аммония, ч. д. а.;
- 7) соляная кислота, ч. д. а., разбавленная (1 : 1);

- 8) уротропин, 30,- 15- и 2%-ные растворы;
- 9) индикатор индигокармин;
- 10) едкий натр, ч. д. а., 20%-ный раствор;
- 11) индикаторная бумага конго;
- 12) индикатор ксиленовый оранжевый;
- 13) 0,1 н. титрованный раствор трилона Б.

Выполнение определения. Навеску сплава около 1 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью около 300 мл, добавляют 15 мл воды и 15 мл азотной кислоты (пл. 1,4), накрывают часовым стеклом и по окончании бурной реакции стакан с содержимым нагревают на песчаной бане до полного разложения сплава. Стакан снимают, обмывают стекло струей воды из промывалки и выпаривают раствор до 10—15 мл. После этого содержимое стакана разбавляют горячей водой до объема 50—60 мл, перемешивают и выдерживают при 80°, пока оловянная кислота полностью не осядет на дно, после чего горячий раствор фильтруют через тройной беззольный фильтр, собирая фильтрат в чистый стакан. Осадок на фильтре промывают горячей разбавленной азотной кислотой (1 : 9), собирая промывные воды в стакан с основным фильтратом. Фильтр с осадком помещают в прокаленный до постоянной массы тигель, сушат, сжигают и прокаливают при 900—1000° до постоянной массы. Процентное содержание олова x_{Sn} определяют по формуле

$$x_{\text{Sn}} = \frac{af \cdot 100}{g}, \quad (\text{VI}, 37)$$

где a — масса SnO_2 в тигле после прокаливания, г; f — фактор пересчета массы SnO_2 на массу Sn; g — навеска, г.

Далее определяют свинец и медь. Полученный фильтрат вместе с промывными водами выпаривают до объема 40—50 мл, прибавляют 10 мл HNO_3 (пл. 1,4), нагревают до 80° и подвергают внешнему электролизу (см. рис. 116), применяя в этом случае предварительно взвешенные сетчатые электроды (анод и катод), при силе тока 2—2,5 а и напряжении на электродах 2,5—3 в. Перед включением тока стакан покрывают двумя половинками часового стекла с вырезами для электродов. Для ускорения электролиза в стакан помещают стеклянную мешалку. Через 15—20 мин проверяют полноту осаждения двуокиси свинца на аноде, приливая к раствору 10—15 мл воды и наблюдая, образуется ли еще коричневый налет на свежепогруженной поверхности анода. Если коричневый осадок не появится, то к раствору приливают 2 мл серной кислоты (пл. 1,84), разбавляют водой до 150—200 мл или добавляют 2—3 мл раствора аммиака (пл. 0,91), затем 0,2—0,3 г мочевины и продолжают электролиз. Через 10—15 мин проверяют полноту осаждения меди. Для этого добавляют в раствор 10—15 мл воды и через 8—10 мин наблюдают, осаждается ли медь на свежепокрытой поверхности катода. Если медь больше не выделяется, то, не выключая тока, электроды промывают дистиллированной водой из промывалки над стаканом, в котором проводился электролиз. (Раствор в стакане сохраняют для определения цинка.) Затем электроды ополаскивают, последовательно опуская их в два стакана с дистиллированной водой. После этого выключают ток. Катод промывают,

погружая его в стакан, содержащий спирт, высушивают в сушильном шкафу 10 мин при 100—105° и, охладив в эксикаторе, взвешивают. Анод спиртом не промывают, а высушивают до постоянной массы (первое высушивание длится не менее 30 мин) при 200—220°, охлаждают и взвешивают. По окончании анализа катод для очистки опускают в стакан с разбавленной азотной кислотой, а анод — для растворения PbO₂ — в горячую разбавленную азотную кислоту, к которой прилит какой-либо восстановитель (спирт, перекись водорода, щавелевая кислота и т. п.).

Процентное содержание меди вычисляют по формуле (VI, 33), а процентное содержание свинца — по формуле

$$x_{\text{Pb}} = \frac{af \cdot 100}{g}, \quad (\text{VI}, 38)$$

где a — масса PbO₂ на аноде, g ; f — фактор пересчета массы PbO₂ на массу Pb; g — навеска, g .

В растворе после электролиза определяют цинк. Для этого к раствору добавляют 2 г хлорида аммония и раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроокисей. Осадок растворяют в соляной кислоте (1 : 1). Затем прибавляют 30%-ный раствор уротропина до полного выделения осадков железа и алюминия, выдерживают при 80° в течение 10—15 мин, после чего осадок отфильтровывают и промывают 8—10 раз 2%-ным раствором уротропина, содержащим несколько капель раствора аммиака. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, охлаждают и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают, отбирают пипеткой 100 мл раствора и помещают в мерную колбу емкостью 200 мл, добавляют несколько капель индикатора индигокармина, а затем 20%-ный раствор NaOH до окрашивания жидкости в желтый цвет и еще 15 мл NaOH. При этом в осадок выпадает MnO(OH)₂. Объем раствора с выпавшим осадком доводят водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр в мерную колбу емкостью 100 мл, отбрасывая первые порции фильтрата.

Из мерной колбы раствор количественно переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, опускают в него индикаторную бумажку конго и нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1) до разрушения цинката. При этом бумажка конго окрасится в синий цвет. Затем по каплям добавляют раствор аммиака (пл. 0,91) до окрашивания бумаги конго в красный цвет, 15 мл 15%-ного раствора уротропина, 0,1—0,15 г индикатора ксиленового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до изменения окраски индикатора из фиолетово-красной в желтую.

Процентное содержание цинка x_{Zn} , вычисляют по формуле

$$x_{\text{Zn}} = \frac{v T_{\text{тр. «Б»/Zn}} \cdot 250 \cdot 200 \cdot 100}{100 \cdot 100 \cdot g}, \quad (\text{VI}, 39)$$

где v — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование цинка, мл; $T_{\text{тр. «Б»/Zn}}$ — титр раствора трилона Б по цинку, g , g — навеска, g .

Для определения небольших концентраций меди широко применяют колориметрические методы. К ним относят определение меди в виде аммиачного комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, имеющего синеголубую окраску; в виде пиридино-роданидного комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{SCN})_2$, имеющего зеленую окраску в хлороформе или четыреххлористом углероде; комплексного соединения с диэтилдитиокарбаматом натрия, имеющего фиолетово-коричневую окраску в хлороформе и др.

Медь можно определять также комплексонометрическим методом и методом спектрального анализа.

§ 44. АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Алюминий обладает большой легкостью, низкой температурой плавления, большой пластичностью, высокой электропроводностью и теплопроводностью. Такие качества обеспечивают широкое применение его в виде различных сплавов. Особенно важным сплавом является дуралюминий, который приблизительно содержит 94% Al, 4% Cu и по 0,5% Mg, Mn, Fe и S. Изделия из дуралюминия при равной прочности почти в 3 раза легче стальных, что особенно важно в авиационной промышленности.

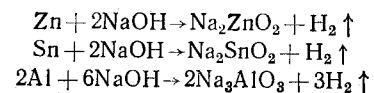
Анализ алюминия и его сплавов обычно сводится к определению железа, кремния, меди, магния, марганца, реже калия, натрия, цинка, кальция, никеля. Добавление указанных элементов изменяет свойства чистого алюминия. Так, марганец повышает устойчивость к коррозии, но понижает пластичность; магний уменьшает массу и повышает прочность; кремний увеличивает прочность, но уменьшает пластичность; медь увеличивает прочность. Состав некоторых алюминиевых сплавов приведен в табл. 36.

Таблица 36

Химический состав некоторых примесей алюминиевых сплавов

Марка сплава	Состав, %						
	Cu	Mn	Ni	Fe	Mg	Si	Zn
АМг	—	0,15—0,4	—	—	2—2,8	—	—
Д1	3,8—4,8	0,4—0,8	—	—	0,4—0,8	—	—
Д6	4,6—5,2	0,5—1	—	—	0,65—1	—	—
АК2	3,5—4,5	—	1,8—2,3	0,5—1	0,4—0,8	0,5—1	—
АД	≤0,1	≤0,1	—	≤0,5	≤0,1	≤0,55	≤0,1
АЛ1	3,5—4,5	—	1,75—2,25	≤0,8	1,25—1,75	≤0,7	≤0,3
АЛ11	≤0,6	≤0,5	—	≤0,8	0,1—0,3	6—8	10—14
АЛ18	7,5—9,5	0,3—0,8	—	1,0—1,8	≤0,8	1,5—2,5	≤0,5

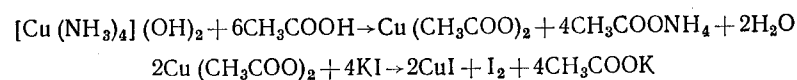
Иодометрический метод определения меди. Сплав растворяют в едком натре. Алюминий, цинк и олово в виде солей переходят в раствор:



В осадок выпадут медь, железо, марганец, кальций, магний и частично кремний.

Для более полного осаждения меди в раствор добавляют сульфид натрия. Осадок отфильтровывают и растворяют в азотной кислоте. Полученный раствор выпаривают досуха и сухой остаток обрабатывают аммиаком. При этом в раствор переходят медь и цинк, остальные элементы остаются в осадке.

Аммиачный раствор нейтрализуют уксусной кислотой и в уксуснокислой среде иодометрически определяют медь:



Выделившийся свободный иод в количестве, эквивалентном меди, оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата

Реактивы:

- 1) едкий натр, ч. д. а., 20%-ный раствор;
- 2) сульфид натрия, 15%-ный раствор;
- 3) азотная кислота, ч. д. а., разбавленная (1 : 1) и 2%-ный раствор;
- 4) аммиак (пл. 0,91 г/см³), разбавленный (1 : 2);
- 5) уксусная кислота, ч. д. а., 15%-ный раствор;
- 6) иодид калия, ч. д. а., 15%-ный раствор.

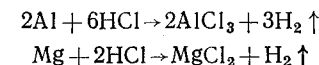
Выполнение определения. Навеску около 1 г сплава, взвешенную с точностью до 0,0002 г, растворяют в 20—25 мл 20%-ного раствора NaOH, приливая его небольшими порциями, в высоком стакане емкостью 300 мл и накрывают часовым стеклом. Если реакция идет бурно, стакан охлаждают в бане с холодной водой. После окончания бурной реакции раствор в стакане нагревают до полного растворения металла, затем прибавляют 100 мл горячей воды, 2 мл 15%-ного раствора Na₂S и для уплотнения осадка нагревают содержимое стакана 10 мин. Раствор фильтруют, промывая осадок в стакане горячей водой 2—3 раза по 30 мл методом декантации. Затем воронку с осадком помещают над стаканом, в котором промывался осадок, и растворяют осадок на фильтре 6—8 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 1), смачивая ею всю поверхность фильтра. Фильтр промывают 2—3 раза 2%-ным раствором HNO₃, собирая промывные воды в тот же стакан. Стакан ставят на песчаную баню, нагревают до полного растворения осадка, а затем осторожно выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 20—25 мл разбавленного (1 : 2) раствора аммиака и нагревают (умеренно) для растворения солей меди, после чего отфильтровывают, собирая фильтрат в коническую колбу емкостью 250 мл. Остаток в стакане и фильтр еще раз обрабатывают разбавленным раствором аммиака (1 : 2) для полного перевода меди в раствор, стакан и фильтр с осадком промывают 5—6 раз горячей водой, собирая промывные воды в ту же колбу. Аммиачный раствор нейтрализуют 15%-ной уксусной кислотой, а затем еще добавляют ее 2—3 мл, приливают 20 мл 15%-ного раствора KI, перемешивают, накрывают часовым стеклом и выдерживают 5 мин в темном месте. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором Na₂S₂O₃, прибавляя в конце титрования

2 мл крахмала. Процентное содержание меди x_{Cu} вычисляют по формуле

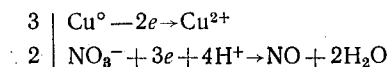
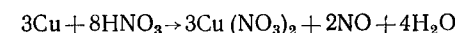
$$x_{\text{Cu}} = \frac{vK \cdot 0,00635 \cdot 100}{g}, \quad (\text{VI}, 40)$$

где v — количество 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃, израсходованное на титрование исследуемого раствора, мл; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору Na₂S₂O₃; 0,00635 — количество меди, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г.

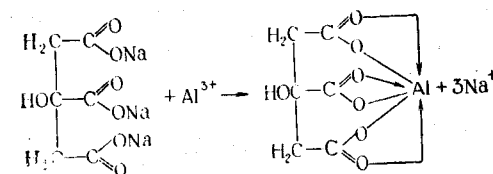
Определение меди полярографическим методом. Навеску сплава растворяют в соляной кислоте, при этом алюминий и магний переходят в раствор:



Медь растворяют в азотной кислоте



Для удаления азотной кислоты раствор выпаривают досуха с соляной кислотой. После растворения остатка алюминий связывают в цитратный комплекс:



Магний, являющийся составной частью сплава, удерживают в растворе хлоридом аммония, который входит в состав аммиачного фона. Присутствие кремниевой кислоты в растворе не влияет на полярографирование меди.

Реактивы:

- 1) соляная кислота, разбавленная (1 : 1);
- 2) азотная кислота, разбавленная (1 : 4);
- 3) аммиак, концентрированный раствор;
- 4) сульфит натрия, кристаллический;
- 5) цитрат натрия, 30%-ный раствор;
- 6) желатин, 1% ный раствор;
- 7) аммиачный раствор хлорида аммония (фон): в мерную колбу на 1 л помещают 70 г NH₄Cl и 308 мл концентрированного раствора аммиака (пл. 0,91). Смесь разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

Выполнение определения. Навеску 0,5 г сплава, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, прибавляют 15 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и накрывают колбу часовым стеклом. По окончании бурной

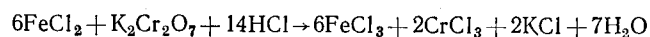
реакции прибавляют при нагревании по каплям разбавленную азотную кислоту (1 : 4) и раствор выпаривают досуха. Остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты (1 : 1), затем добавляют 8—10 мл воды, нагревают до растворения солей и количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Приливают в колбу 10 мл 30%-ного цитрата натрия, 4 мл раствора аммиака (пл. 0,91), 10 мл аммиачного фона, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора (10—15 мл), добавляют 10 капель 1%-ного раствора желатина, 0,1—0,2 г сульфита натрия, перемешивают, переносят раствор в электролизер (предварительно ополоснутый этим раствором) и полярографируют.

Определение содержания меди в испытуемом растворе проводят методом сравнения со стандартным раствором, анализируя в аналогичных условиях такую же навеску стандартного образца с близким содержанием меди к испытуемому образцу. Процентное содержание меди x_{Cu} вычисляют по формуле

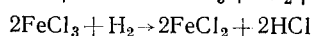
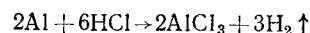
$$x_{Cu} = \frac{A_{Cu} h_1 g_2}{h_2 g_1}, \quad (VI, 41)$$

где A_{Cu} — содержание меди в стандартном образце, %; h_1 — высота полярографической волны анализируемого образца, мм; h_2 — высота полярографической волны стандартного образца, мм; g_2 — навеска стандартного образца, г; g_1 — навеска анализируемого образца, г.

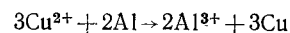
Определение железа. Метод основан на титровании в кислом растворе соли железа (II) бихроматом калия в присутствии индикатора дифениламина:



Соли трехвалентного железа предварительно восстанавливают в кислом растворе при нагревании чистым алюминием:



Определению железа данным методом не мешает ни один компонент легких сплавов, за исключением меди. Однако при растворении сплава в серной кислоте медь остается в осадке. Этому способствует также добавление чистого алюминия:



Метод позволяет определять в алюминиевых сплавах от 0,02 до 5% железа.

Реактивы:

- 1) серная кислота, ч. д. а., разбавленная (1 : 5);
- 2) металлический алюминий, марки 00;
- 3) бихромат калия, ч. д. а., 0,01 н. раствор;
- 4) фосфорная кислота, ч. д. а., разбавленная: 35 мл фосфорной кислоты (пл. 1,7) разбавляют до 500 мл водой;
- 5) дифениламин: 1 г дифениламина растворяют в 100 мл серной кислоты (пл. 1,84);
- 6) соляная кислота, разбавленная (1 : 1).

Выполнение определения. Навеску 0,11—0,15 г сплава, взвешенную с точностью до 0,0002, растворяют в 20 мл серной кислоты (1 : 5) в стакане емкостью 100 мл. Затем прибавляют 15 мл воды и бросают в раствор кусочек стружки чистого алюминия, чтобы предупредить окисление и последующее растворение осадка меди. Раствор кипятят 5 мин, фильтруют через подготовленный фильтр в чистую колбу емкостью 200 мл. Осадок и фильтр быстро промывают горячей водой до нейтральной реакции по бумаге конго, собирая промывные воды вместе с фильтратом. Общий объем раствора при этом не должен превышать 70—80 мл. К раствору добавляют 10 мл соляной кислоты (1 : 1) и нагревают до кипения. В кипящий раствор вносят приблизительно 0,02 г стружки металлического алюминия и кипятят до полного растворения восстановителя, но не дольше. При этом зеленый раствор обесцвечивается, что указывает на полноту восстановления солей трехвалентного железа. Если раствор зеленый, добавляют еще кусочек стружки чистого алюминия и кипятят до его полного растворения. Раствор быстро охлаждают в струе холодной воды (осторожно, чтобы не лопнула колба), приливают 1 мл разбавленной фосфорной кислоты, 5 мл соляной кислоты (1 : 1), 4 капли раствора дифениламина и титруют 0,1 н. раствором бихромата калия до первой устойчивой сине-фиолетовой окраски раствора. Титрование ведут из микробюретки (рис. 117).

В начале титрования раствор остается бесцветным, к концу становится желто-зеленым, затем серым, темно-серым и внезапно (в эквивалентной точке) появляется сине-фиолетовая окраска. Параллельно проводят холостой опыт с теми же реактивами. Процентное содержание железа x_{Fe} вычисляют по формуле

$$x_{Fe} = \frac{(v_1 - v_2) T_{K_2Cr_2O_7/Fe} \cdot 100}{1000 \cdot g}, \quad (VI, 42)$$

где v_1 — количество раствора $K_2Cr_2O_7$, израсходованное на титрование испытуемого раствора, мл; v_2 — количество раствора $K_2Cr_2O_7$, израсходованное на титрование в контрольном опыте, мл; $T_{K_2Cr_2O_7/Fe}$ — титр раствора $K_2Cr_2O_7$ по железу, мг/мл; g — навеска сплава, г.

Фотоколориметрическое определение кремния. Определение кремния основано на получении гетерополикислоты состава $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$ желтого цвета. Количество кремния определяют по интенсивности желтой окраски, измеренной на фотоколориметре. Метод позволяет определять кремний в пределах от 0,001 до 1,9% в алюминиевых и магни-

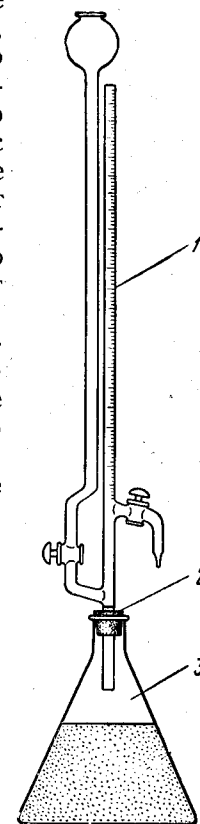


Рис. 117. Прибор для титрования при помощи микробюретки

1 — микробюретка; 2 — резиновая пробка; 3 — коническая колба с песком

евых сплавах. Реакция образования кремниевой гетерополиокислоты очень чувствительна, образующееся соединение $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$ устойчиво в кислой среде. Определению кремния в виде желтой кремнемolibденовой кислоты в данных условиях не мешает ни один компонент сплава.

Р е а к т и в ы:

- 1) натр едкий, 14- (свежеприготовленный) и 1%-ный растворы;
- 2) азотная кислота, разбавленная (1 : 1);
- 3) молибдат аммония, 5%-ный раствор;
- 4) серная кислота, 8 н. раствор;
- 5) стандартный раствор метасиликата натрия: 0,85 г метасиликата натрия растворяют в воде, добавляют 20 капель 0,1 н. раствора NaOH, взбалтывают и разбавляют водой до метки в мерной колбе на 1 л, после чего тщательно перемешивают. Титр полученного раствора определяют по кремнию. Для этого берут пипеткой 50 мл раствора и определяют содержание кремния весовым методом.

Выполнение определения. Навеску около 0,1—0,15 г сплава, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в никелевый или железный тигель и растворяют в 10 мл 14%-ного раствора едкого натра при нагревании. После растворения темного осадка к раствору приливают 10 мл воды и нагревают 10 мин. Раствор вместе с осадком гидроокиси железа переливают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем раствора водой до метки и хорошо перемешивают, затем фильтруют через фильтр, смоченный 1%-ным раствором едкого натра, собирая фильтрат в чистую и сухую колбу. Отбирают пипеткой 10 мл раствора в мерную колбу на 100 мл, приливают 9 мл 14%-ного едкого натра (бюреткой или пипеткой), 40 мл воды, 9 мл разбавленной (1 : 1) азотной кислоты (бюреткой или пипеткой).

Полученный раствор хорошо перемешивают и к прозрачному раствору добавляют 10 мл раствора молибдата аммония. Через 30 мин приливают 10 мл 8 н. раствора серной кислоты и доводят объем раствора водой до метки. Раствор в колбе тщательно перемешивают и колориметрируют в фотоколориметре с синим светофильтром.

Содержание кремния определяют по калибровочной кривой, построенной для определения кремния в алюминии и его сплавах. Калибровочную кривую строят по стандартному раствору метасиликата натрия. Для этого в 20 мерных колб емкостью 100 мл приливают от 0,1 до 4 мл стандартного раствора кремния через интервал в 0,2 мл. В каждую колбу добавляют 8 мл NaOH (14%-ного раствора), 8 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 1), разбавляют водой до 60 мл, приливают 10 мл 5%-ного раствора молибдата аммония. Через 30 мин приливают 10 мл 8 н. раствора серной кислоты, разбавляют объем раствора в каждой колбе водой до метки и колориметрируют в фотоколориметре с синим светофильтром.

По полученным данным строят график зависимости, откладывая на оси абсцисс концентрацию кремния в анализируемых стандартных растворах, а по оси ординат — соответствующую оптическую плотность измеряемую фотоколориметром. Зная оптическую плотность неизвестного анализируемого раствора, по графику находят концентрацию кремния в этом растворе.

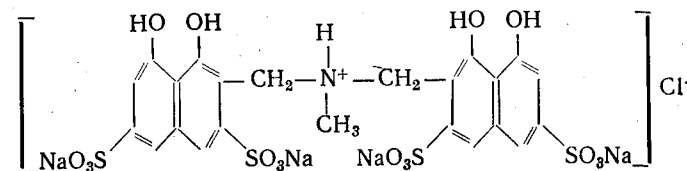
Процентное содержание кремния x_{Si} в сплаве вычисляют по формуле

$$x_{Si} = \frac{c \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 1000 \cdot g}, \quad (VI, 43)$$

где c — концентрация кремния, мг; g — навеска сплава, г.

Данный метод позволяет определять до 1,5% кремния в присутствии 2% железа.

Фотометрическое определение титана с тихромином. Тихромин — (N-метил-N,N-бис-) метилхромотроповая кислота (-амин)



представляет собой порошок светло-серого цвета, хорошо растворимый в воде и разбавленных минеральных кислотах. Получают его на основе хромотроповой кислоты.

Тихромин обладает высокой чувствительностью и избирательностью, взаимодействует с титаном (IV) в минеральнокислых средах, образуя соединение, окрашенное в желто-красный цвет. Соединение устойчиво в течение многих суток. Изменение температуры от 20 до 90° не влияет на оптическую плотность раствора комплекса. Оптическая плотность остается постоянной в интервале pH 3—2, что обеспечивает хорошую воспроизводимость фотометрического определения.

Определению мешают ионы: Fe^{3+} , V^{5+} и Cr^{6+} , которые устраняют действием аскорбиновой кислоты.

Р е а к т и в ы:

- 1) соляная кислота, ч. д. а. (пл. 1,19), разбавленная 1 : 1 и 1 н. раствор;
- 2) серная кислота, ч. д. а. (пл. 1,84), разбавленная 1 : 1;
- 3) аскорбиновая кислота, ч. д. а., 2%-ный раствор;
- 4) тихромин, 1%-ный водный раствор: навеску 20 г динатриевой соли хромотроповой кислоты, очищенной перекристаллизацией из воды, помещают в стакан емкостью 200 мл, добавляют 40 мл горячей свежeproкипяченной воды и нагревают до полного растворения. Раствор охлаждают до 50°, добавляют 5,8 г сухого уротропина и перемешивают до растворения. Когда температура понизится до 45°, раствор сразу, в один прием, вливают в 20 мл (осторожно!) концентрированной соляной кислоты при постоянном перемешивании. Примерно через 2—3 мин раствор мутнеет и выделяется светлый осадок. Осадку дают отстояться 20—25 мин. При этом раствор загустевает. Полученную смесь охлаждают водопроводной водой до 20°. Осадок заливают эфиром, перемешивают и отфильтровывают, хорошо отсасывая водоструйным насосом. Осадок промывают четыре раза 5 мл 6 н. раствором HCl и вновь хорошо отсасывают. Затем промывают 10—15 мл ацетона и после этого 50 мл эфира.

Осадок с фильтра переносят на чистую фильтровальную бумагу, измельчают и сушат в эксикаторе над твердым KOH в темном месте. Выход продукта 18—20 г, хранят реактив в плотно закрытой темной склянке.

Выполнение определения. Навеску испытуемого образца около 2 г помещают в стакан емкостью 200 мл и растворяют в смеси 30—35 мл HCl (1 : 1) и 5 мл H₂SO₄ (1 : 1). После окончания бурной реакции стакан нагревают на песчаной бане до полного растворения навески (во время реакции стакан должен быть закрыт часовым стеклом). После растворения навески обмывают часовое стекло и стенки стакана горячей водой (15—20 мл) и вновь раствор нагревают 5—7 мин.

Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и хорошо перемешивают, затем фильтруют через фильтр (белая лента) в сухую чистую колбу, отбрасывая первую порцию фильтрата.

При содержании в исследуемом образце около тысячных долей процента титана отбирают аликвотную часть испытуемого раствора — 25 мл, для сотых долей процента — 10 мл. В две мерные колбы емкостью 100 мл помещают по одинаковой аликвотной части раствора, добавляют 5 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают. Через 2—3 мин в одну колбу добавляют 5 мл 1%-ного раствора тихромин, вторая колба служит контрольной пробой. Объем раствора в обеих колбах доводят до метки 1 н. раствором HCl, хорошо перемешивают и измеряют оптическую плотность исследуемого раствора на фотоколориметре с синим светофильтром в кювете толщиной слоя 5 см или на спектрофотометре при 470 нм в кювете толщиной слоя 1 см. Раствором сравнения служит контрольная проба. Содержание титана в исследуемом растворе находят по калибровочному графику, который строят по стандартным растворам титана в аналогичных условиях.

Процентное содержание титана x_{Ti} в анализируемом образце вычисляют по формуле

$$x_{Ti} = \frac{cv_{м.к} \cdot 100}{1\,000\,000 \cdot v_{ал} g}, \quad (VI, 44)$$

где c — концентрация титана, найденная по калибровочному графику, мг/г; $v_{м.к}$ — объем раствора в мерной колбе, содержащего навеску, мл; $v_{ал}$ — аликвотная часть раствора, взятая для колориметрирования, мл; g — навеска испытуемого образца, г.

Литература

- Аналитическая химия элементов. Изд-во «Наука», 1965.
 Бабаев М. В. Ускоренные методы химического анализа на ферросплавных заводах. Металлургиздат, 1961.
 Грошев А. П. Технический анализ. Госхимиздат, 1958.
 Годовская К. И., Живова Е. И. Сборник задач по техническому анализу. Изд-во «Высшая школа», 1970.
 Дымов А. М. Технический анализ. Изд-во «Металлургия», 1964.
 Крюкова Т. А. и др. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959.

Конкин В. Д., Жихарева В. И. Комплексометрический анализ. Гос. изд-во техн. лит. УССР, 1962.

Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений. Изд-во «Высшая школа», 1968.

Ляликов Ю. С. и др. Анализ железных, марганцевых руд и агломератов. Изд-во «Металлургия», 1966.

Мушина З. С. и др. Технический анализ в цветной металлургии. Металлургиздат, 1957. Методы определения и анализа редких элементов. Изд-во АН СССР, 1961.

Пешкова В. М., Громова М. И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. Изд-во МГУ, 1961.

Сажин Н. П. Редкие элементы и технический прогресс. Изд-во «Знание», 1967.

Ферросплавы. Изд-во Гос. комитет стандартов, мер и измерительных приборов СССР, 1965.

Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Технический анализ в металлургии. Металлургиздат, 1963.

ГЛАВА VII

ПРОИЗВОДСТВО НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

К промышленности неорганических веществ относят основные химические производства (производства щелочей, кислот, солей, минеральных удобрений), производство тонких неорганических препаратов (редких элементов, реактивов, фармацевтических препаратов), электрохимические производства (производство хлора, водорода, едких щелочей и др.), производство силикатов (цемента, стекла, керамики и др.), производство красок и пигментов. Производство неорганических веществ занимает одно из важнейших мест в развитии народного хозяйства СССР.

Ассортимент неорганических веществ, выпускаемых промышленностью, весьма широк.

§ 45. КОНТРОЛЬ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота — прозрачная маслянистая бесцветная жидкость. Наличие примесей придает ей желтовато-бурый оттенок. Концентрацию кислоты определяют по содержанию в продукте моногидрата или по плотности. Плотность растворов H_2SO_4 растет с увеличением концентрации до 98,3%, при которой она достигает $1,84 \text{ г/см}^3$, а затем уменьшается и для 100%-ной H_2SO_4 равна $1,838 \text{ г/см}^3$.

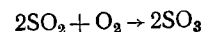
Серная кислота смешивается с водой во всех соотношениях, крайне гигроскопична, разрушает органические вещества, кожу, действует на многие металлы. Серная кислота имеет очень широкое применение в различных отраслях промышленности.

В зависимости от способа производства, концентрации кислоты, содержания примесей и назначения серную кислоту выпускают следующих видов: камерную, башенную, олеум, купоросное масло, аккумуляторную, а также регенерированную, получаемую из отработанных кислот.

Серную кислоту получают сжиганием сульфидов, преимущественно серного колчедана, и серы с последующей переработкой двуокиси серы, выделяющейся при сжигании. Серную кислоту получают также из отходов различных производств: газов металлургических печей, коксовых, генераторных и других, содержащих сернистые соединения.

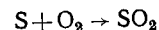
В настоящее время существует два метода производства серной кислоты — контактный и башенный. Башенным методом получают 75—78%-ную кислоту, контактным — 92—94%-ную (купоросное масло) и олеум (раствор SO_3 в моногидрате).

Производство серной кислоты контактным методом состоит из четырех основных стадий: получение двуокиси серы; очистка двуокиси серы от примесей; окисление двуокиси серы в трехокись на катализаторе:

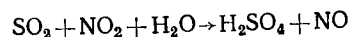


поглощение трехокиси серы серной кислотой с последующим разбавлением водой (рис. 118).

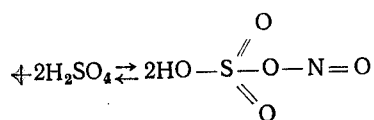
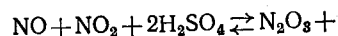
Производство серной кислоты башенным способом (рис. 119) осуществляется по следующим стадиям: получение двуокиси серы



разложение нитрозилсерной кислоты (раствор окислов азота в серной кислоте) с выделением из нее окислов азота; окисление двуокиси серы и образование серной кислоты



улавливание окислов азота серной кислотой с образованием нитрозилсерной кислоты (смешанного ангидрида серной и азотистой кислот)



В зависимости от технической схемы меняется и контроль производства серной кислоты (см. 118, 119).

Основные точки контроля производства серной кислоты контактным методом:

- 1) анализ сырья: определение серы, влаги, нерастворимого остатка, полуторных окислов, железа, алюминия, мышьяка, кремния, меди, кальция, магния, селена, теллура, углерода;
- 2) анализ огарка: определение серы, полуторных окислов, железа, алюминия, кремния, меди, цинка, кальция, магния;

13*

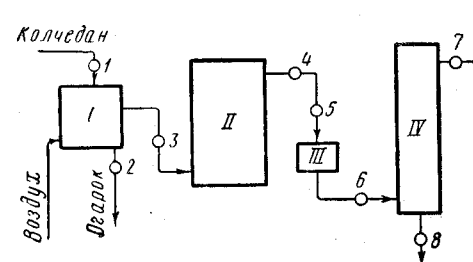


Рис. 118. Схема химического контроля в производстве серной кислоты контактным методом:

I — сжигание колчедана в печи; II — очистка газа (промывные и сушильные башни, электрофилтры); III — контактные аппараты для окисления двуокиси серы; IV — абсорберы для поглощения двуокиси серы водой; 1—8 — места отбора проб для анализа

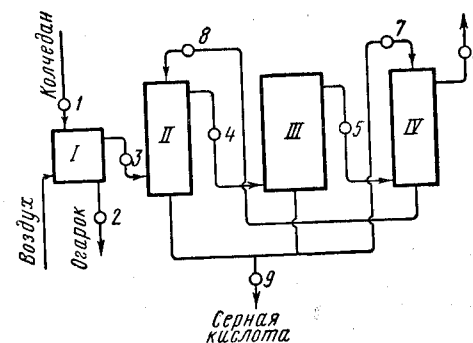


Рис. 119. Схема химического контроля в производстве серной кислоты башенным методом:

I — сжигание колчедана в печи; II — разложение нитрозилсерной кислоты (денитрационные башни); III — окисление двуокиси серы; IV — улавливание окислов азота серной кислотой (абсорбционные башни); 1—9 — места отбора проб для анализа

- 3) определение сернистого ангидрида, мышьяка и селена;
- 4) определение мышьяка и влаги в газах;
- 5) определение сернистого ангидрида в газах;
- 6) определение сернистого и серного ангидридов в газах;
- 7) определение кислорода в газах;
- 8) анализ серной кислоты и олеума: определение цвета, содержания моногидрата, окислов азота, железа, прокаленного остатка, мышьяка, меди, свинца и др.

Основные точки контроля производства серной кислоты башенным методом:

- 1) анализ сырья (колчедана): определение влаги, серы, полуторных окислов, железа, алюминия, кремния, мышьяка, меди, кальция, магния, селена, теллура, углерода;
- 2) анализ огарка: определение серы, полуторных окислов, железа, алюминия, кремния, меди, цинка, кальция, магния, кобальта;
- 3) определение сернистого ангидрида, мышьяка и селена в газах;
- 4) определение сернистого ангидрида и окислов азота в газах;
- 5) определение окиси и двуокиси азота в газах;
- 6) определение кислорода и окислов азота в газах;
- 7) анализ серной кислоты: определение концентрации серной кислоты и окислов азота;
- 8) определение окислов азота в нитрозилсерной кислоте;
- 9) анализ конечного продукта: определение серной кислоты, окислов азота (N_2O_3), селена.

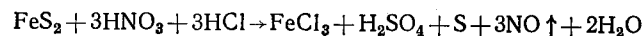
§ 46. АНАЛИЗ КОЛЧЕДАНА

Главной составной частью серного колчедана является двусернистое железо FeS_2 . Природный колчедан обычно содержит от 25 до 52% серы. Основные его примеси — это сернистые соединения меди, цинка, мышьяка, селена, теллура, никеля, кобальта, соли кальция и магния, силикаты.

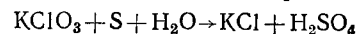
При обработке царской водкой происходит растворение колчедана по реакции



При недостаточном окислении может выделиться элементарная сера:



которую необходимо окислить $KClO_3$ (хлорат калия):



Многokратная обработка соляной кислотой при растворении колчедана необходима для перевода примеси кремниевой кислоты в нерастворимую форму.

Р е а к т и в ы:

- 1) азотная кислота, х. ч. (пл. 1,4);
- 2) соляная кислота, х. ч. (пл. 1,19);
- 3) хлорат калия, х. ч.

Определение нерастворимого остатка. Навеску анализируемого вещества 0,5—0,6 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в фарфоровый стакан емкостью 300 мл и добавляют 20 мл царской водки (5 мл HNO_3 и 15 мл HCl). **Работу вести только в вытяжном шкафу!** Стакан накрывают часовым стеклом и дают стоять до прекращения выделения окислов азота. Затем его помещают на песчаную баню и содержимое осторожно выпаривают досуха. Если при разложении наблюдается выделение элементарной серы, в раствор добавляют несколько кристаллов хлората калия. В стакан приливают 10 мл соляной кислоты и жидкость вновь выпаривают досуха; снова добавляют 10 мл HCl и выпаривают еще раз. Затем стакан охлаждают, вливают 5 мл соляной кислоты, 50 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения (раствор 1*). В этом растворе определяют содержание нерастворимого остатка, полуторных окислов, алюминия, кремния, общее содержание железа, серы.

Раствор, полученный при разложении пробы, фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу емкостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают горячей водой до исчезновения в промывных водах иона SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$).

Фильтрат и промывные воды собирают в ту же мерную колбу, доводят объем раствора водой до метки и сохраняют для дальнейших определений (фильтрат 1).

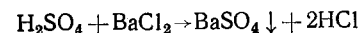
Фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель. Если требуется определить двуокись кремния, применяют платиновый тигель. Фильтр подсушивают, озоляют и прокаливают в муфеле при 700—800° до постоянной массы (осадок 1).

Процентное содержание нерастворимого остатка x вычисляют по формуле

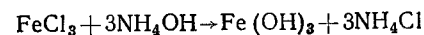
$$x = \frac{(a-b) 100}{g}, \quad (VII, 1)$$

где a — масса тигля с осадком, g ; b — масса пустого тигля, g ; g — навеска колчедана, g .

Определение общего содержания серы. Смесь соляной и азотной кислот окисляет серу, содержащуюся в пробе, до серной кислоты, которую определяют весовым методом:



При этом содержащееся в пробе трехвалентное железо присутствует в растворе и частично может адсорбироваться осадком. Чтобы не получить завышенного результата по общему содержанию серы, железо предварительно удаляют действием NH_4OH :



* Раствор 1 сохраняют для дальнейших определений

Одновременно аналогично осаждают $Ti(OH)_4$ и $Al(OH)_3$. Необходимо избегать добавления большого избытка NH_4OH , так как может произойти частичное растворение $Al(OH)_3$.

Реактивы:

- 1) аммиак (пл. 0,91);
- 2) нитрат серебра, 1%-ный раствор;
- 3) хлорид бария, 1%-ный раствор;
- 4) метиловый красный, 1%-ный спиртовой раствор;
- 5) соляная кислота (пл. 1,19).

Выполнение определения. Из фильтрата 1 пипеткой отбирают 50 мл раствора и помещают в стакан емкостью 300 мл. Раствор нагревают до 60—70°, приливают аммиак небольшими порциями при постоянном перемешивании до появления не исчезающего запаха и прибавляют еще 5 мл его. Поддерживают указанную температуру раствора 10—15 мин. Полученный осадок (осадок 2) в горячем состоянии отфильтровывают через фильтр средней плотности и промывают горячей водой до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$). Раствор и промывные воды собирают в стакан емкостью 500 мл. Осадок 2 сохраняют для дальнейших определений.

Объем раствора вместе с промывными водами должен быть не более 300 мл. При большем объеме раствор упаривают, затем добавляют 2—3 капли метилового красного и нейтрализуют соляной кислотой до появления красного окрашивания, прибавляют еще 3 мл соляной кислоты (пл. 1,19), нагревают до кипения и при непрерывном помешивании приливают тонкой струей 100 мл нагретого до кипения 1%-ного раствора хлорида бария. Раствор с осадком кипятят 5 мин (постоянно помешивая), дают постоять 25—30 мин и отфильтровывают через плотный фильтр. Осадок промывают нагретой до 60° дистиллированной водой до исчезновения реакции на ион хлора (проба с $AgNO_3$). Осадок с фильтром переносят в прокаленный и взвешенный тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают в течение 20—25 мин в муфельной печи при 700—800°. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

Процентное содержание серы x_s вычисляют по формуле

$$x_s = \frac{a \cdot 0,1374 \cdot 250 \cdot 100}{50 \cdot g}, \quad (VII,2)$$

где a — масса осадка сульфата бария, г; g — навеска колчедана, г; 250 — объем раствора в мерной колбе, мл; 50 — объем раствора, взятый для анализа, мл; 0,1374 — фактор пересчета $BaSO_4$ на S.

Определение полуторных окислов. При определении полуторных окислов находят суммарное содержание Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 .

Выполнение определения. Осадок 2 переносят вместе с фильтром в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель. Осадок подсушивают, озоляют, прокаливают в муфеле при 700—750°, охлаждают в эксикаторе и взвешивают до постоянной массы.

Процентное содержание полуторных окислов x_{R_2O} вычисляют по формуле

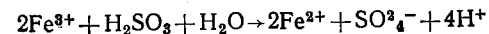
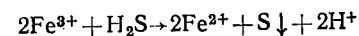
$$x_{R_2O} = \frac{(a - b) 250 \cdot 100}{50 \cdot g}, \quad (VII,3)$$

где a — масса тигля с осадком, г; b — масса пустого тигля, г; g — навеска анализируемого вещества, г.

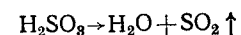
Определение общего содержания железа. При растворении руд обычно применяют азотную кислоту, поэтому железо всегда окисляется до высшей валентности.

Для определения железа хроматным или перманганатным методом необходимо перевести его в восстановленную форму. Выбор восстановителя представляет большие трудности, обусловленные тем, что восстановление необходимо проводить количественно до определенной валентности. При этом надо иметь возможность легко и полностью (количественно) удалить избыток восстановителя. Это последнее обстоятельство особенно сильно ограничивает выбор восстановителя, так как часто окисление восстановителя ведет к окислению и определяемого элемента. Для восстановления ионов металлов применяют следующие группы восстановителей:

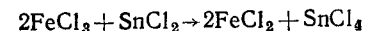
1. *Летучие восстановители* (газообразный сернистый ангидрид, сернистая кислота и ее соли, сероводород). Восстановление летучими восстановителями протекает по уравнениям реакций:



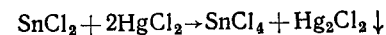
Избыток восстановителя удаляют кипячением:



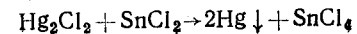
2. *Растворы восстановителей.* Из большого количества восстановителей, растворимых в воде, для восстановления железа применяют лишь немногие. Для удаления избытка нелетучего восстановителя в раствор вводят подходящий окислитель, не способный окислять определяемое вещество. Для восстановления железа Fe^{3+} наиболее часто применяют раствор хлорида олова (II).



В этом случае избыток $SnCl_2$ окисляют хлорной ртутью (сулемой), которая с $FeCl_3$ не взаимодействует:



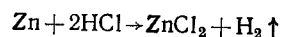
При восстановлении Fe^{3+} хлоридом олова (II) необходимо избегать большого избытка последнего, так как может произойти восстановление Hg_2Cl_2 до металлической ртути, что мешает определению железа:



Для определения малых количеств железа этот метод не применим, так как при титровании Fe^{2+} перманганатом калия хлористая ртуть хотя и медленно, но реагирует с перманганатом, что затрудняет определение точки эквивалентности.

Для восстановления железа часто применяют растворы солей хрома (II). Однако эти растворы очень неустойчивы, и, кроме того, сильно окрашены, что также мешает определению полноты восстановления и точки эквивалентности.

3. *Твердые восстановители* (цинк, кадмий, висмут, алюминий и др.). Применение твердых металлов в качестве восстановителей часто невыгодно, несмотря на возможность быстрого удаления избытка восстановителя. Так, например, металлический цинк в виде кусков очень медленно восстанавливает ионы металлов. Если применять цинк в виде порошка, то большая часть его вступает в реакцию с кислотой:

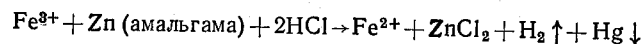


При этом понижается кислотность раствора, что вызывает побочные процессы (например, гидролиз соли восстанавливаемого металла). Однако в некоторых случаях этот метод находит широкое применение.

4. *Жидкие амальгамы металлов.* Готовят их растворением 3—5 г стружки металла в 100 г ртути (при этом надо соблюдать правила работы с ртутью и ее парами). Для этого металл предварительно смачивают разбавленной кислотой для удаления пленки окиси, отделяют от раствора кислоты и нагревают с ртутью. Обычно применяют жидкие амальгамы цинка, кадмия, свинца, олова и других металлов. Восстановителем служит металл, растворенный в ртути.

Рис. 120. Редуктор для восстановления железа

Этот вид восстановителей очень удобен, особенно при выполнении отдельных определений. Восстанавливаемый раствор встряхивают с амальгамой, которая, взаимодействуя с кислотой, очень медленно выделяет водород. При встряхивании сильно увеличивается реакционная поверхность, и реакция восстановления растворенным металлом (например, цинком) проходит быстро:



Восстановление можно проверить при помощи редукторов. Редуктор (рис. 120) представляет собой стеклянную трубку 1 длиной 25—30 и диаметром 1,5—2 см. Нижний конец трубки сужен и снабжен стеклянным краном 2. В нижнюю суженную часть трубки помещают немного стеклянной ваты 3, а затем слой высотой 10—12 см соответствующего металла 4 в виде зерен, стружек или губки. Редуктор соединен с

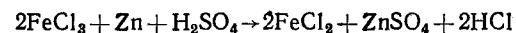
колбой 5, имеющей отверстие для выхода газов 6, при помощи резиновой пробки 7.

В редуктор наливают испытуемый раствор и медленно пропускают его через слой металла. При этом раствор, в котором восстановление прошло не полностью, попадает каждый раз на свежую поверхность металла (иногда, чтобы замедлить реакцию взаимодействия кислоты с металлом и выделение водорода, поверхность металла, например цинка, амальгамируют), и процесс сильно ускоряется. После восстановления слой металла в редукторе несколько раз промывают разбавленной кислотой и весь объем полученного раствора титруют рабочим раствором окислителя. Затем редуктор промывают водой и закрывают пробкой для уменьшения окисления металла.

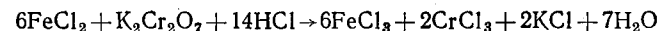
Скорость пропускания раствора через редуктор зависит от характера восстановителя, восстанавливаемого металла и условий восстановления. Обычно скорость пропускания 0,1 н. растворов составляет 25 мл в течение 4—6 мин. Во всех случаях восстановления недопустимо присутствие азотной кислоты. Ионы Fe^{2+} , V^{4+} , Mo^{5+} , U^{4+} устойчивы по отношению к кислороду воздуха, но в некоторых случаях раствор с восстановленным металлом необходимо защитить от доступа воздуха.

Редукторы применяют для восстановления ионов железа, титана, ванадия, молибдена, олова и др. При этом металлический висмут в сернокислом растворе восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+} , V^{5+} до V^{4+} , Mo^{6+} до Mo^{5+} и не реагирует с Ti^{4+} . Металлический цинк и кадмий восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} , Ti^{4+} до Ti^{3+} , Mo^{6+} до Mo^{3+} , W^{6+} до W^{3+} и V^{5+} до V^{2+} .

При определении железа хроматным методом в качестве восстановителей применяют цинк, SnCl_2 , амальгамы и редукторы. Восстановление железа цинком протекает по реакции



Количество железа определяют титрованием полученного раствора бихроматом калия:



При этом Cr^{6+} переходит в Cr^{3+} , и окраска раствора будет меняться из оранжевой в зеленую, что затрудняет определение точки эквивалентности, поэтому титровать рекомендуется разбавленные растворы. Для установления точки эквивалентности применяют окислительно-восстановительный индикатор дифениламин, действие которого заключается в том, что он в восстановительной форме при $E < +0,76$ в бесцветен, в окисленной — при $E > +0,76$ в имеет фиолетовую окраску. Окислительный потенциал системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ равен +1,36 в, а системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равен +0,77 в. В точке эквивалентности, когда все ионы Fe^{2+} окислены бихроматом, последний окисляет дифениламин, что приводит к появлению синей окраски. Чтобы окраска, вызванная образующимися (при окислении бихроматом калия) ионами Fe^{3+} , не мешала наблюдению за изменением цвета индикатора, титрование ве-

дут в присутствии H_3PO_4 , связывающей Fe^{3+} в бесцветный комплекс $H_3[Fe(PO_4)_2]$.

Выполнение определения железа с применением цинка. Восстановление ионов Fe^{3+} цинком производят в приборе (рис. 121), который представляет собой коническую колбу емкостью 250 мл, закрытую резиновой пробкой. В отверстие пробки

вставлена стеклянная трубка с резиновым клапаном. Верхнее отверстие клапана закрыто зажимом или стеклянной палочкой.

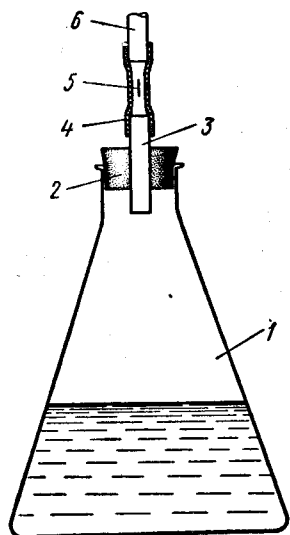


Рис. 121. Прибор для восстановления железа:

- 1 — коническая колба;
- 2 — резиновая пробка;
- 3 — стеклянная трубка;
- 4 — резиновая трубка;
- 5 — продольный разрез на резиновой трубке;
- 6 — стеклянная палочка

Реактивы:
 1) цинк металлический, х. ч.;
 2) серная кислота, разбавленная (1 : 1), х. ч.;
 3) ортофосфорная кислота (пл. 1,7), х. ч.;
 4) бихромат калия, 0,1 н. раствор;
 5) индикатор дифениламин: 1 г препарата в 100 мл серной кислоты (пл. 1,84).

Из фильтрата 1 (стр. 389) отбирают 50 мл раствора и помещают в колбу для восстановления железа. Приливают 50 мл дистиллированной воды, 5 мл разбавленной (1 : 1) серной кислоты и вносят 10 г гранулированного цинка. Колбу быстро закрывают пробкой с клапаном. Восстановление считают законченным, когда раствор станет бесцветным или слабо-зеленоватым. Раствор фильтруют в стакан емкостью 300 мл через стеклянную вату, помещенную на воронке. Оставшийся на воронке цинк промывают три раза дистиллированной водой. К фильтрату с промывными водами добавляют 10 мл ортофосфорной кислоты и сразу титруют 0,1 н. раствором бихромата калия в присутствии индикатора дифениламина до появления синей окраски.

Процентное содержание железа x_{Fe} вычисляют по формуле

$$x_{Fe} = \frac{v \cdot 0,005585 \cdot 250 \cdot 100}{50 \cdot g}, \quad (VII, 4)$$

где v — объем точно 0,1 н. раствора $K_2Cr_2O_7$, израсходованный на титрование, мл; g — навеска, г; 0,005585 — количество железа, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора бихромата калия, г.

Выполнение определения железа с применением $SnCl_2$.

Реактивы:

- 1) фосфорная кислота (пл. 1,7);
- 2) бихромат калия, 0,1 н. титрованный раствор;
- 3) серная кислота, разбавленная (1 : 1);
- 4) хлорид олова (II): 25 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 20 мл соляной кислоты (пл. 1,19) при нагревании на водяной бане и полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 200 мл;

5) дифениламин: 1 г препарата растворяют в 100 мл серной кислоты (пл. 1,84).

Из фильтрата 1 (см. стр. 389) отбирают 50 мл раствора и помещают в стакан емкостью 300 мл. Нагревают до кипения и приливают по каплям раствор хлорида олова (II) до обесцвечивания. После обесцвечивания прибавляют еще 2-3 капли $SnCl_2$. Раствор охлаждают, приливают из мерного цилиндра 10 мл раствора хлорида ртути (II), 5 мл разбавленной серной кислоты (1 : 1), 10 мл фосфорной кислоты (пл. 1,7) и титруют 0,1 н. раствором бихромата калия в присутствии индикатора дифениламина до появления синей окраски раствора. Затем вычисляют общее содержание железа по формуле (VII, 4).

Выполнение определения железа с применением цинковой амальгамы.

Реактивы:

- 1) цинковая амальгама;
- 2) бихромат калия, 0,1 н. титрованный раствор;
- 3) дифениламин, индикатор;
- 4) фосфорная кислота, ч. д. а. (пл. 1,7).

Склянку с амальгамой сначала промывают небольшим количеством фильтрата 1 (см. стр. 389), сливают раствор в чашечку или стакан для отстаивания, так как возможны потери ртути. (При работе с ртутью сливать растворы и ртуть в раковину нельзя). Затем в склянку с амальгамой вливают пипеткой 100 мл фильтрата 1, закрывают склянку резиновой пробкой и сильно взбалтывают 5—10 мин. После этого отбирают 2—3 мл раствора для пробы на присутствие ионов трехвалентного железа. Восстановление считают законченным, если при добавлении к взятой пробе раствора роданистого аммония не наблюдается появления красного окрашивания. Затем из склянки пипеткой переносят 50 мл раствора в колбу для титрования, добавляют 5—10 мл фосфорной кислоты (пл. 1,7), 2—3 капли дифениламина, перемешивают и титруют 0,1 н. раствором двуххромовокислого калия до появления фиолетово-синего окрашивания.

Общее содержание железа рассчитывают по формуле (VII, 4).

Выполнение определения железа с восстановлением в редукторе.

Реактивы:

- 1) серная кислота, ч. д. а., 5%-ный раствор;
- 2) бихромат калия, 0,1 н. титрованный раствор;
- 3) фосфорная кислота, ч. д. а. (пл. 1,7 г/см);
- 4) дифениламин (см. выше), индикатор.

Металл в редукторе промывают 75—100 мл 5%-ного раствора серной кислоты, раствор отбрасывают. Под редуктор ставят коническую колбу емкостью 200—250 мл, а в него пипеткой наливают 50 мл фильтрата 1. Затем медленно, по каплям, выпускают раствор через кран 2 (см. рис. 120), так чтобы восстановление продолжалось не менее 4—6 мин. После этого металл в редукторе промывают несколько раз небольшими порциями разбавленной серной кислоты (около 100 мл 5%-ного раствора), собирая промывные воды в ту же колбу. К получен-

ному раствору добавляют 5—10 мл фосфорной кислоты, 2—3 капли дифениламина, перемешивают и титруют 0,1 н. раствором бихромата калия до появления фиолетово-синего окрашивания.

Процентное содержание железа вычисляют по формуле (VII.4).

Вычисление содержания алюминия в колчедане. После определения полуторных окислов и железа в колчедане вычисляют суммарное содержание алюминия и титана в пересчете на Al_2O_3 по формуле

$$x_{Al_2O_3} = x_{R_2O_3} - x_{Fe} \cdot 1,43,$$

где $x_{Al_2O_3}$ — содержание алюминия, %; $x_{R_2O_3}$ — содержание полуторных окислов, %; x_{Fe} — содержание железа, %; 1,43 — коэффициент пересчета процентного содержания железа на процентное содержание окиси железа (III).

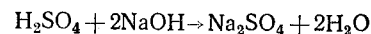
§ 47. АНАЛИЗ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Определение содержания моногидрата.

Реактивы:

- 1) едкий натр, 0,5 н. раствор;
- 2) метиловый красный, 1%-ный спиртовой раствор.

Выполнение определения. В видоизмененную пипетку Лунге — Рея (рис. 122), пришлифованную к плоскодонной колбе емкостью 50 мл, набирают при помощи резиновой груши небольшое количество испытуемой кислоты. Затем пипетку взвешивают вместе с колбой с точностью до 0,0002 г. В коническую колбу емкостью 250 мл наливают 150 мл дистиллированной воды и вливают в колбу из пипетки около 1 г испытуемой кислоты, а пипетку снова взвешивают. По разности первого и второго взвешиваний пипетки Лунге — Рея определяют навеску серной кислоты, взятую для анализа. В коническую колбу, содержащую раствор серной кислоты, добавляют 2-3 капли индикатора метилового красного и титруют содержимое колбы 0,5 н. раствором NaOH до желтой окраски:



Процентное содержание моногидрата $x_{H_2SO_4}$ вычисляют по формуле

$$x_{H_2SO_4} = \frac{v \cdot 0,02452 \cdot 100}{g}, \quad (VII,5)$$

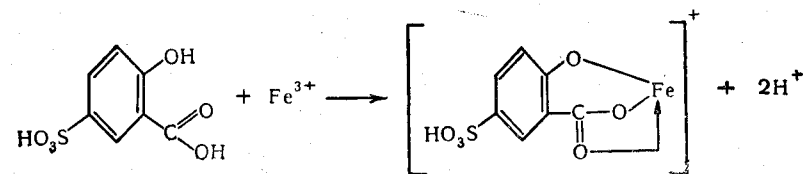
Рис. 122. Видоизмененная пипетка Лунге — Рея

где v — объем точно 0,5 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование, мл;

g — навеска кислоты, г; 0,02452 — количество моногидрата, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора едкого натра, г.

Фотоколориметрическое определение железа (III) в серной кислоте.

Трехвалентное железо с сульфосалициловой кислотой образует внутрикомплексное соединение, окрашенное в фиолетовый цвет:



В зависимости от pH среды возможно образование комплексных соединений и другого состава, поэтому реакцию следует проводить в строго определенных условиях.

Реактивы:

- 1) α -динитрофенол; водный раствор, насыщенный при 15—20°;
- 2) сульфосалициловая кислота: 10 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 20 мл воды и нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака. Конец нейтрализации определяют, помещая каплю нейтразуемого раствора на тропеолиновую бумагу. Первоначально получающаяся фиолетовая окраска в конце нейтрализации переходит в красноватую. После нейтрализации раствор разбавляют до 100 мл водой;
- 3) тропеолиновая бумага: полоски фильтровальной бумаги смачивают 0,1%-ным раствором тропеолина 00 и высушивают в атмосфере, не содержащей паров аммиака и кислот;
- 4) соляная кислота, пл. 1,19; 0,1 н. раствор;
- 5) железоаммонийные квасцы, стандартный раствор: 8,833 г железоаммонийных квасцов помещают в мерную колбу емкостью 1 л и растворяют в 100—150 мл воды. Раствор подкисляют 5—7 мл соляной кислоты (пл. 1,19) для предотвращения выпадения основных сульфатов железа и разбавляют водой до метки (раствор 1). В 1 мл раствора 1 содержится 1 мг железа. 25 мл раствора 1 разбавляют водой до 1 л (раствор 2). 1 мл раствора 2 содержит 0,025 мг железа. Раствор 2 готовят в день его применения;
- 6) азотная кислота, пл. 1,12;
- 7) аммиак водный, 5%- и 10%-ные водные растворы.

Построение калибровочной кривой. Из микробюретки в мерные колбы емкостью 100 мл вливают 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 и 8 мл раствора 2; добавляют 3 мл раствора α -динитрофенола, перемешивают и нейтрализуют 5%-ным раствором аммиака до пожелтения. Если же растворы окрашены в желтый цвет, то сразу после прибавления α -динитрофенола их следует обесцветить 0,1 н. раствором соляной кислоты.

После нейтрализации аммиаком во все колбы добавляют по 2,5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, объем растворов доводят водой до метки, растворы тщательно перемешивают и выдерживают 15 мин. Затем измеряют оптическую плотность раствора в фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете толщиной слоя 30 мм и строят кривую зависимости оптическая плотность D — концентрация c (рис. 123).

Выполнение определения. Навеску 25 г анализируемой серной кислоты, взятой с точностью до 0,01 г, количественно переносят в стакан емкостью 250 мл, в который предварительно налито 50 мл дистиллированной воды, перемешивают, добавляют 3 мл азотной кислоты (пл. 1,12) и кипятят 10 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, стакан обмывают водой, собирая промывные воды в ту же колбу, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Затем 10 мл раствора переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 3 мл раствора α -динитрофенола и нейтрализуют 5%-ным раствором аммиака до слабого пожелтения. После этого приливают 2,5 мл раствора сульфосалициловой кислоты и объем раствора доводят водой до метки. Раствор перемешивают и дают постоять 15 мин. Оптическую плотность раствора измеряют в фотоколориметре в условиях, аналогичных измерениям стандартных растворов. По найденной оптической плотности анализируемого

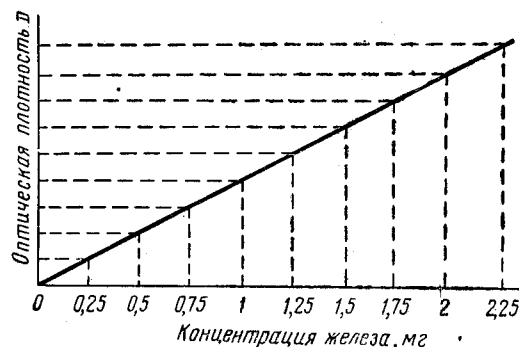


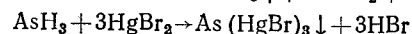
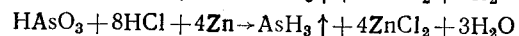
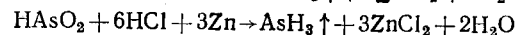
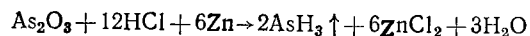
Рис. 123. Калибровочная кривая для определения железа

раствора по градуировочному графику находят концентрацию железа в миллиграммах. Процентное содержание железа x_{Fe} вычисляют по формуле

$$x_{Fe} = \frac{c \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 10 \cdot g} \quad (\text{VII}, 6)$$

где c — количество железа, найденное по градуировочной кривой, мг; g — навеска испытуемой кислоты, г.

Определение мышьяка. Мышьяк восстанавливают металлическим цинком до мышьяковистого водорода, который улавливают бумагой, пропитанной бромидом ртути:



В зависимости от содержания мышьяка в кислоте бумага окрашивается в желтый или коричневый цвет. Содержание мышьяка определяют сравнением полученной окраски со стандартной шкалой окрасок.

Реактивы:

- 1) серная кислота, х. ч. (пл. 1,84) и 10%-ный раствор;
- 2) цинк гранулированный, не содержащий мышьяка;

- 3) мышьяковистый ангидрид;
- 4) едкий натр, х. ч., 25%-ный раствор;
- 5) бромид ртути (II), 3%-ный спиртовой раствор;
- 6) спирт этиловый, ректификат;
- 7) вата гигроскопическая, пропитанная раствором ацетата свинца;
- 8) ацетат свинца, 5%-ный раствор;
- 9) хлорид олова (II): 25 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 20 мл соляной кислоты (пл. 1,19) при нагревании на водяной бане и раствор разбавляют водой до 200 мл;

10) парафин;

11) стандартный раствор арсенита натрия: 0,132 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 25 мл 25%-ного раствора едкого натра. Полученный раствор нейтрализуют 10%-ным раствором серной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют 10 мл дистиллированной воды до метки и тщательно перемешивают (раствор 1); 1 мл раствора 1 содержит 0,1 мг мышьяка; 10 мл раствора 1 помещают в мерную колбу емкостью 1 л, объем доводят до метки водой и тщательно перемешивают (раствор 2); 1 мл раствора 2 содержит 0,001 мг мышьяка. На колбах делают надпись «Яд!» Хранят в запечатом шкафу;

12) бромнортутная бумага: полоски полуваманской бумаги погружают на 1 ч в 3%-ный спиртовой раствор бромида ртути (II), затем вынимают, укладывают на стеклянные трубки, так чтобы бумага касалась трубок лишь краями, и сушат на воздухе. После высушивания отрезают края, разрезают на полоски длиной по 100 мм и шириной по 2 мм и хранят в склянке с притертой пробкой;

13) свинцовоацетатная бумага: фильтровальную бумагу смачивают 3%-ным раствором ацетата свинца, сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги, разрезают на полоски длиной 70 и шириной 50 мм и складывают гармошкой. Этим же раствором пропитывают гигроскопическую вату, которую затем высушивают.

Прибор (рис. 124) для определения мышьяка представляет собой склянку 1 емкостью 100 мл, в которую вставлена пробка 2 со стеклянной трубкой 3 длиной 100 и диаметром 8—12 мм, трубка сужена посередине. В нижнюю часть трубки опускают свинцовоацетатную бумагу для поглощения сероводорода, в верхнюю часть помещают тампон из ваты, пропитанный раствором ацетата свинца. Трубка 3 через пробку соединена с трубкой 4 длиной 100 и диаметром 3—5 мм, в которую помещают полоску бромнортутной бумаги.

Приготовление стандартной шкалы окрасок. В шесть склянок прибора (см. рис. 124), на которых восковым карандашом сделаны метки, соответствующие 60 мл, вливают 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мл стандартного раствора 2 арсенита натрия, что соответствует содержанию 0,005; 0,010; 0,015; 0,020; 0,025, 0,030 мг мышьяка.

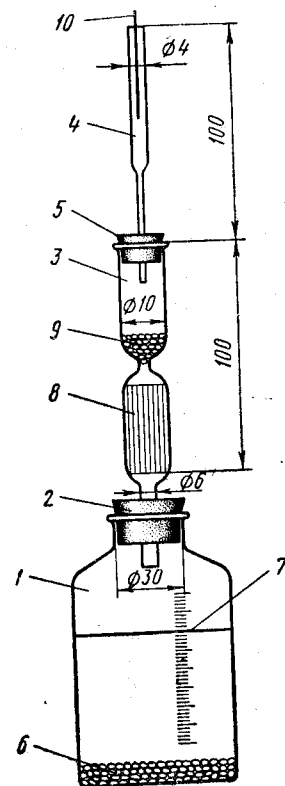


Рис. 124. Схема прибора для определения мышьяка:

1 — реакционная склянка; 2, 5 — резиновые пробки; 3 — стеклянная трубка, суженная посередине; 4 — стеклянная трубка; 6 — металлический цинк; 7 — метка, соответствующая 60 мл; 8 — свинцовоацетатная бумага; 9 — вата; 10 — бромнортутная бумага

яка. В каждую склянку вливают 5 мл серной кислоты (пл. 1,84), не содержащей мышьяка, 2—3 капли хлорида олова (II) и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. Опускают по 5—6 г гранулированного цинка и быстро закрывают пробками со вставленными в них трубками. Через 1—1,5 ч из трубок извлекают окрашенные полоски бромнортутной бумаги и погружают их на несколько секунд в расплавленный парафин, затем вынимают, дают парафину застыть и сохраняют для дальнейшего использования.

Выполнение определения. *Вариант 1.* В стакан емкостью 100 мл вливают 35 мл дистиллированной воды, 5 мл испытуемой кислоты и 5 мин кипятят. Охлажденный раствор переносят в склянку прибора, обмывают стакан 20 мл дистиллированной воды, прибавляют 2—3 капли раствора хлорида олова (II), 5—6 г гранулированного цинка и быстро закрывают пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка. Через 1—1,5 ч из трубки вынимают окрашенную полоску бромнортутной бумаги, погружают ее в расплавленный парафин и после застывания парафина сравнивают со стандартной шкалой окрасок.

Процентное содержание мышьяка x_{As} вычисляют по формуле

$$x_{As} = \frac{v_1 \cdot 0,001 \cdot 100}{1000 \cdot v_2 \cdot \rho} \quad (VII,7)$$

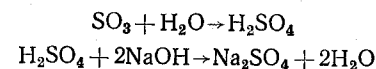
где v_1 — объем стандартного раствора 2, мл; v_2 — объем кислоты, взятой для анализа, мл; ρ — плотность анализируемой кислоты, г/см³; 0,001 — содержание мышьяка в стандартном растворе 2, мг/мл.

Вариант 2. В стакан емкостью 100 мл помещают 35 мл дистиллированной воды, 5 мл испытуемой кислоты и 5 мин кипятят. Охлажденный раствор переносят в склянку прибора, обмывают стакан 20 мл дистиллированной воды, прибавляют 2—3 капли раствора хлорида олова (II), 5 г гранулированного цинка и быстро закрывают пробкой со вставленной в нее трубкой (см. рис. 124). В другой такой же прибор вливают 45 мл дистиллированной воды, 5 мл серной кислоты (пл. 1,84), не содержащей мышьяка, 2—3 капли хлорида олова (II), 5 г гранулированного цинка и 10 мл стандартного раствора арсенита натрия (раствор 2). Оба прибора выдерживают 1,5 ч. Если по истечении 1,5 ч окраска бумаги, находящейся в приборе с испытуемой кислотой, будет слабее окраски такой же бумаги в приборе со стандартным раствором, то содержание мышьяка в анализируемой кислоте не превышает 0,0001 %.

§ 48. АНАЛИЗ ОЛЕУМА

Определение свободной трехокиси серы. Олеум — это раствор SO_3 в 100%-ной серной кислоте. Серный ангидрид, находящийся в растворе H_2SO_4 в свободном виде, называют «свободным», связанный водой в серную кислоту — «связанным»; общее содержание «свободного» и «связанного» SO_3 называют «общим» SO_3 .

Общее содержание серного ангидрида в испытуемом олеуме определяют, титруя его едким натром,



Процентное содержание общего SO_3 вычисляют по формуле

$$x_{SO_3}^{общ} = \frac{0,04003Nv \cdot 100}{g} \quad (VII,8)$$

где N — нормальность рабочего раствора NaOH; v — объем раствора NaOH, израсходованный на титрование олеума, мл; g — навеска олеума, г.

По количеству общего SO_3 находят содержание свободного серного ангидрида в табл. 4 (стр. 482) или вычислением.

Для вычисления содержания свободного SO_3 определяют количество воды, связанной в серную кислоту. Если общее содержание SO_3 составляет $x_{SO_3}^{общ}$ %, то количество связанной воды в олеуме будет $(100 - x_{SO_3}^{общ})$ %. Затем определяют количество связанного SO_3 .

При образовании моногидрата серной кислоты на каждую весовую часть SO_3 приходится определенное количество весовых частей воды, а именно:

80 вес. ч. SO_3 — 18 вес. ч. H_2O

x вес. ч. SO_3 — $(100 - x_{SO_3}^{общ})$ вес. ч. H_2O

Отсюда количество связанного SO_3 в процентах равно

$$x_{SO_3}^{связ} = \frac{(100 - x_{SO_3}^{общ}) 80}{18} \quad (VII,9)$$

Количество свободного SO_3 определяют вычитанием из процентного содержания общего SO_3 процентного содержания связанного SO_3 , т. е.

$$x_{SO_3}^{своб} = x_{SO_3}^{общ} - x_{SO_3}^{связ} \quad (VII,10)$$

Анализ олеума требует особой осторожности, исключая попадание его на кожу и одежду. Наполнение ампулы олеумом проводят в вытяжном шкафу под наблюдением преподавателя.

Выполнение определения. Стеклянную ампулу (шарик емкостью 2—3 мл с оттянутым длинным капилляром) взвешивают с точностью до 0,0002 г и наполняют олеумом. Для этого, вращая шарик (рукой держать за капилляр), нагревают его на слабом пламени горелки, вытесняя из него воздух. Затем открывают пробку с олеумом и быстро опускают конец капилляра в олеум. Шарик ампулы охлаждается и олеум постепенно засасывается в ампулу. Следует набрать около 2 г олеума. После этого конец капилляра, осторожно чтобы не сломать его, вытирают фильтровальной бумагой и запаивают. Ампулу с олеумом взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в склянку емкостью 400—500 мл с притертой пробкой, в которую предварительно

налито 150—200 мл воды. В склянку опускают несколько больших стеклянных бусин, закрывают пробкой и встряхиванием склянки разбивают ампулу (встряхивание должно быть таким сильным, чтобы разбить ампулу и не разбить склянки).

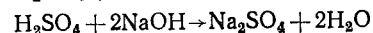
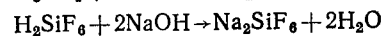
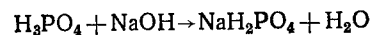
Склянка должна быть плотно закрыта пробкой, чтобы не было потери раствора и газа. Раствор в склянке, не открывая пробки, перемешивают до полного исчезновения образовавшегося тумана. Затем, открыв пробку, стеклянной палочкой раздавливают остатки шарика и капилляра. Палочку, пробку и горло склянки обмывают водой из промывалки, собирая промывные воды в склянку с раствором олеума.

К полученному раствору добавляют 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют 1 н. раствором едкого натра до перехода окраски раствора из розовой в желтую.

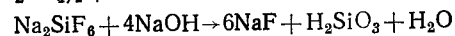
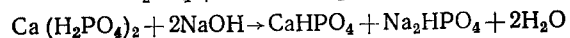
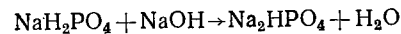
Общее содержание SO_3 вычисляют по формуле (VII, 8). Содержание свободного SO_3 находят по табл. 4 в приложении или вычисляют по формуле (VII, 10).

§ 49. КОНТРОЛЬ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Фосфорная кислота широко применяется в производстве концентрированных и сложных удобрений. Обычно используют термическую или экстракционную фосфорную кислоту. Термическая фосфорная кислота содержит небольшое количество примесей (обычно менее 1%), которые не мешают определению P_2O_5 прямым титрованием щелочью. Экстракционную кислоту получают разложением природных фосфатов. Она содержит значительное количество примесей (серную и кремнефтористоводородные кислоты, железо, алюминий, кальций, магний, щелочные металлы и др.). Прямое титрование экстракционной кислоты приводит к искаженным результатам, так как при титровании первого иона водорода (по метиловому оранжевому) одновременно титруется серная и кремнефтористоводородная кислоты:



При титровании второго иона водорода фосфорной кислоты одновременно титруется кремнефтористоводородный натрий, монокальций-фосфат и др.:



В результате затрачивается дополнительное количество щелочи. В экстракционной фосфорной кислоте определяют содержание P_2O_5 , SO_3 ион F^- , общее содержание полуторных окислов Fe_2O_3 , CaO и MgO . В зависимости от состава исходного сырья и метода производства экстракционной кислоты могут быть различные примеси и в различных количествах. Фосфорная кислота, получаемая в дигидратном процессе,

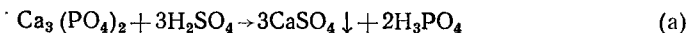
содержит от 20 до 32% P_2O_5 , до 2% фтора и 3% серного ангидрида. Кислота, получаемая в ангидридном процессе, содержит 43—45% P_2O_5 , 5—6% серного ангидрида, около 0,5% фтора. Упаренная фосфорная кислота содержит 54—55% P_2O_5 , 0,2—0,4% фтора и серный ангидрид (в зависимости от его содержания в неупаренной кислоте).

В любой кислоте P_2O_5 можно определить весовым цитратным методом в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. При малом содержании фтора (0,5—0,6%), что обычно связано с высокой концентрацией фосфорной кислоты в растворе, P_2O_5 можно определить методом прямого титрования или хроматографическим методом, так как в этих условиях фтор мало влияет на результаты анализа.

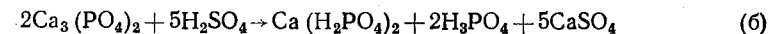
Кислоты, содержащие до 25% P_2O_5 , можно определять фотоколориметрическим методом.

§ 50. АНАЛИЗ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

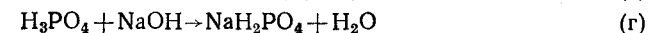
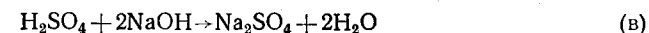
Определение фосфорной и серной кислот. При получении фосфорной кислоты экстракционным методом очень важным является определение в реагирующей массе содержания серной (избыток или недостаток ее) и фосфорной кислот. В реакционной массе могут одновременно присутствовать H_2SO_4 и H_3PO_4 (при избытке H_2SO_4):



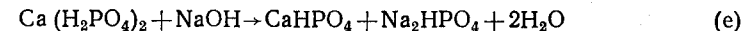
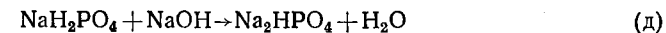
или H_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (при недостатке H_2SO_4):



При титровании щелочью в присутствии метилового желтого или метилового оранжевого оттитровываются оба иона водорода серной кислоты и один ион водорода фосфорной кислоты:

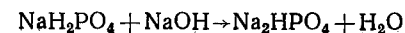


При титровании щелочью с фенолфталеином оттитровываются второй ион водорода фосфорной кислоты и один ион водорода монокальций-фосфата:



Если расход щелочи с метиловым оранжевым больше, чем при титровании с фенолфталеином, значит, имеется избыток серной кислоты, если меньше, то недостаток.

Положим, на титрование с метиловым оранжевым израсходовано v_1 мл 0,1 н. раствора едкого натра. При дальнейшем титровании с фенолфталеином израсходовано v_2 мл 0,1 н. раствора едкого натра, причем $v_1 > v_2$, следовательно, присутствует смесь серной и фосфорной кислот. Зная v_1 и v_2 , можно рассчитать количество граммов на литр серной и фосфорной кислот. Согласно приведенным выше уравнениям реакций, v_2 мл были затрачены на реакцию



Такое же количество миллилитров 0,1 н. раствора едкого натра было израсходовано на титрование H_3PO_4 по метиловому оранжевому, где оттитровывался тоже один ион водорода фосфорной кислоты.

Следовательно, на титрование фосфорной кислоты было израсходовано всего $2 v_2$ мл раствора NaOH , а на титрование серной ($v_1 - v_2$) мл. Содержание серной кислоты рассчитывают по формуле

$$x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,049N (v_1 - v_2) 1000}{v_3} \text{ [г/л]}, \quad (\text{VII}, 11)$$

где N — нормальность раствора едкого натра; v_3 — объем анализируемого раствора, мл; 0,049 — миллиграмм-эквивалент серной кислоты.

Содержание фосфорной кислоты вычисляют по формуле

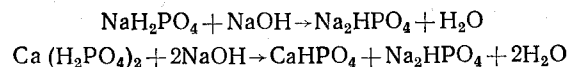
$$x_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,049N \cdot 2v_2 \cdot 1000}{v_3}.$$

Если $v_1 < v_2$, то в растворе присутствуют фосфорная кислота и монокальцийфосфат. Следовательно, по метиловому оранжевому титровалась только фосфорная кислота. Содержание фосфорной кислоты определяют по формуле

$$x_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,098Nv_1 \cdot 1000}{v_3} \text{ [г/л]}, \quad (\text{VII}, 12)$$

где 0,098 — миллиграмм-эквивалент фосфорной кислоты; N — нормальность раствора едкого натра; v_1 — количество раствора NaOH , израсходованное на титрование исследуемого раствора по метиловому оранжевому, мл; v_3 — объем анализируемого раствора, взятый для анализа, мл.

При титровании по фенолфталеину в точке эквивалентности находятся двузамещенный фосфат натрия и двузамещенный фосфат кальция. Следовательно, раствор едкого натра (v_2 миллилитров) затрачивается на реакции:



При этом на титрование одного иона водорода NaH_2PO_4 затрачивается v_1 мл раствора NaOH (это известно при титровании по метиловому оранжевому) и ($v_2 - v_1$) мл раствора NaOH на титрование двух ионов водорода монокальцийфосфата. Тогда содержание монокальцийфосфата в г/л можно вычислить по формуле

$$x_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = \frac{0,117N (v_2 - v_1) 1000}{v_3}, \quad (\text{VII}, 13)$$

где 0,117 — миллиграмм-эквивалент монокальцийфосфата; N — нормальность раствора едкого натра; v_2 — количество раствора NaOH , израсходованное на титрование исследуемого раствора по фенолфталеину, мл; v_1 — количество раствора NaOH , израсходованное на тит

рование исследуемого раствора по метиловому оранжевому, мл; v_3 — количество исследуемого раствора, взятое для анализа, мл.

Р е а к т и в ы:

- 1) едкий натр, 0,1 н. раствор;
- 2) метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор;
- 3) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я. Пипеткой 5 мл исследуемого раствора вливают в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят объем раствора водой до метки, перемешивают и отбирают пипеткой 25 мл полученного раствора в коническую колбу на 100—150 мл. Прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до желтого окрашивания, отмечают расход щелочи v_1 мл. Затем сюда же приливают 1—2 капли фенолфталеина и титруют тем же раствором NaOH (начиная от 0) до розового окрашивания раствора. Расход щелочи при этом титровании составляет v_2 мл.

Иногда, чтобы избежать влияния желтого окрашивания метилового оранжевого при титровании по фенолфталеину, поступают следующим образом. В две колбы емкостью 100—150 мл помещают пипеткой по 25 мл приготовленного для титрования раствора. Затем в одну колбу добавляют 2—3 капли метилового оранжевого и титруют, как указано выше. Объем щелочи, израсходованный на титрование, составляет v_1 . В другую колбу добавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют той же щелочью (начиная от 0) до появления розовой окраски раствора. Расход щелочи при этом титровании составляет v мл раствора. Расход щелочи на титрование только по фенолфталеину v_2 рассчитывают по формуле

$$v_2 = v - v_1.$$

Далее расчет содержания определяемых веществ ведут по формулам (VII, 11), (VII, 12), (VII, 13), принимая во внимание разбавление анализируемого раствора, так как в указанных формулах оно не учтено.

П р и м е р. Для анализа взято 5 мл раствора и разбавлено в мерной колбе на 200 мл. На титрование 25 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовано 16,1 мл 0,1 н. раствора NaOH ($K = 0,9560$). На титрование такого же количества испытуемого раствора (25 мл) по фенолфталеину израсходовано 25,2 мл той же щелочи. Рассчитать содержание определяемых компонентов (г/л).

Р е ш е н и е. Рассчитывают количество щелочи, израсходованное на титрование по уравнениям реакций (д) и (е), т. е. $v_2 = v - v_1$

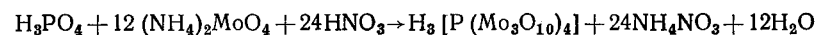
$$v_1 = 16,1 \text{ мл}; \quad v_2 = 25,2 - 16,1 = 9,1 \text{ мл}; \quad v_1 > v_2,$$

следовательно, смесь содержит серную и фосфорную кислоты:

$$x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,049 \cdot 0,1 (16,1 - 9,1) 0,9560 \cdot 200 \cdot 1000}{25 \cdot 5} = 26,2 \text{ г/л};$$

$$x_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,049 \cdot 0,1 \cdot 9,1 \cdot 2 \cdot 0,9560 \cdot 200 \cdot 1000}{25 \cdot 5} = 136,4 \text{ г/л}.$$

Фотоколориметрический метод определения фосфорной кислоты. Метод основан на измерении синей окраски раствора фосфорномолибденовой гетерополиокислоты. Фосфорная кислота с молибдатом аммония в кислой среде образует комплексное соединение, окрашивающее раствор в лимонно-желтый цвет (α -форма):



В присутствии восстановителей α -форма переходит в β -форму, которая окрашивает раствор в синий цвет:



β -Форма представляет собой устойчивое соединение, при помощи которого можно определять небольшие количества фосфора. Восстановители при этом должны быть не слишком сильными, чтобы не восстанавливать молибден, входящий в реактив $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, что может привести к завышенным результатам. Обычно для восстановления используют SnCl_2 , FeSO_4 , Na_2SO_3 , гидразин, аскорбиновую кислоту и др. Интенсивность синей окраски пропорциональна содержанию фосфора.

Р е а к т и в ы:

- 1) соляная кислота, ч. д. а., 20%-ный раствор;
 - 2) восстанавливающий раствор: 5 г кристаллического сульфита натрия помещают в стакан емкостью 500—600 мл, растворяют в 400 мл дистиллированной воды, добавляют 1 г метола (для фотографии) и после растворения — 150 г сухого бисульфита (или пиросульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) натрия. Растворяют и содержимое стакана переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят объем раствора водой до метки, перемешивают и фильтруют;
 - 3) молибдат аммония: 50 г молибдата аммония (х. ч.) помещают в стакан емкостью 700—800 мл и растворяют в 500 мл 10 н. раствора серной кислоты. Затем объем раствора доводят водой до 1 л, перемешивают и фильтруют;
 - 4) ацетат натрия: 600 г ацетата натрия (х. ч.) растворяют в 2 л дистиллированной воды, если надо раствор фильтруют;
 - 5) стандартный раствор фосфата калия: 1,388 г KH_2PO_4 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л, добавляют 10 мл серной кислоты (пл. 1,84), доводят объем раствора водой до метки и перемешивают (раствор 1); 1 мл раствора 1 содержит 1 мг H_3PO_4 .
- Пипеткой или бюреткой 100 мл раствора 1 помещают в мерную колбу емкостью 1 л и доводят объем раствора водой до метки, перемешивают (раствор 2); 1 мл раствора 2 содержит 0,1 мг H_3PO_4 .

Построение калибровочной кривой. В мерные колбы емкостью 100 мл при помощи бюретки отмеривают 5, 10, 15, 25, 30, 35, 40 и 45 мл стандартного раствора 2. Объем раствора в каждой колбе доводят водой до 50 мл, добавляют 5 мл восстанавливающего раствора, 10 мл раствора молибдата аммония и оставляют стоять 10 мин. Затем прибавляют 20 мл раствора ацетата натрия, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность полученных растворов измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете при толщине слоя 10 мм. По полученным данным строят калибровочную кривую (см. рис. 121), откладывая на ординате оптическую плотность D растворов, а на абсциссе — концентрацию

H_3PO_4 . Концентрацию H_3PO_4 , соответствующую оптической плотности, определяют по формуле

$$c = T_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot v,$$

где $T_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ — титр стандартного раствора 2, мг/мл; v — объем стандартного раствора, взятый для фотометрирования, мл. Калибровочную кривую проверяют ежедневно не менее чем по трем точкам (30; 35; 40 мл раствора 2).

Выполнение определения. Навеску около 1,5 г (с точностью до 0,0002 г) анализируемой кислоты помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, в которую предварительно налито 10—15 мл 20%-ного раствора соляной кислоты. Объем раствора в колбе доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют в чистую сухую коническую колбу емкостью 200—250 мл, отбрасывая первые порции фильтрата. Затем 1 мл фильтрата переносят микропипеткой в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до 50 мл, приливают 5 мл восстанавливающего раствора, 10 мл раствора молибдата аммония и оставляют стоять 10 мин. Затем прибавляют 20 мл раствора ацетата натрия, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. После этого проводят измерения оптической плотности раствора в фотоколориметре с зелеными светофильтрами в кювете при толщине слоя 10 мм. По калибровочной кривой находят содержание H_3PO_4 в миллиграммах. Процентное содержание фосфорной кислоты определяют по формуле

$$\% \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{c \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 14)$$

где c — количество H_3PO_4 , найденное по калибровочной кривой, мг; g — навеска, г.

§ 51. КОНТРОЛЬ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Ежегодно урожаи сельскохозяйственных растений выносят из почвы большие количества питательных веществ. Для обогащения почвы питательными веществами в нее вносят минеральные и органические удобрения, содержащие азот, фосфор, калий и другие элементы. Содержание азота, фосфора и калия является основным показателем качества удобрений. Удобрения должны отвечать следующим требованиям: быть рассыпчатыми, обладать способностью рассеиваться сеялками, не слеживаться, не быть очень гигроскопичными, быть хорошо растворимыми в воде. Фосфор вместе с урожаем выносится из почвы без естественного пополнения в отличие от азота, убыль которого частично восполняется из атмосферы. Поэтому внесение в почву фосфорных удобрений особенно важно.

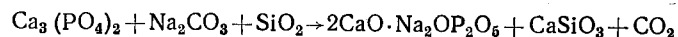
Фосфорные удобрения разделяются на усвояемые и неусвояемые. К усвояемым относят водорастворимые, лимонно- или цитраторастворимые удобрения, которые усваиваются растениями сразу при внесении их в почву. Такими являются удобрения

суперфосфат простой $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, получаемый взаимодействием фосфатов с серной кислотой. В зависимости от сорта суперфосфат содержит 14—20% P_2O_5 , не более 13% влаги и не более 5% свободной кислоты в пересчете на P_2O_5 ;

двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Получают его взаимодействием фосфоритов с фосфорной кислотой, он содержит 41—52% P_2O_5 ;

тамасиллак получают из отходов металлургического производства. Основная масса фосфора в нем содержится в виде $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$. Это лимоннорастворимое фосфорное удобрение, содержащее не менее 14% P_2O_5 ;

термофосфат получают сплавлением природного фосфата с содой, известью или щелочными алюмосиликатами:



Это также лимоннорастворимое фосфорное удобрение, содержащее 25—35% усвояемой P_2O_5 ;

преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают взаимодействием фосфорной кислоты с известняком. Это цитраторастворимое фосфорное удобрение, содержащее не менее 27% P_2O_5 .

К неусвояемым фосфорным удобрениям относят водонерастворимые удобрения, которые воспринимаются растениями только после перехода их в усвояемую форму под действием кислот почвы;

фосфоритная мука — размолотые природные фосфориты, главной составной частью которых является $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В зависимости от сорта в муке содержится от 19 до 30% P_2O_5 и не более 3% влаги;

апатиты являются сложной природной солью $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Обычно их используют для получения растворимых фосфорных удобрений. При этом их обогащают, получая апатитовый концентрат, содержащий не менее 39,5% P_2O_5 ;

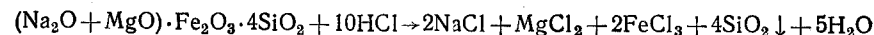
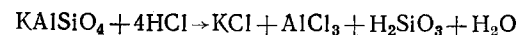
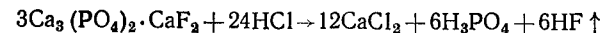
костяная мука, главной составной частью которой является $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaCO_3 . Получают ее размолотом предварительно обезжиренных и обесклеенных костей. Содержание P_2O_5 не менее 38%.

Апатитовые руды и фосфориты содержат минералы апатитовой группы. Комплексные соединения типа апатита имеют формулу $3\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, где М — Ca^{2+} , который изоморфно может быть замещен стронцием, натрием, редкоземельными и другими элементами; X — фтор, хлор, группа OH^- . Апатитовые руды, кроме апатита, содержат минералы: нефелин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ или $\text{KAlSiO}_4 \cdot n\text{SiO}_2$, титаномagnetит $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeTiO}_3 \cdot \text{TiO}_2$, эльминит FeTiO_3 , полевые шпаты и др.

В состав фосфоритных руд входят минералы-примеси, глауконит различного состава: $(\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{K}_2\text{O} + \text{CaO}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{K}_2\text{O} + \text{MgO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, каолин $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пирит FeS_2 и др.

При взаимодействии природных апатитов и фосфоритов с минеральными кислотами (HCl , HNO_3) в раствор переходят хлориды и нитраты кальция, железа, алюминия, магния и других катионов, а также

фосфорная и фтористоводородная кислоты. Реакции протекают по уравнениям:



§ 52. АНАЛИЗ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ И АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В апатитовых концентратах определяют содержание влаги, фосфора, окиси кальция, полуторных окислов, окиси железа (III) и фтора; в фосфоритах, кроме того, определяют содержание нерастворимого остатка, CO_2 и MgO . В обоих видах сырья определяют тонину помола. Основной характеристикой фосфорных удобрений является содержание в них фосфора в пересчете на P_2O_5 . Определение фосфора выполняют весовым, ионитным или колориметрическим методами.

Определение влаги. Содержание гигроскопической влаги определяют по потере массы продукта после сушки его в определенных условиях. Для этого, исходя из приблизительного содержания влаги, рассчитывают навеску анализируемого вещества. Навеску рассчитывают так, чтобы потеря массы после высушивания была в пределах 0,1—0,5 г.

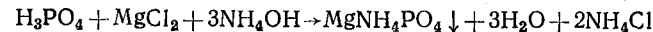
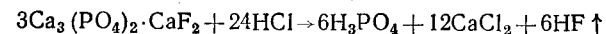
Выполнение определения. Рассчитанную навеску апатитового концентрата или фосфорита, взвешенную с точностью 0,0002 г, помещают в бюкс и сушат в сушильном шкафу при температуре 100—110° до постоянной массы. Бюкс охлаждают в эксикаторе над хлоридом кальция или силикагелем и взвешивают.

Процентное содержание влаги $x_{\text{H}_2\text{O}}$ вычисляют по формуле

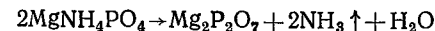
$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(g_1 - g_2) 100}{g_1}, \quad (\text{VII}, 15)$$

где g_2 — масса пробы после высушивания, г; g_1 — навеска, г.

Весовой метод определения P_2O_5 . Ион PO_4^{3-} после разложения природного фосфорита осаждают магnezальной смесью в аммиачной среде в виде MgNH_4PO_4 :

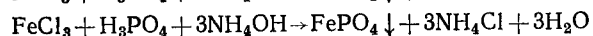
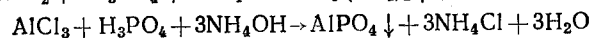
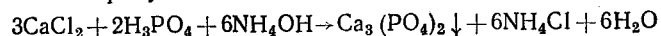


При прокаливании MgNH_4PO_4 образуется пирофосфат магния, по массе которого и вычисляют содержание фосфора:

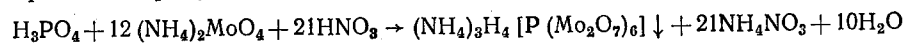


Прямое однократное осаждение этим методом применяют только в тех случаях, когда содержание примесей в фосфорите незначительно. Природные фосфориты имеют обычно большое количество примесей. Некоторые из них непосредственно или сопряженно осаждаются магnezальной смесью. Другие, как кальций, алюминий, железо, взаимо-

действуют с образовавшимися ионами PO_4^{3-} , выпадают в осадок и тем самым искажают результаты анализа:

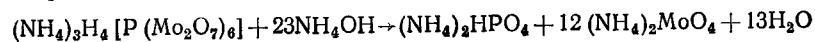


Поэтому обычно применяют метод двойного осаждения. В качестве первого осадителя применяют молибдат аммония в азотнокислой среде, при этом образуется фосформолибдат аммония — осадок желтого цвета:



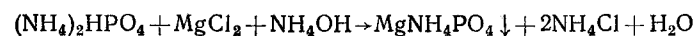
Фосформолибдат аммония — соединение весьма стойкое, не изменяется со временем и образуется только в кислой среде, относится к комплексным соединениям типа — гетерополикислот: $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4 \cdot [\text{PO}_6(\text{MoO}_3)_{12}]$.

При осаждении фосформолибдата аммония необходимо брать десятикратный избыток осадителя, так как при недостатке его получается белый осадок иного состава. Ионы Cl^- и F^- образуют растворимые более прочные комплексные соединения и поэтому мешают осаждению. Удалить их можно двухкратным кипячением с азотной кислотой раствора, полученного после растворения фосфоритов или апатитов в соляной кислоте. Ионы SiO_3^{2-} , AsO_4^{3-} осаждаются вместе с фосформолибдатом аммония. Раствор упаривают досуха, обрабатывают HNO_3 и выпавшую кремниевую кислоту отфильтровывают. Следует избегать слишком большого избытка HNO_3 , так как это увеличивает растворимость осадка. Для уменьшения растворимости осадка и ускорения осаждения добавляют NH_4NO_3 (действие одноименного иона). Однако увеличение содержания NH_4NO_3 больше 15% повышает растворимость осадка. При повышении температуры осаждение $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ ускоряется. Но при температуре выше 50° происходит разложение фосформолибдата аммония, и может выпасть белый осадок MoO_3 . Осадок нельзя промывать водой, так как под действием воды образуется коллоидный раствор, который проходит через фильтр. Осадок промывают промывной жидкостью, содержащей NH_4NO_3 (одноименный ион NH_4^+) и HNO_3 , для предупреждения пептизации. Полученный осадок фосформолибдата аммония, отфильтрованный и промытый, растворяют в аммиаке:

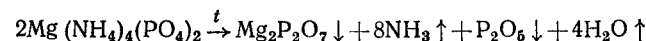


При этом примеси, захваченные осадком, перейдут в раствор, но их концентрация будет очень мала, так что при последующем осаждении они не будут загрязнять осадка. Примеси, осажденные молибдатом аммония и не растворимые в аммиаке, останутся на фильтре. На фильтре останутся также AlPO_4 , FePO_4 . Вследствие чего произойдет частичная потеря фосфора. Чтобы этого не случилось, растворение ведут в аммиаке с добавлением цитрата аммония. Последний растворяет FePO_4 и AlPO_4 , связывая железо и алюминий в комплексные соединения.

Из полученного таким образом раствора осаждают MgNH_4PO_4 действием магниезиальной смеси:

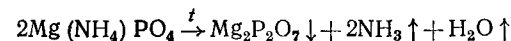


Осаждение ведут в присутствии NH_4Cl , так как увеличение концентрации NH_4^+ подавляет диссоциацию NH_4OH и уменьшает концентрацию OH^- , что препятствует образованию $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Однако большого избытка NH_4^+ следует избегать, так как может образоваться соль состава $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$. При прокаливании эта соль будет разлагаться и в осадке кроме $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ будет также P_2O_5 :



Чтобы осадок MgNH_4PO_4 был более чистым, его растворяют в соляной кислоте и вновь осаждают магниезиальной смесью. При этом соосаждение будет в ничтожной степени вследствие очень малого количества примесей в растворе.

Полученный осадок количественно переносят на фильтр, промывают дистиллированной водой, содержащей NH_4OH (действие одноименного иона), высушивают и прокаливают



По массе $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ находят содержание P_2O_5 в анализируемом образце.

Р е а к т и в ы:

- 1) молибдат аммония: 90 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 100 мл 12,5%-ного раствора аммиака, прибавляют 240 г нитрата аммония и разбавляют водой до 1 л, перемешивают, дают стоять 3—4 дня и фильтруют. При применении этого реактива его смешивают с равным объемом 2,5 н. раствором азотной кислоты;
- 2) магниезиальная смесь: 55 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 70 г NH_4Cl растворяют в дистиллированной воде и объем доводят до 1 л.
- 3) царская водка: смесь концентрированных HNO_3 и HCl 1 : 3;
- 4) аммиак водный, 25, 12,5, 12 и 2,5%-ные растворы;
- 5) промывная жидкость 1: в 95 г 1%-ного раствора HNO_3 растворяют 5 г нитрата аммония NH_4NO_3 ;
- 6) ферроцианид калия, 1%-ный раствор;
- 7) цитрат аммония: смешивают равные объемы 12%-ного раствора аммиака и 50%-ного раствора лимонной кислоты;
- 8) соляная кислота пл. 1,19, разбавленная 1 : 1 и 1 : 10;
- 9) промывная жидкость 2: смешивают 100 г насыщенного раствора нитрата аммония и 2,5 мл концентрированного раствора аммиака;
- 10) метиловый красный, индикатор, 0,2%-ный спиртовой раствор;
- 11) фенолфталеин, индикатор, 1%-ный спиртовой раствор.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я. В стакан емкостью 300 мл помещают 1,5—2 г анализируемого продукта (фосфорита или апатита), взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавляют 50 мл царской водки и растворяют при медленном кипячении в течение 1 ч. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой, не вынимая ее из стакана. Если объем раствора в стакане будет уменьшаться, при кипячении осторожно добавляют горячую воду до первоначального объема. Затем раствор с осадком количественно переносят в мерную

колбу емкостью 250 мл, охлаждают, разбавляют объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр в чистую сухую колбу, отбрасывая первую порцию фильтрата. Фильтрат используют для определения весовым методом P_2O_5 , кальция и магния. Затем 50 мл полученного фильтрата пипеткой или бюреткой помещают в стакан емкостью 250—300 мл, нейтрализуют 12,5%-ным раствором аммиака по фенолфталеину, нагревают до 45—50° и приливают тонкой струей при помешивании 40 мл раствора молибдата аммония. Раствору с осадком дают постоять 30 мин при температуре 40—50°. Проверяют полноту осаждения и фильтруют через плотный фильтр, промывая осадок промывной жидкостью 1 методом декантации до удаления молибдат-иона (проба с $K_4[Fe(CN)_6]$, который с молибдат-ионом дает бурое окрашивание).

Промытый осадок растворяют. Для этого стакан с оставшимся осадком ставят под воронку с фильтром, на котором находится осадок фосформолибдата аммония. Из бюретки или пипетки приливают по верхнему краю фильтра 12,5%-ный раствор аммиака, подогретый до 30—40°, орошая весь фильтр. На фильтре не должно оставаться крупинок желтого осадка. Содержимое стакана перемешивают, прибавляют аммиак до полного растворения осадка в стакане. Осадок на фильтре обрабатывают 5 мл цитрата аммония. Раствор, собравшийся в стакане при растворении осадка, должен занимать объем 100—150 мл. Если раствора больше, его упаривают. Затем нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1) по метиловому красному, нагревают до 40°, приливают 10 мл магнизальной смеси, нагревают почти до кипения и медленно нейтрализуют 2,5%-ным раствором аммиака, охлаждают и приливают 10 мл концентрированного раствора аммиака на каждые 100 мл раствора, оставляют стоять не менее 4 ч.

Раствор фильтруют через плотный фильтр, осадок промывают 2,5%-ным раствором аммиака, количественно перенося его на фильтр. Промывание ведут до удаления Cl^- в промывных водах. После этого промывают промывной жидкостью 2. Фильтр с осадком переносят в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, высушивают, озоляют при 700—800° до полного сгорания фильтра и прокаливают в муфеле при 1000—1050°. После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Процентное содержание P_2O_5 $x_{P_2O_5}$ вычисляют по формуле

$$x_{P_2O_5} = \frac{g_2 \cdot 0,6377 \cdot 250 \cdot 100}{50 \cdot g_1}, \quad (VII, 16)$$

где g_2 — масса осадка пирофосфата магния, г; 0,6377 — коэффициент пересчета массы $Mg_2P_2O_7$ на массу P_2O_5 ; g_1 — навеска, г.

Фотоколориметрический метод определения пятиокиси фосфора. Метод основан на взаимодействии ионов фосфорной кислоты и молибдата аммония в присутствии восстановителей с образованием фосформолибденовой гетерополиокислоты (β -формы), окрашивающей раствор в синий цвет. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию фосфорной кислоты в растворе. Для определения P_2O_5

фотоколориметрическим методом необходимо брать такую навеску, чтобы при растворении ее в мерной колбе емкостью 250 мл концентрация P_2O_5 составляла около 1,5 мг/мл. Вычисление навески g производят по формуле:

$$[g = \frac{250 \cdot 1,5 \cdot 100}{a \cdot 1000}, \quad (VII, 17)$$

где 1,5 — приблизительное содержание P_2O_5 в растворе, мг/мл; a — приблизительное содержание P_2O_5 в исследуемом образце, %.

Реактивы:

- 1) соляная кислота, ч. д. а., 20%-ный раствор;
- 2) серная кислота, ч. д. а., пл. 1,84 и 10 н. раствор;
- 3) восстанавливающий раствор: 5 г кристаллического сульфита натрия растворяют в 400 мл воды, добавляют 1 г метола, 150 г сухого бисульфита или пиро-сульфита натрия, растворяют, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют;
- 4) молибдат аммония: 50 г молибдата аммония растворяют в 500 мл 10 н. раствора серной кислоты, объем доводят водой до 1 л и фильтруют;
- 5) ацетат натрия; 23%-ный раствор;
- 6) стандартный раствор фосфата калия: 1,917 г KH_2PO_4 (х. ч.) растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л, прибавляют 10 мл серной кислоты (пл. 1,84), доводят объем раствора водой до метки и перемешивают (раствор 1); 1 мл раствора 1 содержит 1 мг P_2O_5 . Затем 50 мл раствора 1 переносят пипеткой или бюреткой в мерную колбу емкостью 1 л, разбавляют водой до метки и перемешивают (раствор 2); 1 мл раствора 2 содержит 0,05 мг P_2O_5 .

Построение калибровочной кривой. В мерные колбы емкостью 100 мл отмеривают бюреткой 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 и 45 мл стандартного раствора 2, объемы доводят водой до 50 мл, добавляют 5 мл восстанавливающего раствора, 10 мл молибдата аммония и через 10 мин добавляют 20 мл раствора ацетата натрия, доводят объем растворов до метки и перемешивают. Оптическую плотность полученных растворов измеряют на фотоколориметре с зеленым свето-фильтром в кювете толщиной слоя 10 мм. По полученным данным строят калибровочную кривую (см. рис. 114), откладывая на оси ординат оптическую плотность D , а на оси абсцисс концентрацию c . Концентрацию P_2O_5 , соответствующую оптической плотности, вычисляют по формуле

$$c = Tv,$$

где T — титр раствора 2 по P_2O_5 , мг/мл; v — объем стандартного раствора 2, взятого для фотометрирования, мл.

Выполнение определения. Навеску фосфорита около 2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, переносят в стакан или коническую колбу емкостью 250—300 мл, смачивают несколькими миллилитрами дистиллированной воды и добавляют 50 мл 20%-ного раствора HCl . Стакан или колбу накрывают часовым стеклом и нагревают сначала медленно, а затем доводят до кипения и медленно кипятят 30 мин, перемешивая стеклянной палочкой. После кипячения раствор разбавляют водой и переносят вместе с осадком в мерную колбу емкостью 250 мл, тщательно обмывая стенки стакана дистиллированной

водой и сливая все в мерную колбу. Раствор охлаждают, доводят объем водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Затем 1 мл полученного фильтрата переносят пипеткой в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 50 мл дистиллированной воды, 5 мл восстанавливающего раствора, 10 мл раствора молибдата аммония и оставляют стоять 10 мин. Затем прибавляют 20 мл раствора ацетата натрия, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. После этого в фотоколориметре измеряют оптическую плотность растворов. По калибровочной кривой находят концентрацию P_2O_5 .

Процентное содержание P_2O_5 $x_{P_2O_5}$ вычисляют по формуле

$$x_{P_2O_5} = \frac{c \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot g}, \quad (VII, 18)$$

где c — количество P_2O_5 , найденное по калибровочной кривой; мг; g — навеска фосфорита, г.

Определение фтора. При взаимодействии апатита или фосфорита с разбавленным раствором серной кислоты наряду с фосфорной кислотой выделяется плавиковая, которая с кварцевым песком образует кремнефтористоводородную кислоту:

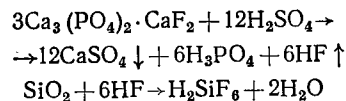
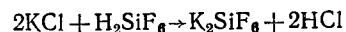
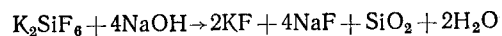


Рис. 125. Схема прибора для определения фтора

При кипячении такой смеси отгоняются HF , SiF_4 и пары воды, которые после конденсации в холодильнике (рис. 125) попадают в приемник с кристаллическим хлоридом калия, при этом в приемнике протекает реакция



В полученном растворе кремнефторида калия фтор определяют титрованием $NaOH$ в две стадии. В первой дистиллят нейтрализуют раствором едкого натра до pH 3,4, применяя смешанный индикатор, а затем добавляют фенолфталеин и титруют дальше раствором $NaOH$ до pH 8,8. При этом протекает реакция непосредственно между K_2SiF_6 и $NaOH$:



По количеству щелочи, израсходованному на титрование по фенолфталеину, определяют количество фтора.

Реактивы:

- 1) кварцевый песок: кварцевый песок кипятят 15—20 мин в соляной кислоте (пл. 1,19), промывают горячей водой, сушат и прокалывают в муфельной печи при 700—800° в течение 1 ч;
- 2) серная кислота, х. ч., разбавленная (1 : 2);
- 3) едкий натр, 1 н. и 0,1 н. растворы;
- 4) хлорид калия, ч. д. а.;
- 5) дистиллированная вода, свободная от CO_2 ;
- 6) смешанный индикатор: смешивают 1 объем 0,1%-ного спиртового раствора метилового желтого с 1 объемом 0,1%-ного спиртового раствора метиленовой сини, фильтруют и сохраняют в темной склянке;
- 7) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Выполнение определения. Навеску 1,5—1,8 г апатита или фосфорита, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу 4 (см. рис. 125) емкостью 150—175 мм из термостойкого стекла или кварца с невысоким горлом и карманом 6 для термометра. В нее же всыпают 0,5—1,0 г кварцевого песка и для равномерного кипения несколько кусочков кварцевого стекла. В колбу наливают 35—40 мл разбавленной серной кислоты (1 : 2), быстро закрывают резиновой пробкой, в которую вставлена соединительная трубка 3 из термостойкого стекла или кварца, соединяющая колбу 4 через резиновую пробку с холодильником 2. Содержимое колбы медленно кипятят на песчаной бане или электрической плитке, собирая дистиллят в приемник 1 (коническая колба емкостью 250—300 мл), в который предварительно помещено 2,5—3 г хлорида калия. Нагревание продолжают 1,5—2 ч. Конец отгонки устанавливают по остыванию соединительной трубки 3 и по температуре на термометре 5, помещенном в карман 6 перегонной колбы 4, которая к этому времени должна достичь 250—280°. В указанных условиях фтор отгоняется полностью, если анализируемый образец не содержит борной кислоты и коллоидной кремниевой кислоты. По окончании дистилляции прибор охлаждают, холодильник и соединительную трубку 3 промывают 20—30 мл воды, не содержащей CO_2 , собирая воду в приемник 1.

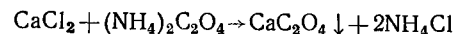
К полученному раствору в приемнике 1 добавляют 2—3 капли смешанного индикатора и нейтрализуют сначала 1 н. раствором $NaOH$, а под конец 0,1 н. раствором $NaOH$ до перехода окраски индикатора из розово-фиолетовой в бесцветную. Количество щелочи, израсходованное на титрование, не учитывают, но закончить нейтрализацию необходимо точно, так как в противном случае будет большая погрешность в определении. Затем раствор нагревают до кипения, прибавляют 9—10 капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором $NaOH$ до слабо-розовой окраски. Раствор вновь нагревают почти до кипения и в случае исчезновения окраски добавляют несколько капель едкого натра до устойчивой розовой окраски. Отмечают объем 0,1 н. раствора $NaOH$, израсходованный на титрование по фенолфталеину.

Процентное содержание фтора x_F вычисляют по формуле

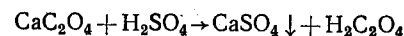
$$x_F = \frac{v \cdot 0,00285 \cdot 100}{g}, \quad (VII, 19)$$

где v — объем точно 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование по фенолфталеину, *мл*; g — навеска, *г*; 0,00285 — количество фтора, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора, *г*.

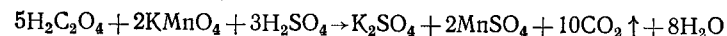
Определение кальция. Кальций осаждают в виде оксалата из уксуснокислого раствора:



Осадок растворяют в серной кислоте:



Выделившуюся щавелевую кислоту титруют перманганатом калия:



Осаждение кальция ведут при строго определенном значении pH 4,0 в присутствии индикатора метилового оранжевого или бромкрезолового зеленого, так как при указанном pH полуторные окислы образуют растворимые комплексные соединения со щавелевой кислотой и не мешают определению.

Реактивы:

- 1) царская водка;
- 2) хлорид аммония, 10%-ный раствор;
- 3) оксалат аммония, 4%-ный раствор;
- 4) бромкрезоловый зеленый, 0,04%-ный водный раствор;
- 5) метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор;
- 6) перманганат калия, 0,1 н. раствор;
- 7) аммиак, 10%-ный водный раствор;
- 8) серная кислота, 1 и 10%-ные растворы.

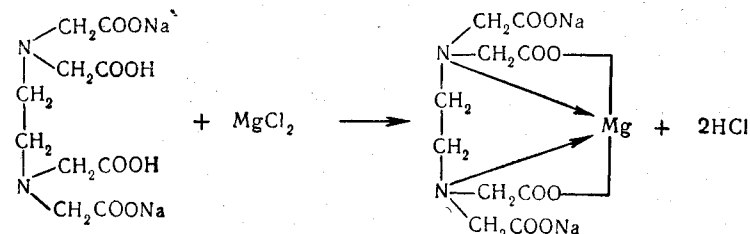
Выполнение определения. Навеску 1,5—2 *г* фосфорита или апатита взвешивают и растворяют (см. стр. 411). Пипеткой 20 *мл* полученного фильтрата помещают в стакан емкостью 400 *мл* и разбавляют водой до 50 *мл*. Прибавляют 20 *мл* оксалата аммония, 10 *мл* 10%-ного раствора уксусной кислоты и 10 капель индикатора бромкрезолового зеленого или 5—6 капель метилового оранжевого. Раствор разбавляют водой до 200—250 *мл*, нагревают до кипения и приливают по каплям 10%-ный раствор аммиака до перехода окраски из желтой в зеленую (бромкрезоловый зеленый) или розовой в желтую (метиловый оранжевый). Раствор кипятят 5 *мин* и оставляют на 30—40 *мин* в теплом месте. Полученный осадок отфильтровывают через плотный беззольный фильтр (синяя лента), промывают несколько раз горячей водой, содержащей несколько миллилитров 4%-ного раствора оксалата аммония, а затем чистой горячей водой до исчезновения реакции на щавелевую кислоту (проба с CaCl_2). Воронку с осадком ставят над стаканом, в котором велось осаждение, и фильтр осторожно прокалывают оттянутой стеклянной палочкой. Осадок с фильтра тщательно смывают горячей водой в стакан, затем 25 *мл* горячего 1%-ного раствора серной кислоты и снова водой. К раствору добавляют 10 *мл* 10%-ного раствора серной кислоты, нагревают почти до кипения и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до не исчезающей в течение не-

скольких секунд розовой окраски. Процентное содержание CaO x_{CaO} вычисляют по формуле

$$x_{\text{CaO}} = \frac{v \cdot 0,00280 \cdot 250 \cdot 100}{20 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 20)$$

где v — объем точно 0,1 н. раствора перманганата калия, израсходованный на титрование, *мл*; 0,00280 — количество CaO , соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора перманганата калия, *г*; g — навеска анализируемого образца, *г*.

Определение магния. Сначала определяют общее содержание кальция и магния титрованием их раствором трилона Б:



Аналогично идет реакция с ионами кальция. По количеству израсходованного на титрование раствора трилона Б определяют общее содержание кальция и магния в пересчете на CaO (в процентах). Из полученной величины вычитают количество окиси кальция, найденное титрованием его перманганатом калия (см. формулу VII, 20). Полученный результат пересчитывают на процентное содержание окиси магния при помощи коэффициента пересчета K , который находят следующим образом:

$$K = \frac{\text{моль MgO}}{\text{моль CaO}} = \frac{40,311}{56,079} = 0,7188.$$

Определению мешают железо и алюминий, которые осаждают раствором аммиака в виде гидроокисей.

Реактивы:

- 1) буферная смесь: 67 *г* NH_4Cl , х. ч., растворяют в 200 *мл* воды, к раствору добавляют 570 *мл* 25%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора водой до 1 *л*;
- 2) кислотный хром темно-синий: 0,1 *г* индикатора растворяют в 2 *мл* буферного раствора и доводят объем раствора водой до 20 *мл* или 0,1 *г* индикатора растирают в ступке с 10 *г* сухого NaCl ;
- 3) трилон Б; 0,1 н. раствор: 18,62 *г* реактива растворяют в 1 *л* дистиллированной воды. Если раствор мутный, его фильтруют. Титр раствора устанавливают по сульфату магния. Для установления титра 0,1 н. раствора трилона Б в коническую колбу емкостью 250 *мл* помещают 20—25 *мл* раствора трилона Б, прибавляют 60—70 *мл* воды, 5 *мл* буферного раствора, 6—7 капель раствора или 0,1 *г* сухого индикатора хрома темно-синего и медленно титруют при постоянном перемешивании раствором сульфата магния до перехода окраски раствора из синей в малиновую.

Поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору трилона Б вычисляют по формуле

$$K = \frac{v N_{\text{MgSO}_4}}{0,1 \cdot v_1},$$

где v — объем раствора сульфата магния, израсходованный на титрование раствора трилона Б, мл; v_1 — объем раствора трилона Б, взятый для титрования мл; N_{MgSO_4} — нормальность раствора сульфата магния;

- 4) соляная кислота, 20%-ный раствор;
- 5) метиловый красный, 0,1%-ный раствор в 60%-ном спирте;
- 6) аммиак водный, 10 и 2,5%-ные растворы;
- 7) уксусная кислота, ледяная;
- 8) дистиллированная вода. Для приготовления всех реактивов и проведения анализа применяется только дистиллированная вода, которую испытывают на пригодность: если при приливании к 100 мл воды 5 мл буферного раствора, 6—8 капель раствора индикатора хрома темно-синего и 2—4 капли 0,1 н. раствора трилона Б появится синее окрашивание, то вода пригодна для анализа. В противном случае в результаты анализа следует вводить поправку на воду.

Выполнение определения. Навеску 1,5—2 г фосфорита или апатита растворяют (см. стр. 415) и 50 мл полученного фильтрата помещают пипеткой или бюреткой в стакан емкостью 500 мл. Раствор нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака, приливая его по каплям до появления слабой мути, прибавляют 1—2 капли индикатора метилового красного и продолжают нейтрализацию, прибавляя осторожно, по каплям, 2,5%-ный раствор аммиака до пожелтения раствора. Выпавшему осадку дают отстояться 5—7 мин. Приливают 1,5—2 мл ледяной уксусной кислоты и содержимое стакана переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, тщательно смывая стенки стакана водой. Объем раствора в колбе доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют, собирая фильтрат в чистую сухую колбу емкостью 250 мл. Первую порцию фильтрата отбрасывают.

В коническую колбу емкостью 200 мл переносят пипеткой 10 мл фильтрата, прибавляют 10 мл буферного раствора, 6—7 капель раствора или 0,1 г сухого индикатора хрома темно-синего. Объем раствора доводят до 100 мл дистиллированной водой и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода малиновой окраски раствора в неизменяющуюся синюю. Во время титрования раствор приобретает фиолетовый оттенок, в этот момент добавляют еще 2—3 капли индикатора. Титрование следует проводить медленно, добавляя раствор трилона Б по каплям и энергично встряхивая колбу.

Общее содержание кальция и магния x в пересчете на CaO в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{v \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100}{50 \cdot 10 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 21)$$

где v — объем 0,1 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору трилона Б; g — навеска, г; 0,0028 — количество CaO, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора трилона Б, г.

Процентное содержание окиси магния x_{MgO} вычисляют по формуле

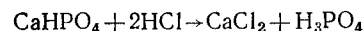
$$x_{\text{MgO}} = (x - x_{\text{CaO}}) 0,7188,$$

где x — суммарное содержание кальция и магния в пересчете на CaO, %; 0,7188 — коэффициент пересчета; x_{CaO} — содержание кальция, полученное из отдельной навески [см. формулу (VII, 20)], %.

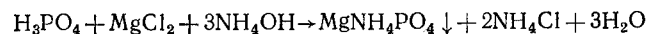
§ 53. АНАЛИЗ СУПЕРФОСФАТОВ

Простой суперфосфат образуется при разложении природного фосфата серной кислотой. Обогащенный суперфосфат получают разложением природного фосфата смесью серной и фосфорной кислот, а двойной суперфосфат — разложением природного фосфата фосфорной кислотой. Эти удобрения отличаются друг от друга концентрацией полезных форм P_2O_5 . Для оценки качества в суперфосфатах определяют обычно общее содержание P_2O_5 , содержание усвояемой и водорастворимой P_2O_5 , свободной H_3PO_4 , фтора, окиси кальция, влаги, тонины помола. Определение P_2O_5 в суперфосфатах осуществляют различными методами.

Весовой метод. Определение содержания P_2O_5 в суперфосфатах весовым методом основано на переводе фосфора, входящего в состав суперфосфата, в раствор действием соляной кислоты:



Ионы PO_4^{3-} осаждают магниезиальной смесью по уравнению



Осадок MgNH_4PO_4 прокаливают до постоянной массы и взвешивают. Весовой формой является пирофосфат магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Р е а к т и в ы:

- 1) соляная кислота ч. д. а., 20%-ный раствор;
- 2) цитрат аммония, 50%-ный раствор: 500 г лимонной кислоты (х. ч.) растворяют в 600 мл 25%-ного раствора аммиака. Раствор должен быть нейтральным по метиловому красному, в противном случае его нейтрализуют прибавлением лимонной кислоты или аммиака. Раствор разбавляют водой до 1 л, перемешивают и фильтруют;
- 3) магниезиальная смесь, щелочная: 70 г NH_4Cl (х. ч.) и 55 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) растворяют в 200—250 мл воды, добавляют 250 мл 10%-ного раствора аммиака, разбавляют водой до 1 л, перемешивают и оставляют на сутки, после чего фильтруют;
- 4) аммиак, 25, 10 и 2,5%-ные водные растворы.

Выполнение определения. Около 2,5 г суперфосфата, взятого с точностью до 0,0002 г, переносят в стакан емкостью 250—300 мл, смачивают 5—10 мл дистиллированной воды и вливают 50 мл 20%-ной соляной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают раствор сначала медленно, а затем доводят до кипения и медленно кипятят 30 мин. После кипячения раствор разбавляют водой и переносят вместе с осадком в мерную колбу на 250 мл, тщательно

смывая стенки стакана водой. Охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора водой до метки. Раствор перемешивают и фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

В стакан емкостью 200—250 мл вносят пипеткой 25 мл (для двойного суперфосфата и 50 мл для простого и обогащенного суперфосфата) фильтрата, прибавляют 10—15 мл раствора цитрата аммония и нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину. Затем медленно, при непрерывном перемешивании палочкой приливают 30—35 мл магниевой смеси, 20 мл 25%-ного раствора аммиака. В течение 30 мин продолжают перемешивать, затем оставляют на 30—40 мин (можно оставить на 4—16 ч) и фильтруют через плотный беззольный фильтр (синяя лента) диаметром 9—11 см.

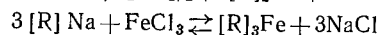
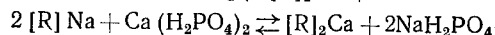
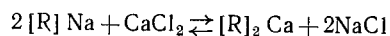
Осадок количественно переносят на фильтр, наливая каждый раз в стакан 8—10 мл 2,5%-ного раствора аммиака и тщательно оттирая со стенок и дна стакана приставшие кристаллы. Осадок на фильтре промывают 3—4 раза 2,5%-ным раствором аммиака. Фильтр с осадком переносят в прокаленный и взвешенный тигель, высушивают, озолотят и прокаливают в муфеле при 1000—1050° до постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Процентное содержание P_2O_5 , $x_{P_2O_5}$, вычисляют по формуле

$$x_{P_2O_5} = \frac{g_2 \cdot 0,6377 \cdot 250 \cdot 100}{vg_1}, \quad (VII, 22)$$

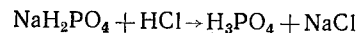
где g_2 — масса осадка пирофосфата магния, г; g — навеска суперфосфата, г; v — объем фильтрата суперфосфата, взятый для анализа, мл; 0,6377 — коэффициент пересчета массы $Mg_2P_2O_7$ на массу P_2O_5 .

Хроматографический метод. При определении P_2O_5 хроматографическим методом раствор, полученный разложением навески анализируемого вещества соляной кислотой, пропускают через натриевый катионит (КУ-2). При этом происходит адсорбция ионов кальция, железа и выделение фосфорной кислоты:

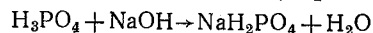
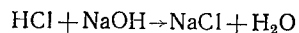


где R — отрицательно заряженные группы катионита.

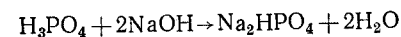
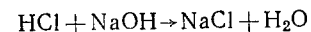
Так как разложение пробы происходило соляной кислотой и через катионит пропускали кислый раствор, то после катионирования раствор содержит некоторое количество соляной кислоты и фосфорную кислоту:



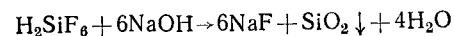
Количество фосфорной кислоты определяют ацидиметрическим титрованием двух одинаковых объемов анализируемого раствора. Один объем раствора титруют до pH 4,6, оттитровывая при этом соляную кислоту и один ион водорода фосфорной кислоты:



Другой такой же объем раствора титруют до pH 9, оттитровывая при этом соляную кислоту и два иона водорода фосфорной кислоты:



По разности между вторым и первым титрованием находят количество фосфорной кислоты. Определению мешает кремнефтористоводородная кислота, которая титруется вместе с фосфорной кислотой:



Для получения правильных результатов фтор удаляют упариванием раствора до его катионирования.

Реактивы:

1) фосфат натрия, двузамещенный, 0,2 М раствор: 7,16 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (х. ч.) растворяют в мерной колбе на 100 мл;

2) лимонная кислота, 0,1 М раствор: 2,10 г кислоты (х. ч.) растворяют в мерной колбе на 100 мл;

3) α-динитрофенол, водный раствор, насыщенный на холоду;

4) тимол;

5) бромкрезоловый зеленый: 0,2 г растворяют в смеси 6 мл 0,1 н. раствора NaOH и 5 мл спирта. Раствор разбавляют водой до 100 мл;

6) буферная смесь с pH 4,6 (свидетель): в коническую колбу емкостью 250 мл наливают из бюретки 9,35 мл 0,2 М раствора двузамещенного фосфата натрия, 10,65 мл 0,1 М раствора лимонной кислоты, 105 мл дистиллированной воды и 0,5 мл индикатора бромкрезолового зеленого. Чтобы в буферной среде не развивались бактерии, ее стерилизуют, нагревая при 60—70° и добавляя 0,01 г тимола. Раствор перемешивают, закрывают плотно резиновой пробой и хранят в темном месте;

7) смешанный индикатор: 0,6 г фенолфталеина и 0,1 г метилового красного растворяют в 100 мл спирта;

8) соляная кислота, 10, 20%-ные и 1 н. растворы;

9) едкий натр, 20%-ный и 0,1 н. растворы;

10) хлорид натрия, 5%-ный раствор;

11) Na-катионит: 40 г катионита КУ-2 помещают в стакан емкостью 250 мл и промывают водопроводной водой от механических примесей декантацией. Содержимое стакана переносят в колонку (рис. 126) и пропускают через катионит со скоростью 8—10 мл/мин 10%-ный раствор соляной кислоты, нагретой до 50—60°. Соляную кислоту пропускают до удаления ионов железа (проба с роданидом аммония). Катионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, после чего через колонку, содержащую H-катионит, пропускают 250 мл 5%-ного раствора хлорида натрия со скоростью 8—10 мл/мин. Полученный катионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Выполнение определения. Навеску 2—2,5 г анализируемого вещества (апатита, фосфорита или двойного суперфосфата),

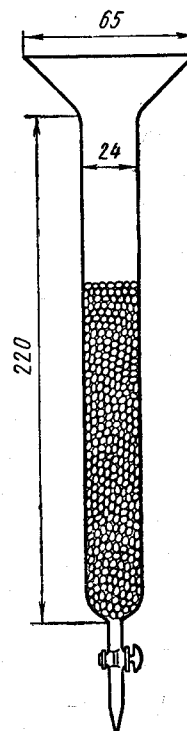


Рис. 126. Схема колонки с катионитом для определения фосфора

взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 250—300 мл (на стакан наносят метку, показывающую объем 10 мл), смачивают несколькими миллилитрами воды и приливают 70 мл 20%-ного раствора соляной кислоты. Раствор упаривают на слабом огне до 10—12 мл, после охлаждения добавляют 10 мл 20%-ного раствора HCl и 50 мл воды, доводят до кипения и кипятят 3—5 мин. Содержимое стакана охлаждают, переносят количественно в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют объем раствора водой до метки, перемешивают и фильтруют в чистый сухой стакан.

Пипеткой 200 мл полученного фильтрата переносят в стакан емкостью 400—500 мл, приливают 100 мл дистиллированной воды, не содержащей CO₂, перемешивают и пропускают со скоростью 12—14 мл/мин через колонку, наполненную 40 г Na-катионита, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 500 мл. Катионит промывают 75 мл дистиллированной воды, не содержащей CO₂ и нагретой до 50—60°. Промывные воды собирают в ту же мерную колбу. Затем раствор в колбе нейтрализуют 20%-ной щелочью в присутствии 1 мл α-динитрофенола до пожелтения, добавляют 1 н. раствор соляной кислоты до исчезновения слабо-желтой окраски, а затем вводят еще 1—2 мл HCl. После нейтрализации раствора катионит снова промывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же колбу, пока она не наполнится почти до метки. Колбу с раствором охлаждают, объем доводят водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой две порции раствора по 100 мл в конические колбы емкостью 250 мл. К одной порции раствора прибавляют 0,5 мл бромкрезолового зеленого и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до перехода окраски от желтой через зеленую в светлосинюю, сравнивая ее с окраской свидетеля. К другой порции раствора прибавляют 10 капель смешанного индикатора и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до изменения окраски от красной через желтую и оранжевую в розовую. Процентное содержание P₂O₅ x_{P₂O₅} вычисляют по формуле

$$x_{P_2O_5} = \frac{(v_1 - v_2) 0,00710 \cdot 250 \cdot 500 \cdot 100}{200 \cdot 100 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 23)$$

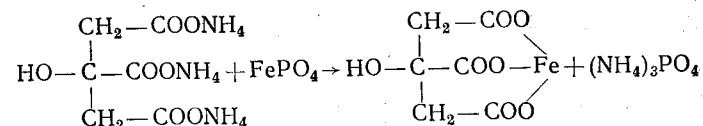
где v₂ — объем точно 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование с индикатором бромкрезоловым зеленым, мл; v₁ — объем точно 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование со смешанным индикатором, мл; g — навеска, г; 0,00710 — количество граммов P₂O₅ соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора едкого натра.

Определение усвояемой P₂O₅. В состав усвояемых форм P₂O₅ любого суперфосфата входят свободная фосфорная кислота H₃PO₄, однозамещенные фосфат кальция Ca(H₂PO₄)₂ и магния Mg(H₂PO₄)₂, фосфаты железа FePO₄ и алюминия AlPO₄, иногда двузамещенный фосфат кальция CaHPO₄. Общее содержание фосфатов и фосфорной кислоты, выраженное в процентах P₂O₅, составляет количество усвояемой P₂O₅ суперфосфата.

Определение содержания усвояемой P₂O₅ можно проводить цитратным методом с весовым или фотоколориметрическим окончанием ана-

лиза, сернокислотным методом с весовым или фотоколориметрическим окончанием анализа и ионитным методом с объемным окончанием анализа. Все методы состоят из двух этапов: извлечения усвояемых форм P₂O₅ растворением в соответствующих растворителях и последующим определением P₂O₅ в полученных растворах.

При цитратном методе усвояемые формы P₂O₅ сначала извлекают водой. При этом в раствор переходят свободная фосфорная кислота, соли Ca(H₂PO₄)₂ и Mg(H₂PO₄)₂. Твердый остаток, содержащий CaHPO₄, FePO₄ и AlPO₄, выдерживают в 100 мл раствора Петермана в течение 30 мин при 60°. В результате образования комплексных соединений катионами кальция, железа и алюминия с цитратом аммония в раствор переходят фосфаты кальция, алюминия и железа по реакции



Равные объемы полученных двух растворов (водного и цитратного) объединяют и определяют содержание P₂O₅ весовым методом или фотоколориметрическим. Весовой метод применим для любого суперфосфата, фотоколориметрический — только для суперфосфатов, содержащих не более 25% P₂O₅.

Р е а к т и в ы:

- 1) лимонная кислота, ч. д. а.;
- 2) аммиак, 2, 5 и 25%-ные растворы;
- 3) метиловый красный, 0,1%-ный раствор в 60%-ном спирте;
- 4) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор;
- 5) едкий натр, 0,1 н. раствор;
- 6) серная кислота, 0,1 н. раствор;
- 7) соляная кислота, 10%-ный раствор;
- 8) цитрат аммония, 50%-ный раствор: 500 г лимонной кислоты растворяют в 600 мл 25%-ного раствора аммиака. Раствор должен быть нейтральным по метиловому красному, в противном случае его нейтрализуют лимонной кислотой или аммиаком, разбавляют водой до 1 л, перемешивают и фильтруют;
- 9) магнезиальная смесь, щелочная: смешивают 70 г NH₄Cl, 55 г MgCl₂·6H₂O и растворяют в 250 мл воды, добавляют 250 мл 10%-ного раствора аммиака, разбавляют водой до 1 л, перемешивают и через сутки фильтруют;
- 10) восстанавливающий раствор: 5 г кристаллического сульфита натрия растворяют в 400 мл воды, добавляют 1 г метола, растворяют и добавляют 150 г сухого бисульфата или пиросульфата натрия Na₂S₂O₅. Полученный раствор разбавляют до 1 л водой, перемешивают и фильтруют;
- 11) молибдат аммония: 50 г молибдата аммония растворяют в 500 мл 10 н. раствора серной кислоты, разбавляют водой до 1 л, перемешивают и фильтруют;
- 12) ацетат натрия х. ч., 23%-ный раствор;
- 13) фосфат калия, KH₂PO₄, х. ч.,
- 14) раствор Петермана: готовый раствор должен содержать 42 г/л аммиачного азота и 173 г/л одноводной лимонной кислоты. Предварительно готовят приблизительно 10%-ный раствор аммиака, концентрацию которого проверяют следующим образом. В мерную колбу емкостью 500 мл наливают 400—450 мл воды и вносят пипеткой 10 мл приготовленного раствора аммиака, объем раствора в колбе доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Из колбы отбирают пипеткой две пробы по 25 мл, переносят их в конические колбы емкостью 200—250 мл, в которые налито по 30 мл дистиллированной воды, и титруют 0,1 н. ра-

створом серной кислоты в присутствии 3—4 капель метилового красного. Содержание азота x вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,0014 \cdot v_1 \cdot 500 \cdot 1000}{25 \cdot 10} = 2,8 \cdot v_1 \text{ г/л},$$

где v_1 — объем точно 0,1 н. раствора серной кислоты, израсходованный на титрование пробы, мл; 0,0014 — титр 0,1 н. раствора H_2SO_4 по азоту.

При приготовлении раствора Петермана проверяют содержание лимонной кислоты. Для этого 100—150 г реактива тщательно растирают в ступке и отбирают среднюю пробу. Навеску средней пробы около 1 г, взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 250 мл, объем раствора доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Две пробы полученного раствора по 25 мл переносят пипеткой в конические колбы емкостью 200—250 мл, нагревают до 60—70° и титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии трех капель фенолфталеина до появления розовой окраски. Содержание одноводной лимонной кислоты вычисляют по формуле

$$y = \frac{0,0070 \cdot v_2 \cdot 250 \cdot 1000}{25} = 70 \cdot v_2 \text{ г/кг},$$

где v_2 — объем точно 0,1 н. раствора NaOH , израсходованный на титрование пробы, мл.

Далее вычисляют количества лимонной кислоты n и 10%-ного раствора аммиака m , необходимые для приготовления v л раствора Петермана:

$$n = \frac{173 \cdot v}{70 \cdot v_2} \text{ и } m = \frac{42 \cdot v}{2,8 \cdot v_1}.$$

Вычисленное количество лимонной кислоты помещают в стакан и растворяют в 200—250 мл горячей воды на каждые 173 г лимонной кислоты. Одновременно в бутылку 1 (рис. 127) с меткой, указывающей намеченный объем раствора Петермана, наливают вычисленный объем раствора аммиака. Оба раствора охлаждают до 10—15° и к раствору аммиака через воронку 2 приливают небольшими порциями раствор лимонной кислоты. Во время приливания лимонной кислоты раствор в бутылке охлаждают до 10—15°. Стакан и воронку промывают водой, собирая промывочную воду в ту же бутылку, воронку вынимают, бутылку закрывают пробкой, осторожно перемешивают и после охлаждения разбавляют водой до метки, вновь перемешивают и оставляют на двое суток.

Рис. 127. Слянка для приготовления раствора Петермана

Выполнение определения. Навеску суперфосфата около 2,5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в фарфоровую ступку диаметром 6—10 см, растирают комочки пестиком, обливают 25 мл дистиллированной воды и вновь растирают. Дают жидкости отстояться и затем, не перенося остатка, сливают ее на фильтр (белая лента) диаметром 11—13 см, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 250 мл, в которую предварительно налито 20—25 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Остаток обрабатывают водой еще три раза, прибавляя каждый раз по 20—25 мл и каждый раз растирая его в ступке. Затем остаток переносят на фильтр и промывают водой до тех пор,

пока объем фильтрата в колбе не достигнет 200—230 мл. раствор разбавляют водой до метки и перемешивают (раствор 1).

Фильтр с остатком переносят в другую мерную колбу емкостью 250 мл, приливают 100 мл раствора Петермана, встряхивают до распада фильтра на волокна и погружают в водяной термостат, отрегулированный на температуру $60 \pm 1^\circ$. Через 15 мин после погружения колбы в термостат содержимое ее встряхивают и оставляют в термостате еще на 15 мин, после этого колбу вынимают из термостата и охлаждают до комнатной температуры. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата (раствор 2). Равные объемы растворов 1 и 2 соединяют вместе и определяют содержание P_2O_5 весовым или фотоколориметрическим способом.

Весовой способ. При анализе простого и обогащенного суперфосфатов из растворов 1 и 2 отбирают по 50 мл (при анализе двойного суперфосфата по 25 мл) и переносят в стакан емкостью 200—250 мл. Приливают 8—10 мл 50%-ного раствора цитрата аммония или 25 мл предварительно профильтрованного раствора Петермана и нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину. Затем при непрерывном перемешивании приливают 35 мл магниальной смеси, 20 мл 25%-ного раствора аммиака, выдерживают 30—40 мин (можно оставить на 4—16 ч) и фильтруют через плотный беззольный фильтр («синяя лента»). Осадок количественно переносят на фильтр 2,5%-ным раствором аммиака. Фильтр с осадком помещают в прокаленный и взвешенный тигель, высушивают и прокаливают в муфеле при 1000° до постоянной массы, охлаждают и взвешивают.

Процентное содержание усвояемой P_2O_5 $x_{\text{P}_2\text{O}_5}$ вычисляют по формуле

$$x_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{g_1 \cdot 0,6377 \cdot 500 \cdot 100}{vg}, \quad (\text{VII}, 24)$$

где g_1 — масса осадка пирофосфата магния, г; g — навеска суперфосфата, г; v — общий объем растворов 1 и 2, взятый для анализа, мл; 0,6377 — коэффициент пересчета массы $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на массу P_2O_5 .

Фотоколориметрический способ. Из каждой колбы растворов 1 и 2 отбирают пипеткой по 1 мл раствора, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до 50 мл, добавляют 5 мл восстанавливающего раствора, 10 мл раствора молибдата аммония, выдерживают 10 мин, добавляют 20 мл ацетата натрия, объем раствора в колбе доводят до метки водой и перемешивают. Измерение интенсивности окраски производят на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете толщиной слоя 10 мм. По калибровочной кривой определяют концентрацию P_2O_5 в фотометрируемом растворе. Процентное содержание усвояемой P_2O_5 вычисляют по формуле

$$x_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{c \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 25)$$

где c — количество P_2O_5 , найденное по калибровочной кривой, мг; g — навеска суперфосфата, г.

§ 54. КОНТРОЛЬ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

К азотным удобрениям относят сульфат аммония, натриевую, калиевую и аммиачную селитры. Все они растворимы в воде и содержат азот в связанном виде. Азот является исключительно важным элементом для органической жизни, так как основой всех живых организмов является белок, а белки содержат около 17% азота.

В мировом масштабе с полей ежегодно уносится около 25 млн. т связанного азота. Поэтому производство азотных удобрений постоянно растет и контроль его приобретает большое значение для улучшения качества и эффективности производства.

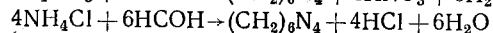
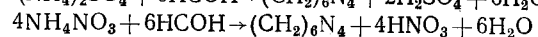
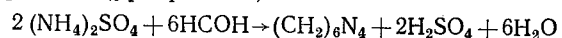
В азотных удобрениях обычно определяют содержание влаги, кислотность, содержание аммиачного, нитритного, нитратного и общего количества азота и др.

Сульфат аммония, применяемый в сельском хозяйстве по ГОСТ 9097—65, бывает трех сортов и содержит азота, в пересчете на сухое вещество, не менее 20,8%, влаги не более 0,2—0,3% и свободной серной кислоты не более 0,05%. Аммиачная селитра по ГОСТ 2—65 выпускается двух марок. Для сельского хозяйства используют марку Б, содержащую нитратного и аммиачного азота не менее 34,2% и фосфатов в пересчете на P_2O_5 — 0,5%.

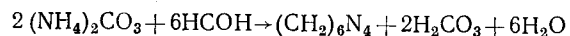
§ 55. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАЧНОГО АЗОТА

Азот, находящийся в удобрении в виде NH_4^+ , определяют методом отгонки или формальдегидным методом. Формальдегидный метод является наиболее простым и быстрым, так как определение азота производится титрованием. Определение аммиака отгонкой требует специальной аппаратуры и большой затраты времени, однако для определения общего содержания аммиака этот метод наиболее точен.

Формальдегидный метод. Аммонийные соли при взаимодействии с формальдегидом выделяют эквивалентное количество кислоты и гексаметилентетрамина (уротропина):



Выделившуюся кислоту оттитровывают раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Этот метод не применим, если присутствуют соединения, реагирующие с кислотами, например карбонаты:



H_2CO_3 в присутствии сильных кислот быстро разлагается на двуокись углерода и воду, и результаты определения аммиака будут занижены.

Реактивы:

- 1) формальдегид, 40%-ный раствор;
- 2) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор;
- 3) едкий натр, 0,1 н. раствор.

Выполнение определения. Навеску соли NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ или NH_4NO_3 около 1,5—2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, растворяют в воде, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. Затем 25 мл полученного раствора переносят пипеткой в коническую колбу емкостью 200—250 мл, приливают 2 мл 40%-ного нейтрализованного раствора формальдегида, 2—3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до розового окрашивания. Прибавляют еще 3—5 капель формальдегида, если розовое окрашивание исчезнет, то дотитровывают раствором едкого натра до розовой окраски.

Процентное содержание аммонийного азота x_{N_2} вычисляют по формуле

$$x_{N_2} = \frac{v \cdot 0,0014 \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot g}, \quad (VII, 26)$$

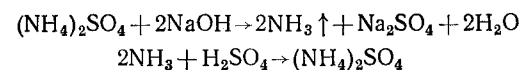
где v — количество точно 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованное на титрование пробы, мл; g — навеска пробы, г.

Процентное содержание анализируемой соли x вычисляют по формуле

$$x = \frac{ЭN \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 25}, \quad (VII, 27)$$

где $Э$ — грамм-эквивалент анализируемой соли (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$); N — нормальность едкого натра; g — навеска анализируемой соли, г.

Метод отгонки аммиака. Аммонийные соли при взаимодействии со щелочью выделяют аммиак, который поглощают титрованным раствором кислоты, взятым в избытке:



Избыток кислоты определяют титрованием щелочью.

Реактивы:

- 1) серная кислота, 0,5 н. раствор;
- 2) едкий натр, 20%-ный и 0,5 н. растворы;
- 3) метиловый оранжевый; 0,04 г индикатора растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Выполнение определения. Навеску анализируемой пробы 0,8—1 г, взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в 50 мл дистиллированной воды и количественно переносят в толстостенную круглодонную колбу 1 (рис. 128) емкостью 500 мл. Раствор разбавляют водой до 200—250 мл, колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями; в одно из них вставляют капельную воронку 3 с краном, в другое — каплеуловитель 2. К каплеуловителю присоединяют холодильник 4 длиной около 40 см. Нижний конец холодильника соединен с форштоссом 5, конец которой погружен в приемник 6, представляющий собой коническую колбу емкостью 300—400 мл.

В приемник 6 наливают из бюретки 50 мл 0,5 н. титрованного раствора серной кислоты так, чтобы конец форштосса 5 на 1—1,5 см был погружен в кислоту, в противном случае в приемник необходимо добавить дистиллированную воду. После этого в колбу 1 через воронку 3 приливают 40 мл 20%-ного раствора едкого натра и подогревают раствор в колбе до кипения (прибор должен иметь хорошую герметичность во избежание потерь аммиака). Отгонку ведут до тех пор, пока приблизительно $\frac{2}{3}$ объема раствора не перегонится в приемник. При перегонке нужно внимательно следить за тем, чтобы жидкость все время ки-

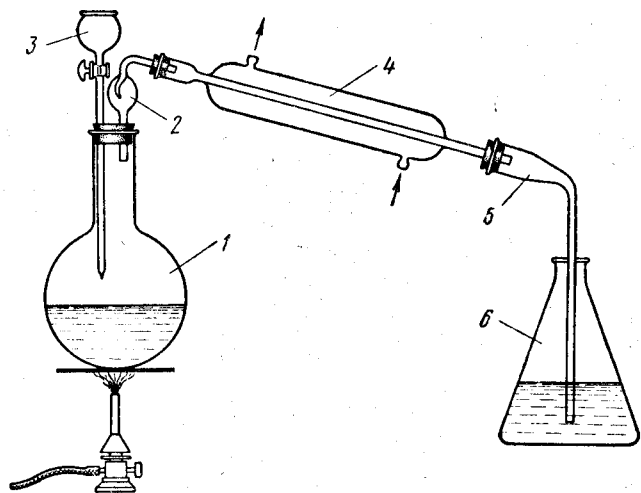


Рис. 128. Схема установки для отгонки аммиака

пела, и нагревание не ослаблять. В противном случае при уменьшении давления в колбе жидкость из приемника может попасть через холодильник в перегонную колбу. Когда перегонка закончена, не прекращая нагревания, отсоединяют насадку от холодильника, вынимают ее из приемника и ополаскивают дистиллированной водой из промывалки, собирая промывные воды в приемник. Затем остаток кислоты в приемнике титруют 0,5 н. раствором едкого натра с метиловым оранжевым.

Процентное содержание аммиака x_{NH_3} вычисляют по формуле

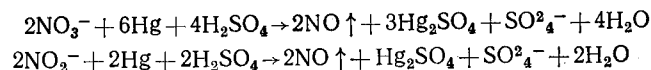
$$x_{NH_3} = \frac{(v_1 K_1 - v_2 K_2) 0,00852 \cdot 100}{g},$$

где v_1 — количество 0,5 н. раствора серной кислоты, взятое в приемник, мл; K_1 — поправочный коэффициент к 0,5 н. раствору серной кислоты; v_2 — количество 0,5 н. раствора едкого натра, израсходованное на титрование избытка кислоты, мл; K_2 — поправочный коэффициент к 0,5 н. раствору едкого натра; g — навеска, г; 0,00852 — количество аммиака, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора серной кислоты, г.

§ 56. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В НИТРАТАХ И НИТРИТАХ

Количественное определение азота в нитратах и нитритах может быть выполнено методом мокрого сжигания (по Кьельдалю) или методом восстановления металлической ртутью (нитрометрический метод). Метод Кьельдаля обычно применяют для определения общего содержания азота, т. е. аммиачного азота и азота, входящего в NO_3^- и NO_2^- - группы. При этом азот NO_3^- и NO_2^- - групп восстанавливается до аммиака, который затем определяют методом отгонки.

Нитрометрический метод. Определение азота в нитратах и нитритах ($NaNO_2$, KNO_2 , $NaNO_3$, KNO_3) основано на реакции восстановления NO_3^- или NO_2^- в NO металлической ртутью в сернокислой среде:



Количество выделившейся окиси азота эквивалентно количеству нитрата или нитрита. Для вычисления содержания соли измеряют объем выделившейся NO, приводят его к нормальным условиям. Процентное содержание соли рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{v_{NO} \cdot \mathcal{E} \cdot 100}{22400 \cdot g}, \quad (VII, 28)$$

где v_{NO} — объем окиси азота (II) при нормальных условиях, мл; \mathcal{E} — грамм-эквивалент определяемой соли, г; g — навеска анализируемой соли, г.

Для выполнения анализа предварительно рассчитывают навеску. Обычно выбирают такую навеску анализируемого вещества, чтобы выделялось 50—70 мл окиси азота. Величину навески в граммах рассчитывают по формуле

$$x = \frac{Mpv \cdot 273}{22400 \cdot 760 (273 + t)}, \quad (VII, 29)$$

где M — молекулярный вес испытуемого вещества; p — барометрическое давление, мм рт. ст.; t — температура, °C; v — приблизительный объем NO, мл.

Для загрязненных солей навеску увеличивают на 10—25%.

Р е а к т и в ы:

- 1) ртуть, предварительно промытая раствором азотной кислоты (пл. 1.2), проточной водопроводной водой и высушенная пропусканием через бумажный фильтр с отверстием (проколотым булавкой);
- 2) серная кислота, х. ч. (пл. 1.84).

Определение окислов азота проводят в нитрометре (рис. 129), состоящем из газоизмерительной бюретки 1 и уравнительной трубки 2, соединенных между собой толстостенной резиновой трубкой 3. Концы резиновой трубки прочно прикреплены проволокой к бюретке и уравнительной трубке, чтобы не произошло их разъединения под действием массы ртути, наливаемой в прибор. В верхней части бюретки имеется

кран 4. Поворотом крана бюретку можно соединить или с воронкой 5, или с отводной трубкой 6.

В прибор наливают чистую, хорошо промытую ртуть. Для этого, поворачивая кран 4, соединяют бюретку 1 с воронкой 5, в трубку 2 наливают ртуть и поднимают трубку, пока ртуть не проникнет в кран 4, после чего кран закрывают. Бюретку и трубку устанавливают на одной высоте. Ртуть должно быть столько, чтобы она заполнила всю бюретку,

соединительную трубку 3 и на $1/5—1/4$ высоты уравнительную трубку 2. Уровень ртути, поднятой до крана бюретки, не должен понижаться при закрытом кране и опущенной трубке 2, что свидетельствует о герметичности крана 4. Уровень ртути в бюретке и трубке устанавливают на одной высоте. Рассчитывают навеску нитрата, исходя из того, чтобы получаемая NO заняла от $1/4$ до $3/4$ объема бюретки.

Выполнение определения. Навеску взвешивают вместе с бюксом с точностью до $0,0002$ г, затем высыплют ее в воронку нитрометра и взвешивают бюкс с остатком той же точности. По разности взвешиваний определяют навеску. В воронку приливают $0,5$ мл дистиллированной воды и дают навеске раствориться. Осторожно засасывают раствор в бюретку, для этого ставят кран 4 на соединение с бюреткой и осторожно опускают трубку 2. Содержимое воронки 5 должно полностью стечь в бюретку, но так, чтобы в нее не попал воздух. Затем трубку 2 поднимают, вытесняют жидкость снова в воронку и опять опускают в бюретку. Таким перекачиванием можно смыть кристаллы, оставшиеся на стенках воронки. Спустив раствор в бюретку, в воронку наливают еще $0,5$ мл воды, чтобы обмыть стенки воронки. Затем воду засасывают в бюретку. Для растворения и промывки не следует брать много воды, так как большой ее избыток вызывает вспенивание жидкости при анализе и образование долго не осаждающейся суспензии, которая загрязняет нитрометр и затрудняет отсчет объема газа.

После того как навеска анализируемого вещества полностью переведена в бюретку в воронку наливают $4—5$ мл серной кислоты (пл. 1,84). Кислоту спускают в бюретку, оставляя несколько капель в воронке, приливают в воронку еще $4—5$ мл кислоты и также спускают в бюретку. Затем бюретку вынимают из зажима штатива и, придерживая кран, быстро поворачивают в горизонтальное положение, перево-

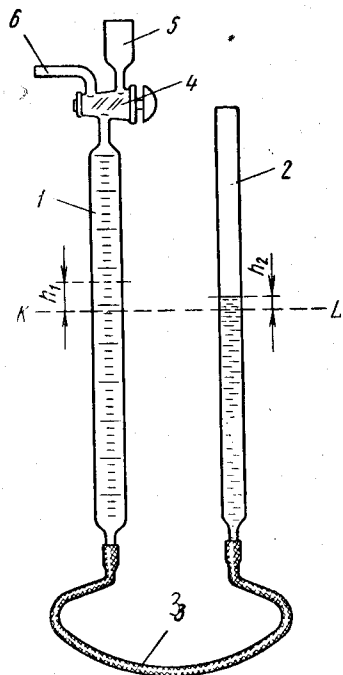


Рис. 129. Нитрометр для определения окислов азота

дят обратно в вертикальное положение, встряхивая бюретку. Такое перемешивание продолжают $1—2$ мин до прекращения выделения газа. Бюретку снова устанавливают вертикально в зажиме штатива. Поднимая и опуская уравнительную трубку, устанавливают уровень ртути на высоте, соответствующей атмосферному давлению. При этом уровень ртути в уравнительной трубке должен быть выше уровня ртути в бюретке на высоту:

$$h_2 = \frac{h_1}{7,5},$$

где h_2 — высота столба ртути в трубке; h_1 — высота столба серной кислоты в бюретке; $7,5$ — соотношение между плотностью ртути и серной кислоты. Из этого положения следует, что ниже уровня (см. рис. 129) KL столбы ртути в бюретке и трубке, находящиеся на одной высоте, уравновешены. Выше этого уровня должны быть уравновешены столб серной кислоты h_1 в бюретке и столб ртути h_2 в трубке. Для этого столб ртути в трубке должен быть во столько раз ниже столба кислоты в бюретке, во сколько раз ртуть тяжелее кислоты, т. е. в $13,65 : 1,8 = 7,5$ раза, следовательно, $h_1 = 7,5 h_2$, или

$$h_2 = \frac{h_1}{7,5}.$$

Так как жидкости в бюретке и трубке при таком положении находятся в равновесии, то сверху на них оказывают одинаковое давление в трубке — атмосферный воздух, в бюретке — газ.

Установив уровни, отсчитывают объем газа в бюретке 1 и атмосферное давление по барометру; отмечают температуру воздуха. По этим данным приводят объем газа к нормальным условиям.

К нормальным условиям газ приводят по формуле

$$v_0 = f v_t,$$

где f — фактор пересчета;

$$f = \frac{273,2 \cdot P}{760 (273,2 + t)}$$

(см. табл. 8 в приложении); v_0 — объем газа при нормальных условиях; v_t — объем газа при температуре t и давлении P ; P вычисляют по формуле

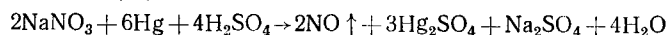
$$P = p_6 - b - \frac{1}{8} t,$$

где p_6 — барометрическое давление, мм рт. ст.; b — давление паров воды при температуре t° (см. табл. 5 приложения); $\frac{1}{8} t$ — поправка на приведение давления к 0° .

Зная объем газа при нормальных условиях, вычисляют массу и эквивалентное количество анализируемого вещества, выражая его в процентах к взятой навеске.

Пример. При анализе натриевой селитры взята навеска 0,1988 г, из нее выделилось 51,42 мл окиси азота (приведенных к нормальным условиям). Рассчитать процентное содержание NaNO_3 в селитре.

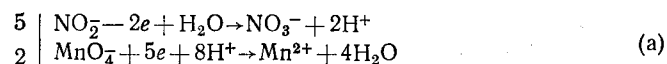
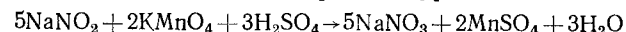
Решение. При взаимодействии селитры с ртутью одна молекула NaNO_3 выделяет одну молекулу NO



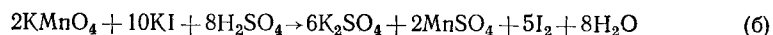
1 моль NO при нормальных условиях занимает объем 22 400 мл и весит 30 г, что соответствует 85 г NaNO_3 . Следовательно, процентное содержание селитры можно определить по формуле

$$x_{\text{NaNO}_3} = \frac{51,41 \cdot 85 \cdot 100}{22\,400 \cdot 0,1988} = 98,18\%$$

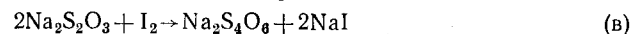
Перманганатометрический метод. Метод основан на взаимодействии иона NO_2^- с KMnO_4 в кислой среде по уравнению



Так как при подкислении нитриты частично разлагаются с выделением NO и N_2O_4 , то возможны потери нитритного азота. Во избежание этого к анализируемому раствору сначала добавляют титрованный раствор перманганата калия, а затем его подкисляют. К полученному раствору прибавляют KI, который взаимодействует с избытком KMnO_4 по уравнению



Иод, выделившийся в количестве, эквивалентном избытку KMnO_4 , оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Реактивы:

- 1) перманганат калия, 0,1 н. раствор;
- 2) серная кислота, ч. д. а., 4 н. раствор;
- 3) иодид калия, ч. д. а., 20%-ный раствор;
- 4) тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор;
- 5) крахмал, 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Навеску соли (удобрения) 1—1,5 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г (при анализе солей, содержащих небольшие количества нитритных соединений, соответственно увеличивают навеску до 50 г), растворяют в воде и количественно переводят в мерную колбу емкостью 250 мл. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и хорошо перемешивают.

В две конические колбы емкостью 200 мл вносят пипеткой по 25 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 . В одну колбу вносят пипеткой 20 мл приготовленного исследуемого раствора соли, а раствор другой колбы служит контрольным опытом. Растворы в колбах перемешивают и в обе колбы добавляют по 5 мл 4 н. раствора H_2SO_4 , закрывают пробками и энергично перемешивают 3—5 мин. После чего растворы оставляют на 15 мин, периодически перемешивая их. Затем добавляют по 20 мл 20%-ного раствора иодида калия, перемешивают и выделившийся

иод оттитровывают 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавляя в конце титрования 0,5 мл раствора крахмала. Титрование ведут до перехода окраски раствора из синей в бесцветную.

Процентное содержание нитратного азота x_N вычисляют по формуле

$$x_N = \frac{(v_1 - v_2) N_{\text{Э}_N} \cdot 200 \cdot 100}{1000 \cdot 20 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 30)$$

где v_1 — количество раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование холостой пробы, мл; v_2 — количество раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование исследуемой пробы, мл; N — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; Э_N — грамм-эквивалент азота; g — навеска испытуемого вещества.

По формуле (VII,30) можно рассчитать также процентное содержание NH_4NO_2 , NaNO_2 или KNO_2 в продукте, заменив грамм-эквивалент азота на грамм-эквивалент соответствующей соли.

Пример. Навеска азотного удобрения массой 1,0200 г переведена в мерную колбу емкостью 200 мл. На титрование 20 мл полученного раствора, после соответствующей обработки, израсходовано 10,20 мл 0,1025 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. На титрование холостого опыта израсходовано 34,20 мл того же раствора тиосульфата натрия.

Вычислить процентное содержание азота в продукте (в пересчете на NaNO_2).

Решение:

1. Определяют количество миллилитров раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, эквивалентное количеству раствора перманганата калия, вступившего в реакцию с нитритом

$$v_1 - v_2 = (34,20 - 10,20) \text{ мл.}$$

2. Из уравнения реакции (а) вычисляют грамм-эквивалент азота Э_N

$$\text{Э}_N = \frac{14,008}{2} = 7,004 \text{ г.}$$

3. Рассчитывают титр рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по азоту:

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{N}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \text{Э}_N}{1000} = \frac{0,1025 \cdot 7,004}{1000}$$

4. Вычисляют количество граммов азота, соответствующее (34,20—10,20) мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (т. е. эквивалентное количеству миллилитров раствора KMnO_4 той же нормальности):

$$\begin{aligned} & 1 \text{ мл} - \frac{0,1025 \cdot 7,004}{1000} \\ (34,20 - 10,20) - & x \\ x = & \frac{(34,20 - 10,20) 0,1025 \cdot 7,004}{1000} \end{aligned}$$

Такое количество граммов азота содержится в 20 мл испытуемого раствора.

5. Рассчитывают количество граммов азота, которое содержится в 200 мл испытуемого раствора:

$$\begin{aligned} & 20 \text{ мл} - \frac{(34,20 - 10,20) 0,1025 \cdot 7,004}{1000} \\ 200 \text{ мл} - & x \\ x = & \frac{(34,20 - 10,20) 0,1025 \cdot 7,004 \cdot 200}{1000 \cdot 20} \text{ г азота.} \end{aligned}$$

6. Вычисляют процентное содержание x_N азота в исследуемой навеске:

$$1,0200 \text{ г} - 100\%$$

$$\frac{(34,20 - 10,20) 0,1025 \cdot 7,004 \cdot 200}{1000 \cdot 20} - x_N \%$$

$$x_N = \frac{(34,20 - 10,20) 0,1025 \cdot 7,004 \cdot 200 \cdot 100}{1000 \cdot 20 \cdot 1,0200} = 16,8\%$$

7. Вычисляют процентное содержание NaNO_2 x_{NaNO_2}

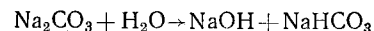
$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaNO}_2} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8} \cdot \vartheta_{\text{NaNO}_2}}{1000} = \frac{0,1025 \cdot 34,499}{1000};$$

$$x_{\text{NaNO}_2} = \frac{(34,20 - 10,20) 0,1025 \cdot 34,499 \cdot 200 \cdot 100}{1000 \cdot 20 \cdot 1,0200} = 83,2\%$$

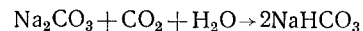
§ 57. КОНТРОЛЬ В ПРОИЗВОДСТВЕ СОДЫ

Кальцинированная сода имеет большое значение для народного хозяйства страны. Ее широко применяют во многих отраслях промышленности, а также для бытовых нужд. В химической промышленности соду используют для получения едкого натра, очищенного бикарбоната натрия, различных солей, красителей и других веществ. Крупным потребителем соды является стекольная промышленность. На производство стекла и стеклянных изделий расходуется около 25% вырабатываемой в нашей стране соды. Соду применяют в цветной металлургии для производства алюминия, никеля, ванадия и других цветных металлов, в черной металлургии — для обессеривания чугуна. Одной из важнейших областей применения соды является производство мыла и моющих средств. Значительное количество соды расходуется в текстильной, кожевенной, целлюлозно-бумажной, нефтяной и других отраслях промышленности.

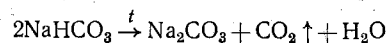
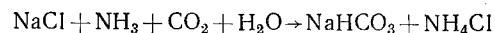
Кальцинированная сода Na_2CO_3 — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Водные растворы соды обладают сильнощелочной реакцией вследствие гидролиза:



Сода гигроскопична, легко поглощает из воздуха воду и двуокись углерода и поэтому частично превращается в бикарбонат натрия:



Основным сырьем в производстве кальцинированной соды являются мел или известняк, из которых получают CO_2 и раствор поваренной соли. Аммиак служит важнейшим вспомогательным веществом:



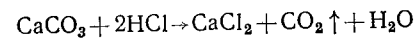
Основными примесями в технической соде являются NaCl , NH_4Cl , NH_4HCO_3 , Na_2SO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , соли железа.

Качество синтетической кальцинированной соды определяется ГОСТ 5100—64.

Содержание карбоната натрия в прокаленной кальцинированной соде составляет не менее 99%, потеря в массе при прокаливании не более 2,2%, содержание хлоридов в пересчете на хлорид натрия не более 0,8%. В зависимости от назначения дополнительно определяют содержание сульфатов, железа, окиси калия и др.

§ 58. АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЯКА

Определение карбоната кальция. Известняк — карбонатная горная порода, состоящая на 90—98% из CaCO_3 . Для определения CaCO_3 применяют много методов. Одним из них является метод, основанный на взаимодействии кислоты с углекислым кальцием с выделением CO_2 :



Количество CO_2 определяют по разности между массой кальциметра до и после реакции. Зная массу CO_2 , пересчитывают ее на массу CaCO_3 , выражая результаты в процентах.

Реактивы:

- 1) серная кислота (пл. 1,84);
- 2) соляная кислота, 10%-ный раствор.

Выполнение определения. Предварительно вымытый кальциметр 1 (рис. 130) высушивают и охлаждают до комнатной температуры. Открывают пробку 6 воронки 4 и осторожно наливают серную кислоту (пл. 1,84), так чтобы носик капилляра 5 был погружен на 3—4 мм в кислоту. Осторожно закрывают притертой пробкой 6, следя за тем, чтобы кислоту не затянуло в нижнюю часть прибора. В воронку 7 при закрытом кране 8 помещают 10 мл 10%-ного раствора соляной кислоты и закрывают пробкой 9, после чего кальциметр взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем в кальциметр через отверстие 2 помещают около 0,5 г известняка, следя за тем, чтобы известняк не оставался на стенках отверстия, закрывают пробкой 3 и снова взвешивают на аналитических весах. По разности между вторым и первым взвешиванием определяют навеску известняка. Осторожно вынимают пробки 6 и 9, открывают кран 8 и понемногу сливают соляную кислоту в нижнюю часть прибора. Прибор выдерживают 15—20 мин для окончания реакции, при этом двуокись углерода выделяется через воронку 4, где происходит поглощение воды сер-

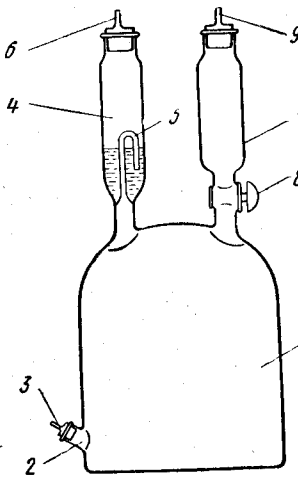


Рис. 130. Кальциметр для анализа известняка

ной кислотой. После окончания реакции прибор закрывают пробками 6 и 9 и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. По разности между вторым и третьим взвешиванием находят массу выделившейся CO_2 .

Процентное содержание CaCO_3 x_{CaCO_3} в известняке вычисляют по формуле

$$x_{\text{CaCO}_3} = \frac{g_1 \cdot 100 \cdot 100}{44 \cdot g} \quad (\text{VII}, 31)$$

где g_1 — масса выделившейся двуокиси углерода, г; g — навеска известняка, г.

Определение двуокиси углерода в известняке можно выполнить газообъемным методом. Для этого навеску известняка, соответствующую 80—100 мл CO_2 , помещают в реакционный сосуд 1 (см. рис. 130), обрабатывают 10 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Выделившуюся CO_2 измеряют в газонизмерительной бюретке 3 и приводят объем ее к нормальным условиям.

По количеству CO_2 вычисляют процентное содержание карбоната кальция x_{CaCO_3} в известняке:

$$x_{\text{CaCO}_3} = \frac{v_0 \cdot 100 \cdot 100}{22 \cdot 400 \cdot g} \quad (\text{VII}, 32)$$

где v_0 — объем сухой двуокиси углерода при нормальных условиях, мл; g — навеска известняка, г.

§ 59. АНАЛИЗ ЖИДКОСТЕЙ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Жидкости в производстве кальцинированной соды анализируют на содержание хлора, азота, аммиака и двуокиси углерода. В дистиллерной жидкости определяют избыток окиси кальция. В производстве соды концентрацию растворов принято выражать в так называемых нормальных делениях, т. е. количеством миллилитров точно 1 н. раствора реактива, израсходованным на 20 мл исследуемого раствора. Например, если на титрование 20 мл аммиачной воды затрачено 25 мл 1 н. раствора кислоты, то концентрация аммиачной воды составляет 25 нормальных делений, или сокращенно 25 н. д.

Одно нормальное деление соответствует $\frac{1}{20}$ г-экв вещества в 1 л раствора. Следовательно, если аммиачная вода имеет концентрацию 25 н. д., то это составляет $25 \cdot \frac{1}{20} = 1,25$ г-экв/л.

Пример. Выразить в нормальных делениях, г-экв/л и г/л концентрацию NH_3 в жидкости, если на титрование 25 мл ее израсходовано 28,4 мл 0,5 н. раствора H_2SO_4 ($K = 0,9980$).

Решение.

1. Вычисляют количество точно 1 н. раствора H_2SO_4 , которое израсходовано на титрование 25 мл исследуемого раствора по формуле $N_1 v_1 = N_2 v_2$, $28,4 \cdot 0,9980 \cdot 0,5 = 1 \cdot v_2$, отсюда

$$v_2 = 28,4 \cdot 0,9980 \cdot 0,5 = 14,17 \text{ мл.}$$

2. Определяют количество точно 1 н. раствора H_2SO_4 , которое было бы израсходовано на 20 мл исследуемого раствора: на 25 мл исследуемого раствора израсходовано 14,17 мл H_2SO_4 , на 20 мл исследуемого раствора будет израсходовано x мл:

$$x = \frac{20 \cdot 14,17}{25} = 11,34 \text{ мл или } 11,34 \text{ н. д.}$$

3. Вычисляют концентрацию NH_3 в г-экв/л:

1000 мл 1 н. раствора содержат 1 г-экв NH_3

11,34 мл 1 н. раствора содержат x г-экв NH_3

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{11,34 \cdot 1}{1000} \text{ г-экв;}$$

в 20 мл исследуемого раствора.

$$20 \text{ мл содержат } \frac{11,34}{1000} \text{ г-экв } \text{NH}_3$$

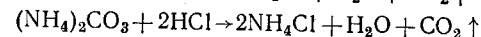
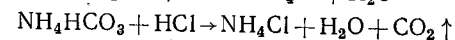
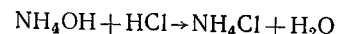
$$1000 \text{ мл содержат } x \text{ г-экв } \text{NH}_3$$

$$x = \frac{1000 \cdot 11,34}{1000 \cdot 20} = \frac{1}{20} 11,34 = 0,567 \text{ г-экв/л.}$$

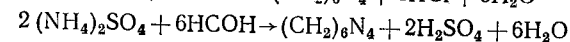
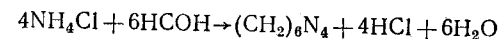
4. Вычисляют концентрацию NH_3 в г/л:

$$0,567 \cdot 17 = 9,64 \text{ г/л.}$$

Определение аммиака. Аммиак в жидкостях содового производства может находиться в виде следующих соединений: NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Весь аммиак, находящийся в водном растворе в виде NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4HCO_3 , может быть определен прямым титрованием кислотой:



Поэтому такой аммиак называют свободным и содержание его обозначают как прямой титр, выражая в нормальных делениях. Аммиак, содержащийся в виде NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, прямым титрованием определить нельзя. Такой аммиак называют связанным и содержание его выражают через титр связанного аммиака. Общее количество аммиака в жидкости называют общим аммиаком и выражают через общий титр. Сначала определяют свободный аммиак (прямой титр) титрованием кислотой в присутствии метилового оранжевого, при этом свободный аммиак переходит в связанный. Затем определяют общий аммиак формальдегидным методом:



Выделившуюся кислоту титруют щелочью в присутствии фенолфталеина. По количеству израсходованного раствора щелочи вычисляют общее содержание аммиака, выражая его в нормальных деле-

ниях. По разности между содержанием общего аммиака и свободного аммиака находят титр связанного аммиака.

Р е а к т и в ы:

- 1) серная или соляная кислоты, 1 н. раствор;
- 2) едкий натр, 1 н. раствор;
- 3) метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор;
- 4) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Выполнение определения. Пипеткой отбирают 10 мл исследуемой жидкости и вливают в коническую колбу, содержащую 10—15 мл дистиллированной воды и две капли раствора метилового оранжевого. Затем пробу титруют 1 н. раствором серной или соляной кислоты до появления розового окрашивания. Если в процессе титрования метиловый оранжевый разрушится и жидкость потемнеет, то прибавляют еще 2 капли раствора метилового оранжевого и титрование продолжают. По количеству израсходованной кислоты вычисляют прямой титр (T_{Π}):

$$T_{\Pi} = \nu K \cdot 2 \text{ н. д.},$$

где ν — количество кислоты, израсходованное на титрование, мл; K — поправочный коэффициент к 1 н. раствору кислоты.

После определения прямого титра жидкость в колбе кипятят 5 мин для удаления угольной кислоты. Затем жидкость охлаждают и приливают 10 мл предварительно нейтрализованного 40%-ного раствора формальдегида, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют 1 н. раствором NaOH до розового окрашивания. Необходимо убедиться, что формальдегида взято достаточно. Для этого добавляют еще несколько капель раствора формальдегида, и если розовая окраска исчезает, то дотитровывают раствор едким натром до появления розовой окраски. По числу миллилитров израсходованного раствора едкого натра вычисляют общий титр ($T_{об}$) аммиака:

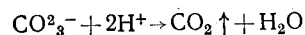
$$T_{об} = \nu_1 K_1 \cdot 2 \text{ н. д.},$$

где ν_1 — количество раствора NaOH, израсходованное на титрование, мл; K_1 — поправочный коэффициент к 1 н. раствору щелочи.

По разности между общим и прямым титрами рассчитывают титр связанного азота ($T_{св}$):

$$T_{об} - T_{\Pi} = T_{св}.$$

Определение двуокиси углерода. Метод основан на взаимодействии углекислых солей, содержащихся в жидкостях содового производства, с кислотами по уравнению реакции



Выделившуюся двуокись углерода в количестве, эквивалентном содержанию карбонатов в жидкости, собирают в градуированную бюретку. Зная объем выделившегося CO_2 , температуру и атмосферное давление, рассчитывают содержание CO_2 в г/л.

Р е а к т и в ы:

- 1) хлорид натрия, насыщенный раствор;
- 2) соляная кислота, 10%-ный водный раствор;
- 3) серная кислота, раствор 1 : 1.

Выполнение определения. Для определения CO_2 газообъемным методом в жидкостях содового производства собирают установку, схема которой приведена на рис. 131. Реакционный сосуд 1, внутри которого впаян стаканчик 2, соединяют с газоизмерительной бюреткой 3 емкостью 200—250 мл. Нижний конец газоизмерительной бюретки соединяют с компенсационной трубкой 5, которая соединена с уравнительной склянкой 6. Уравнительную склянку 6 наполняют насыщенным раствором хлорида натрия, в который добавлено несколько капель кислоты и индикатора метилового оранжевого.

Прежде чем приступить к анализу, установку проверяют на герметичность. Для этого при закрытом трехходовом кране 4 поднимают уравнительную склянку 6 так, чтобы уровень жидкости в бюретке и склянке был на одной высоте, отмечают объем воздуха в бюретке и опускают склянку 6. Через 10—15 мин объем воздуха в бюретке измеряют снова, и если он не изменился, то прибор герметичен. Перед началом работы измерительную бюретку 3 через кран 4 соединяют с атмосферой и при помощи склянки 6 заполняют бюретку раствором хлорида натрия. Затем закрывают кран 4 и ставят склянку 6 на стол.

В реакционный сосуд 1 помещают пипеткой 1—2 мл исследуемой жидкости при большом содержании CO_2 (жидкости колонн и фильтров) и 5—10 мл при малом содержании CO_2 (жидкость из теплообменника дистилляции, дистиллерная жидкость). В стаканчик 2 наливают 5—10 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, так чтобы HCl не попала в реакционный сосуд 1, в противном случае анализ необходимо переделать. Закрывают реакционный сосуд 1 пробкой 7, в которую вставлена трубка, соединяющая сосуд 1 с газоизмерительной бюреткой 3. Кран 4 открывают так, чтобы реакционный сосуд 1 сообщался с газоизмерительной бюреткой 3. Необходимо помнить, что кран 4 является трехходовым, и при неосторожности реакционный сосуд можно соединить с атмосферой, при этом CO_2 будет потерян и опыт

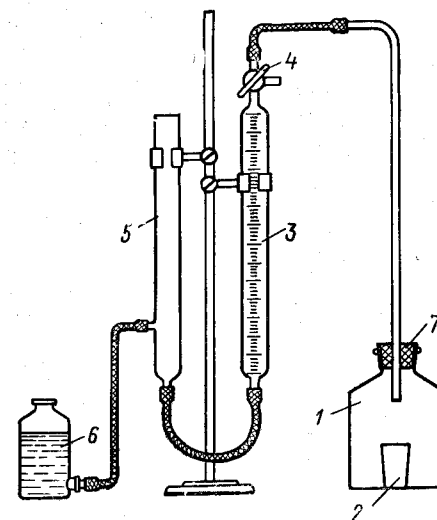


Рис. 131. Схема прибора для определения двуокиси углерода газообъемным методом

испорчен. После этого наклоняют реакционный сосуд 1 так, чтобы кислота из внутреннего стаканчика вылилась в реакционный сосуд и смешалась с пробой раствора. Образующаяся при этом двуокись углерода переходит в измерительную бюретку. Когда прекратится выделение пузырьков в реакционном сосуде, его помещают в горячую воду для окончания реакции. Затем реакционный сосуд вынимают и охлаждают 30—40 мин, измеряя температуру термометром, опущенным в склянку 6. После того как газ примет температуру окружающего воздуха, устанавливают при помощи уравнительной склянки 6 высоту жидкости в измерительной бюретке 3 и компенсационной трубке 5 на одном уровне и измеряют вытесненный объем жидкости в бюретке.

Объем выделившейся двуокиси углерода v пересчитывают на объем сухого газа при нормальных условиях v_0 по формуле

$$v_0 = \frac{v \cdot 273 (p - b)}{760 (273 + t)},$$

где p — атмосферное давление, мм. рт. ст.; b — давление пара над раствором NaCl при температуре опыта, мм. рт. ст.; (см. табл. 5 приложения), t — температура опыта, °C.

Содержание CO_2 G_{CO_2} вычисляют по формуле

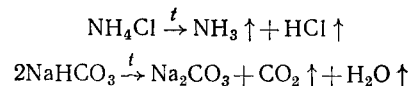
$$G_{\text{CO}_2} = \frac{1000 \cdot v_0 \cdot 44}{22400 \cdot v_{\text{ж}}} [g/a], \quad (\text{VII}, 33)$$

где $v_{\text{ж}}$ — объем испытуемой жидкости, мл.

§ 60. АНАЛИЗ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Требования к качеству кальцинированной соды зависят от ее назначения и определяются нормами соответствующих стандартов. Основными показателями, характеризующими качество кальцинированной соды, являются содержания летучих веществ, Na_2CO_3 , хлоридов и сульфатов.

Определение потерь при прокаливании. Это определение характеризует содержание летучих веществ в кальцинированной соде, при прокаливании которой они разлагаются и улетучиваются:



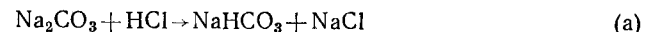
Выполнение определения. В предварительно прокаленную и взвешенную с точностью до 0,001 г алюминиевую чашку высотой 15 и диаметром 70 мм помещают около 5 г анализируемого продукта, равномерно распределяют его по дну чашки и взвешивают. По разности между массой чашки с продуктом и массой пустой чашки определяют навеску. Помещают чашку с продуктом в сушильный шкаф и выдерживают при 400° в течение 20 мин. Чашку с продуктом

вынимают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Потерю в массе при прокаливании x в процентах вычисляют по формуле

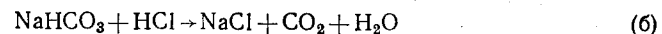
$$x = \frac{(m_1 - m_2) 100}{g}, \quad (\text{VII}, 34)$$

где m_1 — масса алюминиевой чашки с продуктом до прокаливании, г; m_2 — масса алюминиевой чашки с продуктом после прокаливании; g — навеска кальцинированной соды, г.

Определение содержания основного вещества Na_2CO_3 . Метод основан на титровании углекислого натрия кислотой. Реакция протекает в две стадии:



Затем образовавшийся бикарбонат натрия реагирует дальше с соляной кислотой:



Кривая титрования Na_2CO_3 кислотой имеет два скачка, и характеризуется двумя точками эквивалентности. Первая точка эквивалентности наступает после того, как весь Na_2CO_3 нейтрализован кислотой по уравнению (а). Раствор в точке эквивалентности содержит только NaHCO_3 и NaCl. Значение pH в точке эквивалентности определяют по формуле

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = 8,35.$$

Наиболее подходящим индикатором в этом случае для установления точки эквивалентности является фенолфталеин. Вторая точка эквивалентности наступает после того, как весь NaHCO_3 нейтрализован по уравнению (б). Раствор во второй точке эквивалентности содержит NaCl и насыщен углекислым газом. Величина pH в этой точке эквивалентности соответствует

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 - \frac{1}{2} \lg c_{\text{кисл}} = 3,95.$$

Титрование до второй точки эквивалентности проводят в присутствии метилового оранжевого.

Грамм-эквивалент Na_2CO_3 при определении по фенолфталеину равен грамм-молю, а при титровании по метиловому оранжевому — половине грамм-моля.

Реактивы:

- 1) соляная кислота, 1 н. раствор;
- 2) серная кислота, 1 н. раствор;
- 3) метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Выполнение определения. Около 2 г кальцинированной соды, прокаленной при 400°, взвешивают с точностью до 0,0002 г и помещают в коническую колбу емкостью 200 мл. Добавляют 50 мл воды и перемешивают до полного растворения, добавляют 3 капли раст-

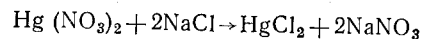
вора метилового оранжевого и титруют раствором серной или соляной кислоты до розовой окраски раствора.

Процентное содержание карбоната натрия $x_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ вычисляют по формуле

$$x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{vK \cdot 0,05300 \cdot 100}{g}, \quad (\text{VII}, 35)$$

где v — объем 1 н. раствора кислоты, израсходованный на титрование навески, мл; K — коэффициент для приведения объема кислоты, израсходованного на титрование, к точно 1 н. раствору; g — навеска прокаленной кальцинированной соды, г; 0,05300 — количество Na_2CO_3 , соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора кислоты, г.

Определение хлоридов. Метод основан на титровании ионов Cl^- азотнокислой ртутью (II) по уравнению



После достижения точки эквивалентности следующая капля раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ создает в растворе некоторое избыточное количество ионов Hg^{2+} , которые можно обнаружить индикаторами нитропруссидом натрия, дифенилкарбазоном и др. Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ в точке эквивалентности образует с ионами Hg^{2+} белый осадок, дифенилкарбазон — синее окрашивание.

При титровании $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ не требуется затраты ценных препаратов серебра, определение выполняется в кислой среде и методом прямого титрования. При выполнении данного анализа следует помнить, что соли ртути ядовиты и необходимо соблюдать осторожность в работе, в частности, надо пользоваться бюреткой с резиновой грушей, работать так, чтобы растворы соли ртути не попадали на руки.

Р е а к т и в ы:

- 1) азотная кислота, 6 н. раствор;
- 2) нитропруссид натрия, 10%-ный раствор;
- 3) нитрат ртути (II), 0,5 н. раствор.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я. Навеску испытуемой соды около 2 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу емкостью 200 мл, добавляют 50 мл воды и перемешивают до полного растворения. К раствору приливают по каплям 15 мл 6 н. раствора HNO_3 (следить за тем, чтобы не было разбрызгивания), добавляют 6—8 капель раствора $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ и титруют раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до появления мути, не исчезающей при перемешивании.

Процентное содержание хлорида натрия x_{NaCl} вычисляют по формуле

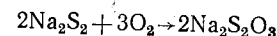
$$x_{\text{NaCl}} = \frac{vK \cdot 0,002923 \cdot 100 \cdot 100}{g(100 - x)}, \quad (\text{VII}, 36)$$

где v — объем 0,5 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на титрование испытуемой навески, мл; K — поправочный коэффициент для приведения раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ точно к 0,5 н. раствору; 0,002923 —

количество NaCl , соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора азотнокислой ртути, г; x — потеря в массе при прокаливании, вычисленная по формуле (VII, 34); g — навеска кальцинированной соды, взятая для определения, г.

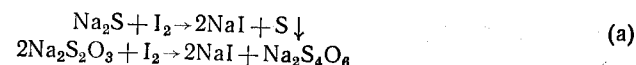
§ 61. АНАЛИЗ ПОЛИСУЛЬФИДА НАТРИЯ

Полисульфид натрия Na_2S_x (где x может изменяться от 2 до 9) образуется при взаимодействии концентрированного раствора Na_2S и серы при температуре, близкой к кипению. Растворы полисульфида имеют окраску от желтой до буро-красной. При кипячении растворов и при стоянии на воздухе полисульфид окисляется кислородом воздуха до тиосульфата:

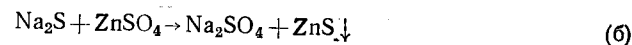


Таким образом, при стоянии раствора постепенно увеличивается концентрация тиосульфата и уменьшается концентрация сульфидов. Полисульфиды широко применяются для получения тиосульфата и сернистых красителей. В полисульфиде определяют содержание Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, общее содержанию серы, и щелочность.

Определение Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, общего содержания серы и щелочности. Для определения одновременно Na_2S и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют реакцию титрования иодом:

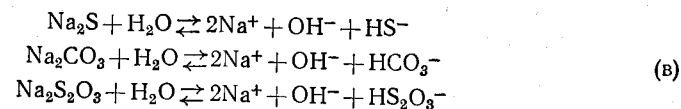


Для определения только $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сульфид натрия осаждают сульфатом цинка:

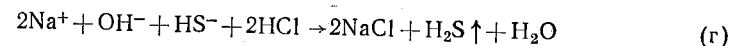


В фильтрате после отделения ZnS иодометрически определяют тиосульфат натрия. По разности между первым и вторым титрованием иодом определяют содержание сульфида натрия.

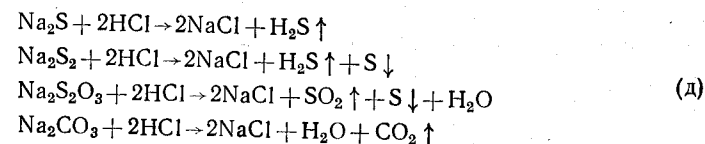
Щелочность в растворе полисульфида обусловлена гидролизом солей:



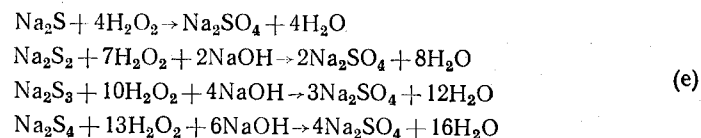
При связывании ионов OH^- кислотой гидролиз указанных солей проходит практически до конца:



Поэтому щелочность раствора полисульфида определяют титрованием кислотой:



Общее содержание серы и серы, входящей в полисульфид, определяют окислением ее перекисью водорода в щелочной среде до SO_4^{2-}



Из уравнений реакций видно, что при окислении полисульфидов перекисью водорода требуется эквивалентное количество щелочи. Поэтому к раствору полисульфида прибавляют определенный объем титрованного раствора NaOH . Щелочность раствора теперь представляет сумму общей щелочности и щелочности добавленного раствора едкого натра. Щелочь, не вступившую в реакцию при окислении, оттитровывают кислотой. Количество щелочи, израсходованное на реакцию окисления, выражается разностью между суммой общей щелочности и оттитрованным избытком ее. Например, если прибавлено $n_1 v_1$ мг-экв NaOH , общая щелочность раствора равна $n_2 v_2$ мг-экв и на титрование избытка щелочи израсходовано $n_3 v_3$ мг-экв кислоты, то содержание серы x_s в мг-экв равно

$$x_s = (n_1 v_1 + n_2 v_2) - n_3 v_3.$$

Из уравнений реакций (е) окисления серы полисульфидов видно, что на каждый избыточный атом серы расходуется при окислении две молекулы едкого натра, т. е. эквивалентный вес серы равен ее атомному весу, деленному на два.

Выполнение определения содержания тиосульфата натрия.

Реактивы:

- 1) крахмал, 1%-ный раствор;
- 2) сульфат цинка, 30%-ный раствор;
- 3) уксусная кислота, 50%-ный раствор;
- 4) иод, 0,01 н. и 0,1 н. растворы;
- 5) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

В коническую колбу емкостью 100 мл с притертой пробкой помещают 15 мл дистиллированной воды и взвешивают с точностью до 0,0002 г, затем вносят около 2 г полисульфида и снова взвешивают с точностью до 0,0002 г. По разности взвешиваний находят навеску полисульфида. Содержимое колбы количественно переводят в мерную колбу на 100 мл, содержащую 20 мл 30%-ного раствора сульфата цинка. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Затем раствор фильтруют через сухой бумажный фильтр в чистую сухую колбу. Переносят пипеткой 50 мл фильтрата в коническую колбу емкостью 100—150 мл, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и нейтрализуют уксусной кислотой. После исчезновения окраски фенолфталеина добавляют еще 1—2 мл раствора уксусной кислоты, 1 мл раствора крахмала и титруют 0,01 н. раствором иода до

появления синего окрашивания. Процентное содержание тиосульфата натрия $x_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ вычисляют по формуле

$$x_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{vK \cdot 100 \cdot 0,01581 \cdot 100}{50 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 37)$$

где v — количество иода, израсходованное на титрование, мл; K — поправочный коэффициент к 0,01 н. раствору иода; g — навеска полисульфида, г; 0,01581 — количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, соответствующее 1 мл точно 0,01 н. раствора иода, г.

Выполнение определения содержания сульфидов натрия. Около 2 г полисульфида, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл. Объем раствора доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой переводят 20 мл раствора в коническую колбу емкостью 150—200 мл, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и нейтрализуют уксусной кислотой. После исчезновения окраски фенолфталеина добавляют еще 1 мл уксусной кислоты и раствор титруют 0,1 н. раствором иода в присутствии 1 мл крахмала до появления синего окрашивания. При этом иод реагирует с сульфидом натрия и тиосульфатом, одновременно присутствующими в растворе полисульфида. Процентное содержание Na_2S $x_{\text{Na}_2\text{S}}$ рассчитывают по формуле

$$x_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{vK \cdot 0,00390 \cdot 100 \cdot 100}{20 \cdot g} - x_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} f, \quad (\text{VII}, 38)$$

где v — количество 0,1 н. раствора иода, израсходованное на титрование, мл; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору иода; g — навеска полисульфида, г; $x_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — процентное содержание тиосульфата, рассчитанное по формуле (VII, 37); f — коэффициент пересчета массы тиосульфата на массу сульфида натрия.

Выполнение определения общей щелочности.

Реактивы:

- 1) соляная кислота, 0,1 н. раствор;
- 2) едкий натр, 0,1 н. раствор;
- 3) метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Около 2 г полисульфида, взятого с точностью до 0,0002 г, растворяют в мерной колбе на 200 мл. Раствор тщательно перемешивают и сохраняют для определения щелочности и общего содержания серы. Пипеткой 50 мл полученного раствора полисульфида переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, в которую предварительно добавлено из бюретки 40 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Объем раствора доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют в сухой стакан или колбу через сухую воронку. В случае появления значительной мути в фильтрате (серы) жидкость фильтруют еще раз через тот же фильтр. Отбирают 50 мл фильтрата, переносят в коническую колбу и определяют остаток кислоты титрованием 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого.

Процентное содержание общей щелочи x_{NaOH} вычисляют по формуле

$$x_{\text{NaOH}} = \frac{\left(40K - vK_1 \frac{100}{50}\right) 0,00400 \cdot 200 \cdot 100}{50 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 39)$$

где K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору соляной кислоты; K_1 — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору едкого натра; v — количество едкого натра, израсходованное на титрование, *мл*; g — навеска полисульфида, *г*; 0,00400 — количество NaOH, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора HCl, *г*.

Выполнение определения общего содержания серы.

Реактивы:

- 1) едкий натр, 0,1 н. раствор;
- 2) перекись водорода, 30%-ный раствор;
- 3) соляная кислота, 0,1 н. раствор;
- 4) метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

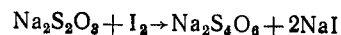
Пипеткой 25 *мл* фильтрата, приготовленного для определения общей щелочности, переносят в колбу для титрования емкостью 150—200 *мл*, добавляют 40 *мл* 0,1 н. раствора едкого натра и 5—10 *мл* 30%-ного раствора перекиси водорода. Осторожно перемешивают и выдерживают 10 *мин*. За это время жидкость должна обесцветиться и стать прозрачной вследствие окисления серы в сульфат-ион. Через 10 *мин* избыток щелочи оттитровывают 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого до перехода окраски из желтой в розовую. При расчете учитывают щелочность полисульфида, которую прибавляют к количеству взятого NaOH.

Процентное содержание серы x_s вычисляют по формуле

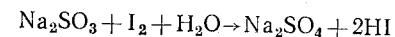
$$x_s = \frac{\left[\frac{\left(40K - vK_1 \frac{100}{50}\right)}{2} + 40K_1 - v_1K \right] 200 \cdot 0,00160 \cdot 100}{25 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 40)$$

где K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору соляной кислоты; v — количество едкого натра, израсходованное на титрование при определении общей щелочности в полисульфиде, *мл*; K_1 — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору едкого натра; v_1 — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование при определении серы, *мл*; g — навеска полисульфида, *г*; 0,00160 — количество серы, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора соляной кислоты, *г*.

Определение тиосульфата натрия в сухом продукте. Определение основано на окислении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствором иода. Количество титрованного раствора иода, вступившего в реакцию, эквивалентно содержанию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



При этом также будут титроваться примеси сульфитных соединений:



Для связывания сульфитных соединений добавляют формалин. Формальдегид связывает ионы SO_3^{2-} в формальдегидбисульфитное соединение, которое не вступает в реакцию с иодом и не мешает определению тиосульфата. Кроме того, обработанный формальдегидом анализируемый раствор очень стоек к кислороду воздуха, и поэтому титрование можно проводить в открытых сосудах.

Реактивы:

- 1) иод, 0,1 н. раствор;
- 2) формалин, 40%-ный раствор, нейтрализованный по фенолфталеину;
- 3) крахмал, 0,5%-ный раствор.

Выполнение определения. Около 1 *г* продукта взвешивают с точностью до 0,0002 *г*, помещают в коническую колбу емкостью 250 *мл*, растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 5 *мл* 40%-ного раствора формалина, 1 *мл* 0,5%-ного раствора крахмала и титруют раствором иода до появления синей окраски.

Процентное содержание тиосульфата натрия $x_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ вычисляют по формуле

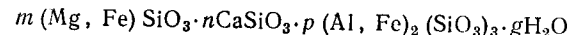
$$x = \frac{v \cdot 0,01581 \cdot 100}{g}, \quad (\text{VII}, 41)$$

где v — объем 0,1 н. раствора иода, израсходованный на титрование навески, *мл*; g — навеска анализируемого продукта, *г*; 0,01581 — количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора иода, *г*.

§ 62. СИЛИКАТЫ

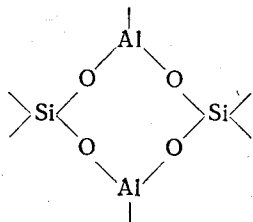
К силикатам принадлежат горные породы, огнеупорные материалы, стекла, цементы, глазури, зола горючих материалов, известняки, наждак и др. Все эти материалы обычно содержат кремниевую кислоту, окись алюминия, окислы железа, титана, марганца, магния, кальция, натрия, калия, серный ангидрид, двуокись углерода, фтор, хлор. Эти компоненты не всегда присутствуют одновременно. Содержание их в анализируемых пробах бывает различным, однако некоторые из них, например титан, марганец, фосфорный ангидрид, содержатся в небольших количествах. Помимо обычных составляющих, силикаты содержат и другие менее распространенные элементы: бор, барий, цинк, олово, свинец, сурьму, мышьяк, бериллий, цирконий, литий, а также небольшие количества хрома, никеля.

Силикаты — это соли кремниевых кислот естественного происхождения или же переработанные в тот или иной продукт (кирпич, керамические изделия, стекло, цемент и т. д.). По типу кремниевых кислот силикаты подразделяют на *метасиликаты* — соли метакремниевой кислоты H_2SiO_3 , например, волластонит CaSiO_3 (роговая обманка) — простой метасиликат; сложная смесь метасиликатов имеет состав



ортосиликаты — соли ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , например, оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$, каламин $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$; *полисиликаты* — производные сложных кремниевых кислот, например диметакремниевой кислоты $H_2Si_2O_5$. К ним относится серпентин $Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$.

Распространены также сложные силикаты: алюмосиликаты, ортоклаз $K_2Al_2Si_6O_{16}$, нефелин $(Na, K)_2Al_2Si_2O_8$, ферросиликаты, хромосиликаты и др. Исследованиями акад. В. И. Вернадского доказано строение этих сложных соединений. Он установил наличие связанной между собой группы атомов Si, Al, O:



Эту группу В. И. Вернадский назвал каолиновым ядром. К свободным валентностям алюминия и кремния могут быть присоединены другие группы атомов; при этом образуются сложные силикаты. Силикаты — вещества наиболее распространенные в природе; они в виде примесей встречаются почти во всех других природных материалах. Так, основная масса известняков $CaCO_3$ и доломитов $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ состоит из карбонатов, но они всегда содержат алюмосиликаты. Все руды содержат в виде примесей силикаты. При выплавке металлов из руд эти примеси переходят в шлак, следовательно, он содержит в основном силикатные соединения.

Керамические изделия изготовляют из природных силикатов — глины, песка и др. При обжиге происходит перегруппировка атомов и образуются новые соединения, но в составе готового изделия остаются все элементы, имеющиеся в сырье. Цемент получают спеканием при высокой температуре глины с известью, т. е. в состав его входит силикат кальция и алюминия.

Сложность состава, особенно природных материалов, требует от аналитика большой осторожности при выполнении анализа.

§ 63. АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Определение влаги. Сырьевые материалы, песок, глина, руды, керамические массы и сырьевые смеси содержат некоторое количество влаги. При определении влажности следует отличать общую влагу, включающую в себя естественную влагу, воду затворения и гигроскопическую влагу от химически связанной воды, включая и кристаллизационную воду.

Химически связанная вода входит в состав молекулы данного вещества; с ее удалением разрушается молекула вещества и меняются его свойства. Химически связанная вода удаляется в процессе хими-

ческой реакции разложения вещества. Примером такой реакции может служить дегидратация каолинита. Последний при нагревании до $100-110^\circ$ теряет только гигроскопическую влагу, а химически связанная вода в нем остается и может быть удалена лишь при 500° . С удалением химически связанной воды каолинит теряет пластичность. С удалением кристаллизационной воды кристалл разрушается, но основные свойства вещества сохраняются. Так, например, десятиводный карбонат натрия $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ при нагревании до 250° теряет кристаллизационную воду и превращается в белый аморфный порошок, но главные химические свойства его остаются неизменными.

Для определения гигроскопической влаги и влаги затворения (общая влажность) существует ряд методов: высушивание навески испытуемого вещества в сушильном шкафу до постоянной массы, спиртовой метод, метод отгонки воды с ксилолом или толуолом, метод ускоренной сушки в струе сухого воздуха, карбидный метод и др. Наиболее точные результаты получают при высушивании навески в сушильном шкафу до постоянной массы. Однако на эту операцию затрачивается много времени. Меньше времени занимает определение влаги при помощи перегонки с ксилолом или толуолом (метод Дина — Старка), особенно при большом содержании влаги в веществе, или если при нагревании в сушильном шкафу при температуре $100-110^\circ$ анализируемое вещество разлагается.

Выполнение определения. Предварительно измельченную анализируемую пробу доводят до воздушно-сухого состояния. Для этого пробу сушат на воздухе при комнатной температуре до тех пор, пока она не перестанет прилипать к стеклянной палочке. В чистый бюкс, взвешенный на аналитических весах, помещают $1-2$ г воздушно-сухой пробы анализируемого вещества, взятой с точностью до $0,0002$ г. Пробу высушивают в сушильном шкафу при $105-110^\circ$ до постоянной массы. На удаление гигроскопической влаги из цемента затрачивается обычно 3 ч, из глины — 2 ч, из доломита, шамота и других — около 1 ч.

Процентное содержание гигроскопической влаги W вычисляют по формуле

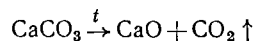
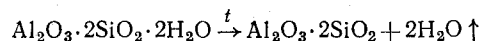
$$W = \frac{(g_1 - g_2) 100}{g_1}, \quad (VII, 42)$$

где g_1 — навеска до высушивания, г; g_2 — масса навески после высушивания, г.

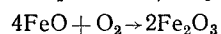
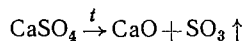
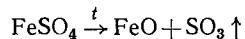
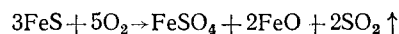
При этом определении получают данные, характеризующие не только содержание гигроскопической влаги, но отчасти содержание адсорбированных газов и летучих органических веществ, удаляющихся при нагревании.

Определение летучих веществ. Летучие вещества определяют прокаливанием навески анализируемого вещества при температуре $900-1000^\circ$. Во время прокаливания сырьевых материалов происходит разложение ряда веществ с выделением газообразной фазы. Прежде всего

удаляется гигроскопическая и химически связанная вода, происходит также разложение гидросиликатов и карбонатов по уравнениям



При прокаливании происходит окисление сульфидов в сульфаты и пирита в сульфат, сопровождающееся выделением SO_2 , окисление органических веществ с выделением газообразных продуктов, разложение сульфатов и частичная возгонка хлоридов:



Окисление FeO в Fe_2O_3 сопровождается увеличением массы нелетучих веществ.

Выполнение определения. Для определения летучих веществ берут навеску около 0,5 г воздушно-сухой пробы, помещают ее в прокаленный до постоянной массы фарфоровый или платиновый тигель и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Тигель с навеской помещают в муфельную печь и прокаливают при 1000° до постоянной массы. Первое взвешивание делают через 40 мин после прокаливания.

Процентное содержание летучих веществ x определяют по формуле

$$x = \left[\frac{(g_1 - g_2) 100}{g_1} - W \right] \left(\frac{100}{100 - W} \right), \quad (\text{VII}, 43)$$

где g_1 — масса воздушно-сухой пробы, г; g_2 — масса пробы после прокаливания, г; W — содержание гигроскопической влаги, вычисленной по формуле (VII, 42), %.

Растворение силикатов. Все силикатные материалы по растворимости в воде и минеральных кислотах можно разделить на три группы: растворимые в воде (силикаты щелочных металлов («жидкое стекло») и частично искусственные цеолиты); разлагающиеся кислотами (форстерит, нефелин, каолинит, анортит и др.), не разлагающиеся кислотами (эта группа включает большую часть силикатных материалов, глины и т. д.).

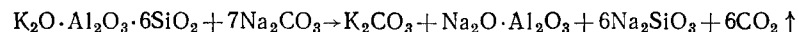
Материалы, растворимые в кислотах, обрабатывают соответствующими кислотами, например, нефелин, форстерит — соляной кислотой, каолинит — концентрированной серной кислотой. Если исследуемое вещество не разлагается кислотами, его сплавляют с так называемыми «плавнями». В качестве плавней применяют главным образом соду, смесь соды и поташа, реже — борный ангидрид или буру, бисульфат или пиросульфат калия, смесь соды с селитрой, перекись натрия. Би-

сульфат и пиросульфат калия применяют в основном для сплавления смешанных прокаленных осадков, образовавшихся в ходе анализа.

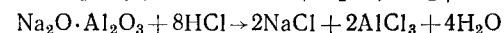
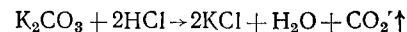
Перекись натрия и смесь соды с селитрой применяют в тех случаях, когда нужно окислить какой-либо из определяемых элементов. Плавень выбирают в зависимости от типа исследуемого вещества. Для силикатов и многих материалов, не растворимых в кислотах, в качестве плавней применяют соду, поташ или их смесь, а также смесь соды с бурой. При сплавлении образуются щелочные силикаты. Каолинит при сплавлении разлагается по уравнению



Полевые шпаты разлагаются по уравнению



В результате сплавления силикат переходит в растворимую форму, а образующиеся карбонаты и окислы металлов легко растворяются в кислотах:



Реактивы:

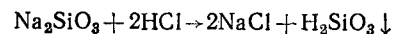
- 1) карбонат натрия, безводный, х. ч.;
- 2) соляная кислота, 10%-ный раствор, х. ч.;
- 3) нитрат калия, х. ч.

Выполнение определения. Для растворения силикатов навеску испытуемого материала, хорошо растертую в агатовой ступке (при анализе глины и цемента можно ограничиться растиранием в фарфоровой ступке), в количестве 0,5—1,0 г отвешивают в платиновом тигле с точностью до 0,0002 г. К навеске добавляют 4—6 г безводной соды или смеси соды с поташем. Для реакции окисления можно добавить небольшое количество нитрата калия. Размер платинового тигля должен быть такой, чтобы он не более чем на половину был заполнен порошком. Содержимое тигля осторожно и тщательно перемешивают шпателем, затем смесь сверху засыпают 1—2 г чистой соды.

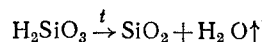
После этого тигель помещают в разогретую до 200 — 300° муфельную печь и медленно нагревают до 800 — 900° в течение 40—60 мин (сплавление можно производить и на газовой горелке). При этом надо следить, чтобы расплав не разбрызгивался. Сплавление следует считать законченным через 10 мин после прекращения выделения CO_2 . Тигель щипцами вынимают из муфельной печи и, наклоняя его, равномерно распределяют плав по его стенкам, давая тиглю при этом немного остыть, а затем опускают в холодную воду, так чтобы последняя не попала в расплав. Тигель быстро охлаждается, расплавленная масса трескается и отскакивает от стенок. Плав переносят в фарфоровую чашку емкостью 200—250 мл и растворяют в 30—40 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Тигель несколько раз ополаскивают 10%-ным раствором HCl , сливая раствор в фарфоровую чашку. Полученный раствор используют для определения кремниевой кислоты и последующего анализа.

Иногда при охлаждении тигля холодной водой плав не отстаёт от стенок тигля, в особенности, если навеска содержала значительное количество Al_2O_3 . В этом случае тигель с расплавом помещают в фарфоровую чашку с 10%-ным раствором HCl так, чтобы тигель больше чем на половину был погружен в раствор. Чашку закрывают часовым стеклом и оставляют до полного растворения плава. Затем тигель вынимают, ополаскивают его 3—4 раза 10%-ным раствором HCl , сливая промывные воды в фарфоровую чашку. Полученный раствор используют для определения кремниевое ангидрида и дальнейшего анализа.

Определение кремниевое ангидрида. При растворении плава в соляной кислоте выделяется кремниевая кислота:



Некоторая часть образовавшейся кремниевое кислоты остается в растворе в виде гидрозоля. Чтобы перевести ее полностью в осадок, раствор плава выпаривают и остаток от выпаривания высушивают, при этом золь кремниевое кислоты переходит в гель. При прокаливании до 1000° кремниевая кислота теряет воду, превращаясь в кремниевый ангидрид



Реактивы:

- 1) соляная кислота (пл. 1,19), х. ч.;
- 2) плавиковая кислота, 40%-ный раствор;
- 3) нитрат серебра, 1%-ный раствор;
- 4) серная кислота (пл. 1,84), х. ч.

Выполнение определения. Раствор в фарфоровой чашке после выщелачивания плава разбавляют 10%-ным раствором соляной кислоты до 150 мл и выпаривают досуха на водяной бане (избегать разбрызгивания). Затем добавляют 10 мл соляной кислоты (пл. 1,19) и снова выпаривают на водяной бане досуха. После этого сухой остаток сушат 1 ч в сушильном шкафу при 120° . Более эффективна сушка на водяной бане до полного удаления запаха HCl с последующим прокаливанием в течение 2 ч.

Содержимое чашки охлаждают и осторожно смачивают 15 мл соляной кислоты (пл. 1,19), прибавляя ее по каплям. Покрывают чашку часовым стеклом и оставляют стоять 10 мин. После этого содержимое чашки обрабатывают 70—80 мл горячей дистиллированной воды, дают стоять 10 мин на кипящей водяной бане и отстоявшийся раствор фильтруют через фильтр с «красной лентой», не перенося осадка на фильтр. Осадок в чашке промывают горячей водой, вначале декантацией, затем переносят его на фильтр и промывают на фильтре до исчезновения ионов хлора (реакция с нитратом серебра в промывных водах).

Для удаления невидимых на белом фоне чашки оставшихся крупинок кремниевое кислоты чашку протирают маленьким кусочком фильтровальной бумаги, который присоединяют к осадку 1 на фильтре. Фильтрат количественно переносят в ту же чашку, в которой проводилось выпаривание, и вторично выпаривают досуха и до удаления

запаха HCl . После охлаждения сухой остаток в чашке смачивают по каплям 5—7 мл соляной кислоты (пл. 1,19). Затем содержимое чашки обрабатывают 30 мл горячей дистиллированной воды и выдерживают 10 мин на кипящей водяной бане, отстоявшийся раствор сливают, осадок промывают горячей водой методом декантации, затем количественно переносят на фильтр «красная лента» и промывают до отсутствия ионов хлора в промывных водах. Фильтрат и промывные воды собирают в чистую колбу (фильтрат 1) и сохраняют для дальнейших анализов. Осадок на фильтре присоединяют к осадку 1 кремниевое кислоты.

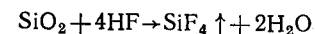
Общий осадок кремниевое кислоты вместе с фильтрами озоляют вначале при низкой температуре во взвешенном и прокаленном платиновом или фарфоровом тигле на пламени газовой горелки, помещая тигель на асбестовую сетку, затем на голом огне, постепенно увеличивая пламя. Под конец прокаливают до постоянной массы в муфельной печи (в течение 30—50 мин при $1000—1100^\circ$).

Процентное содержание SiO_2 x_{SiO_2} вычисляют по формуле

$$x_{SiO_2} = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{g(100 - W)}, \quad (VII, 44)$$

где a — масса прокаленного осадка SiO_2 , г; g — навеска силиката, г; W — содержание гигроскопической влаги, рассчитанное по формуле (VII, 42).

Весовая форма SiO_2 белого цвета, но иногда она имеет буроватый оттенок. Это значит, что кремниевая кислота частично адсорбировала полуторные окислы (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2). В таком случае для получения более точного результата прокаленный осадок кремниевое ангидрида смачивают (только в платиновом тигле) двумя-тремя каплями дистиллированной воды и прибавляют 0,5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84). При этом тигель разогревается. После того как он остынет, в него (в вытяжном шкафу) приливают 7 мл 40%-ного раствора плавиковой кислоты. Тигель нагревают на водяной бане до удаления плавиковой кислоты, при этом образуется SiF_4 , который улетучивается, а окислы металлов остаются в тигле:



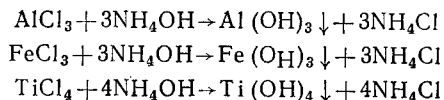
После удаления плавиковой кислоты тигель нагревают через сетку на газовой горелке, а затем в муфельной печи до постоянной массы (осадок 3). Процентное содержание SiO_2 x_{SiO_2} вычисляют по формуле

$$x_{SiO_2} = \frac{(g_1 - g_2) 100 \cdot 100}{g(100 - W)}, \quad (VII, 45)$$

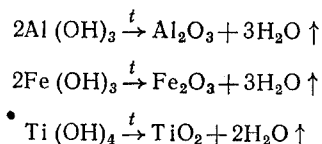
где g_1 — масса прокаленного тигля (с SiO_2) до прибавления плавиковой кислоты, г; g_2 — масса прокаленного тигля после прибавления плавиковой кислоты, г; g — навеска силиката, г; W — содержание гигроскопической воды, вычисленное по формуле (VII, 42).

После удаления SiO_2 оставшийся в тигле осадок 3 присоединяют к сумме полуторных окислов.

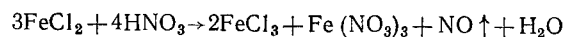
Определение содержания полуторных окислов железа, алюминия и титана. Фильтрат после удаления SiO_2 содержит хлористые соли титана, алюминия, железа, магния, кальция, калия и натрия, а также небольшие примеси солей других металлов. В этом фильтрате определяют в первую очередь суммарное количество полуторных окислов: Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 . При действии аммиака на фильтрат происходит осаждение гидроокисей этих металлов:



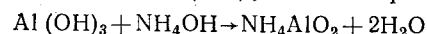
Гидроокиси при прокаливании переходят в окислы, которые взвешивают:



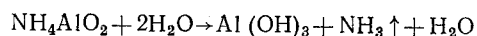
После отделения кремниевой кислоты железо в фильтрате может присутствовать в виде Fe^{2+} и Fe^{3+} , осаждение его может быть неполным. В растворе имеется большое количество аммонийных солей, вследствие чего диссоциация NH_4OH сильно подавлена. Концентрация ионов OH^- в растворе мала, а $\text{Fe}(\text{OH})_2$ имеет довольно большое значение произведения растворимости ($4,8 \cdot 10^{-16}$), следовательно, осаждение его будет неполным. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ имеет значительно меньшую величину ПР ($3,8 \times 10^{-38}$), поэтому при той же концентрации ионов OH^- осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ будет более полным. Для окисления двухвалентного железа в трехвалентное к фильтрату добавляют азотную кислоту:



Затем производят осаждение аммиаком. Следует избегать большого избытка аммиака, так как $\text{Al}(\text{OH})_3$ частично растворим в нем:



Во избежание этого осаждение следует вести при кипячении до исчезновения запаха аммиака. Образующийся алюминат при этом гидролизуется:



Выделяющийся NH_4OH при кипячении разлагается и улетучивается. Кипячение в присутствии аммонийных солей предупреждает образование коллоидных растворов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и способствует коагуляции их в осадок. В присутствии аммонийных солей аммиак не осаждает гидроокисей кальция и магния, присутствующих в фильтрате, так как кальций образует достаточно устойчивый растворимый комплекс, магний же не выпадает в осадок вследствие малой концентрации ионов OH^- в растворе.

Реактивы:

- 1) хлорид аммония, х. ч.;
- 2) азотная кислота (пл. 1,4), х. ч.;
- 3) аммиак, 10%-ный водный раствор;
- 4) нитрат аммония, 3%-ный раствор;
- 5) нитрат серебра, 0,5%-ный раствор.

Выполнение определения. Фильтрат 1 (см. стр. 453) упаривают до 200 мл, к горячему раствору прибавляют 1,5 г хлорида аммония, 5—7 капель азотной кислоты (пл. 1,4), 3—4 капли метилового красного и по каплям 10%-ный раствор аммиака до образования желтой окраски раствора. Раствор нагревают до кипения и оставляют на 5—10 мин в теплом месте до осветления жидкости над осадком, затем фильтруют через беззольный фильтр с «красной лентой», собирая фильтрат и промывные воды в чистую колбу — раствор 2. Осадок на фильтре промывают 3—4 раза 3%-ным раствором нитрата аммония до исчезновения реакции на ион хлора. Раствор 2 сохраняют для дальнейшего анализа.

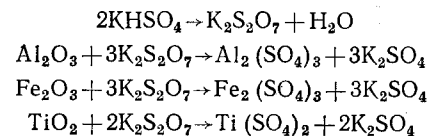
Осадок вместе с фильтром переносят в прокаленный взвешенный тигель, если производилось удаление SiO_2 плавиковой кислотой, то осадок помещают в этот тигель к осадку 3, озолотят и прокаливают при температуре 1000—1100° в течение 1 ч, так как обезвоживание гидроокиси алюминия происходит при этой температуре, но при этом Fe_2O_3 переходит частично в Fe_3O_4 . Для перевода Fe_3O_4 снова в Fe_2O_3 прокаливание надо закончить при температуре 800—900° в открытом тигле. Процентное содержание полуторных окислов $x_{\text{R}_2\text{O}_3}$ вычисляют по формуле

$$x_{\text{R}_2\text{O}_3} = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{g(100 - W)}, \quad (\text{VII}, 46)$$

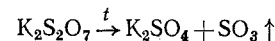
где a — масса полуторных окислов после прокаливании, г; g — навеска силиката, г; W — содержание гигроскопической воды, вычисленное по формуле (VII, 42).

Если осадок гидроокисей велик и может содержать соосажденные примеси, то после отфильтровывания его растворяют в соляной кислоте и вновь осаждают аммиаком, затем промывают, прокаливают и взвешивают.

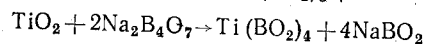
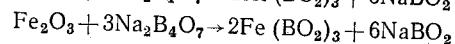
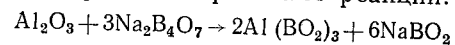
Определение окислов железа. Для определения железа и титана полуторные окислы переводят в растворимое состояние сплавлением с пиросульфатом или бисульфатом калия. Бисульфат калия применяют только в отсутствии пиросульфата, так как при сплавлении бисульфат калия переходит в пиросульфат, который взаимодействует с полуторными окислами:



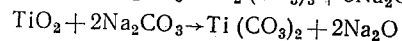
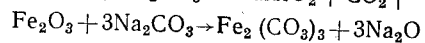
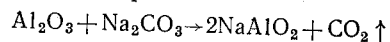
При сплавлении происходит частичное разложение пиросульфата:



Выделяющийся SO_3 вызывает вспучивание расплава. Сплавление можно проводить также со смесью безводной соды и безводной буры в соотношении 2 : 1, при этом протекают реакции:



Одновременно протекают реакции:



Сплавление ведут до образования прозрачного плава, который выщелачивают 3%-ным раствором серной кислоты. В полученном растворе определяют железо перманганатометрическим методом. Для этого $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ восстанавливают до FeSO_4 различными восстановителями. Если содержание титана небольшое, можно проводить определение железа, не отделяя титана, так как ионы четырехвалентного титана восстанавливаются только после восстановления ионов трехвалентного железа, а ионы трехвалентного титана быстро снова окисляются в четырехвалентное состояние кислородом воздуха. В анализируемом растворе допустимо до 0,02 г титановой кислоты, количество которой также не мешает определению железа. В случае присутствия большего количества титана применяют несколько иной способ определения железа.

Р е а к т и в ы:

- 1) пиросульфат или бисульфат калия;
- 2) серная кислота, х. ч., 3%-ный раствор;
- 3) серная кислота, х. ч., 20%-ный раствор;
- 4) цинк гранулированный, чистый;
- 5) перманганат калия, 0,1 н. раствор.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я. К прокаленному осадку полуторных окислов в платиновом тигле прибавляют 14-кратное количество пиросульфата или бисульфата калия и сплавляют при красном калении до получения прозрачного сплава, затем охлаждают. Сплав количественно извлекают 3%-ным раствором серной кислоты. Полученный раствор переводят в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Полученный раствор 3 используют для определения железа и титана.

Для определения железа 100 мл раствора 3 помещают в плоскодонную колбу емкостью 250—300 мл, прибавляют 50 мл 20%-ного раствора серной кислоты и 5 г гранулированного цинка. Восстановление ведут (под тягой) до тех пор, пока раствор станет бесцветным или слегка зеленоватым. Колбу с раствором охлаждают водопроводной водой. Осторожно сливают основную массу прозрачной жидкости в чистую колбу емкостью 500 мл. В колбу с оставшимся раствором и цинком добавляют 50 мл дистиллированной воды, ополаскивая ее стенки, и цинк отфильтровывают через бумажный фильтр, собирая фильтрат в ту же колбу

456

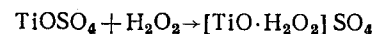
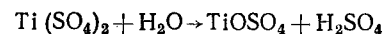
емкостью 500 мл. Колбу, в которой велось восстановление, и фильтр промывают 3—4 раза дистиллированной водой, собирая промывные воды в колбу с основным фильтратом. Полученный раствор подогревают до 60—70° и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабо-розовой окраски.

Процентное содержание Fe_2O_3 $x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ вычисляют по формуле

$$x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{vK \cdot 250 \cdot 0,007985 \cdot 100 \cdot 100}{v_1 g (100 - W)}, \quad (\text{VII}, 47)$$

где v — количество 0,1 н. раствора перманганата калия, израсходованное на титрование, мл; K — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору перманганата калия; v_1 — количество испытуемого раствора, взятое для определения железа, мл; g — навеска силиката, взятая для сплавления; W — содержание гигроскопической влаги в анализируемом образце, %; 0,00799 — количество Fe_2O_3 , соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора KMnO_4 , г.

О п р е д е л е н и е т и т а н а. Колориметрическое определение титана основано на реакции с перекисью водорода. При добавлении перекиси водорода к кислому раствору соли титана образуется вещество желтого цвета

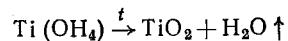


окраску которого сравнивают с интенсивностью окраски стандартного раствора. Можно также пользоваться методами стандартных серий или колориметрического титрования. Для полного связывания титана в окрашенное соединение необходим некоторый избыток перекиси водорода. Окрашенное в желтый цвет перекисное соединение титана образуется только в кислой среде. При повышении pH окраска ослабевает или совсем исчезает. Трехвалентное железо, особенно в солянокислых растворах, образует окрашенный в желтый цвет хлоридный комплекс железа и мешает определению титана с перекисью водорода. Поэтому определение титана лучше проводить в сернокислой среде, так как кислый раствор сернокислого железа очень слабо окрашен. Большие количества железа необходимо отделить методом электролиза, извлечением эфиром или купферонным методом.

Р е а к т и в ы:

1) стандартный раствор титана: 1 г двуокиси титана смешивают в платиновом или фарфоровом тигле с 8 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или KH_2SO_4 и сплавляют до тех пор, пока масса в тигле не расплавится. Затем сплав охлаждают, переносят в стакан, вливают 50—60 мл 10%-ной серной кислоты и нагревают, размельчая сплав стеклянной палочкой. Сплав почти никогда не растворяется полностью, и некоторая часть титана остается в осадке. Оставшийся осадок отфильтровывают, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 500 мл, добавляют 220 мл 10%-ного раствора серной кислоты, доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. Содержание титана определяют весовым методом. Для этого помещают пипеткой 50 мл раствора титана в стакан емкостью 150—200 мл, нагревают до кипения и осаждают титан 10%-ным раствором аммиака, приливая небольшой избыток (до слабого запаха). Скоагулированный осадок отфильтровывают через фильтр («белая лента») и промывают горячей

водой. Фильтр с осадком высушивают, озолотят и прокаливают при температуре 900—1000° до постоянной массы:



По массе TiO_2 определяют содержание титана в 1 мл стандартного раствора по формуле

$$T_{\text{Ti}} = \frac{gf}{50},$$

где g — масса двуокиси титана, g ; f — фактор пересчета массы двуокиси титана на массу титана;

- 2) пиросульфат или бисульфат калия;
- 3) серная кислота, х. ч., 10- и 5%-ные растворы;
- 4) аммиак, х. ч., 10%-ный водный раствор;
- 5) перекись водорода, 3%-ный раствор.

Выполнение определения. В один из двух одинаковых цилиндров емкостью 100 мл вливают 50 мл раствора 3, в другой 45 мл 5%-ного раствора серной кислоты, затем в оба цилиндра приливают по 3—5 мл 3%-ной перекиси водорода. После этого в цилиндр, содержащий серную кислоту, добавляют из бюретки по каплям при размешивании стандартный раствор сернокислого титана до тех пор, пока интенсивность желтой окраски в обоих цилиндрах не станет одинаковой. Необходимо, чтобы при окончательном сравнении окрасок объем растворов в обоих цилиндрах также был одинаков. В случае необходимости в один из цилиндров приливают немного 5%-ной серной кислоты. Процентное содержание титана x_{Ti} рассчитывают по формуле

$$x_{\text{Ti}} = \frac{v T_{\text{Ti}} 250 \cdot 100 \cdot 100}{50 \cdot g (100 - W)}, \quad (\text{VII}, 48)$$

где v — количество стандартного раствора, израсходованное на титрование, мл; T_{Ti} — титр стандартного раствора титана, г/мл; g — навеска силиката, г; W — количество гигроскопической влаги, рассчитанное по формуле (VII, 42); 250 — общее содержание анализируемого раствора в мерной колбе, мл; 50 — количество раствора, взятое для определения титана, мл.

Содержание титана можно определить фотоколориметрическим методом. Интенсивность желтой окраски измеряют, пользуясь синим светофильтром и кюветой толщиной слоя 50 мм. Содержание титана определяют по калибровочной кривой.

Процентное содержание титана вычисляют по формуле

$$x_{\text{Ti}} = \frac{c_{\text{Ti}} 250 \cdot 100 \cdot 100}{g \cdot 50 (100 - W)}, \quad (\text{VII}, 49)$$

где c_{Ti} — концентрация титана, найденная по калибровочной кривой, г/мл; g — навеска силиката, г; W — количество гигроскопической влаги, рассчитанное по формуле (VII, 42), %.

Построение калибровочной кривой. В 6 мерных колб емкостью 100 мл помещают стандартный раствор титана из

бюретки, содержащий 0,2, 0,4, 0,6, 1,0, 1,2 мг титана, седьмая колба служит раствором сравнения. Во все колбы добавляют 50 мл 5%-ного раствора серной кислоты, 5 мл 3%-ной перекиси водорода, перемешивают, разбавляют 5%-ным раствором H_2SO_4 до метки и снова перемешивают. Интенсивность окраски растворов измеряют на фотоколориметре с синим светофильтром в кювете толщиной слоя 50 мм и строят график зависимости оптической плотности растворов D от концентрации титана c_{Ti} (см. рис. 114).

Определение окиси алюминия. Окись алюминия Al_2O_3 определяют по разности между процентным содержанием полуторных окислов и общим содержанием окиси железа и титана:

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = x_{\text{R}_2\text{O}_3} - (x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + x_{\text{TiO}_2}),$$

$$x_{\text{TiO}_2} = x_{\text{Ti}} f,$$

где f — фактор пересчета массы титана на массу двуокиси титана.

§ 64. АНАЛИЗ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

Цемент является вяжущим строительным материалом. К важным свойствам цемента относится его способность затвердевать не только на воздухе, но и под водой. Цемент вырабатывается искусственно и представляет собой зеленовато-серый порошок, состоящий из смеси различных силикатов и алюмосиликатов кальция: Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$. Будучи замешен с водой, он образует быстро отвердевающую массу. Состав цементов выражают обычно в виде весового процентного содержания входящих в них окислов (в основном CaO , SiO_2 , Al_2O_3).

Весовое отношение CaO к общему содержанию SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 называется *гидро модулем цемента* и хорошо характеризует его технические качества. Гидро модуль обычного (силикатного-портландского) цемента составляет около 2.

Приблизительный состав портландцемента (%): потери при прокаливании 2; нерастворимый остаток в концентрированной соляной кислоте 0,5; окись кальция 63; окись магния 1,5; двуокись кремния 22; окись алюминия 6; окись железа 3.

Цемент широко применяют для изготовления самостоятельного строительного материала — бетона и железобетона.

Определение гигроскопической влаги. Около 2 г цемента помещают в предварительно высушенный до постоянной массы бюкс, взвешивают с точностью до 0,0002 г и помещают на 3 ч в сушильный шкаф при температуре 105—110°. Бюкс должен быть открыт, а крышка положена в шкафу рядом с ним. По истечении 3 ч бюкс вынимают из шкафа щипцами с резиновыми наконечниками, закрывают неплотно крышкой и охлаждают в эксикаторе 20 мин. Затем стаканчик закрывают плотно крышкой и взвешивают. Для проверки постоянства массы производят повторное высушивание навески в продолжение 1 ч.

Процентное содержание гигроскопической влаги W вычисляют по формуле

$$W = \frac{(g - g_1) 100}{g}, \quad (\text{VII}, 50)$$

где g — масса цемента до высушивания, г; g_1 — масса цемента после высушивания, г.

Определение потерь при прокаливании. Потери при прокаливании характеризуют содержание летучих и разлагающихся при нагревании веществ в цементе. Около 1 г испытуемого цемента взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, закрывают крышкой, нагревают в течение 5 мин на горелке, а затем в течение 15 мин в муфельной печи при температуре 950—1050°. После прокаливания тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

Потерю при прокаливании x_1 в процентах вычисляют по формуле

$$x_1 = \left[\frac{(g - g_1) 100}{g} - W \right] \frac{100}{100 - W}, \quad (\text{VII}, 51)$$

где g — масса цемента до прокаливания, г; g_1 — масса цемента после прокаливания, г; W — содержание гигроскопической влаги, вычисленное по формуле (VII, 50), %.

Определение нерастворимого остатка. Нерастворимый остаток в соляной кислоте характеризует количество нерастворяющихся исходных веществ.

Реактивы:

- 1) соляная кислота (пл. 1,185), разбавленная (1 : 9);
- 2) углекислый натрий, прокаленный, 5%-ный раствор;
- 3) азотнокислое серебро, 1%-ный раствор, подкисленный азотной кислотой.

Выполнение определения. Около 1 г цемента взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 150 мл, прибавляют при помешивании 25 мл воды, 5 мл соляной кислоты (пл. 1,185), осадок растирают стеклянной палочкой и доводят объем раствора водой до 50 мл. Стакан закрывают часовым стеклом и помещают на кипящую водяную баню. По истечении 15 мин жидкость фильтруют через неплотный беззольный фильтр и промывают осадок холодной водой до исчезновения реакции на ион хлора (проба раствором азотнокислого серебра).

Осадок вместе с фильтром переносят в стакан, в котором производилась обработка навески водой и соляной кислотой, и приливают при помешивании 30 мл горячего 5%-ного раствора углекислого натрия. Затем стакан накрывают часовым стеклом, помещают на асбестовую сетку и нагревают 15 мин при температуре, близкой к кипению. Жидкость фильтруют через двойной неплотный беззольный фильтр, осадок промывают 5—6 раз горячей водой, после чего осадок смачивают 10—12 каплями раствора соляной кислоты (1 : 9) и снова промывают горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора. Осадок

с фильтром помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи до постоянной массы.

Содержание нерастворимого остатка x_2 в процентах вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{g_1 100 \cdot 100}{g(100 - W)}, \quad (\text{VII}, 52)$$

где g — масса испытуемого цемента, г; g_1 — масса нерастворимого остатка после прокаливания, г; W — содержание гигроскопической влаги, рассчитанное по формуле (VII, 50), %.

Определение кремниевой кислоты в портландцементах и шлакопортландцементах.

Реактивы:

- 1) соляная кислота (пл. 1,185);
- 2) серная кислота (пл. 1,835);
- 3) азотная кислота (пл. 1,4);
- 4) нитрат серебра, 1%-ный раствор; 1 г азотнокислого серебра растворяют в 90 мл воды и подкисляют 5—10 мл азотной кислоты;
- 5) фтористоводородная кислота (плавиковая), 40%-ная.

Выполнение определения. Около 0,4 г испытуемого цемента взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в фарфоровую чашечку, смачивают 15 мл воды, прибавляют при перемешивании 10 мл соляной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане. По охлаждении содержимое чашки смачивают 3—4 мл соляной кислоты, накрывают чашку стеклом и оставляют стоять в течение 5 мин, добавляют 30 мл горячей воды, накрывают чашку стеклом, нагревают, дают раствору отстояться в течение 10 мин на кипящей водяной бане и отстоявшийся раствор над осадком фильтруют через неплотный беззольный фильтр.

Осадок в чашке промывают горячей водой декантацией, а затем переносят на фильтр, через который фильтровали раствор, и промывают горячей водой на фильтре до исчезновения реакции на ион хлора (проба раствором азотнокислого серебра). Осадок 1 сохраняют, фильтрат с промывными водами переносят в ту же чашку, в которой проводилось выпаривание, и вторично выпаривают на водяной бане досуха и до полного удаления запаха хлористого водорода.

По охлаждении сухой остаток в чашке смачивают до увлажнения соляной кислотой и вновь выделяют кремниевую кислоту: добавляют 30 мл горячей воды, выдерживают на водяной бане 10 мин и отфильтровывают осадок через неплотный беззольный фильтр. Фильтрат 1 и промывные воды сохраняют для определения полуторных окислов, а осадок на фильтре присоединяют к ранее выделенному осадку кремниевой кислоты, помещают их в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель и вначале озоляют при низкой температуре, закрыв тигель крышкой, во избежание потерь при обугливания фильтров, а затем приоткрывают крышку и прокаливают при температуре 1050—1100° в течение 30 мин. По окончании прокаливания тигель охлаждают

в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы. Процентное содержание кремниевой кислоты в пересчете на SiO_2 вычисляют по формуле

$$x_{\text{SiO}_2} = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{g(100 - W)}, \quad (\text{VII}, 53)$$

где a — масса прокаленного остатка в тигле, г; g — навеска испытуемого цемента, г; W — содержание гигроскопической влаги, рассчитанное по формуле (VII, 50), %.

Часто полученная SiO_2 загрязнена примесями окиси алюминия, окиси железа и др. Для получения чистой кремниевой кислоты содержимое тигля смачивают (до увлажнения) несколькими каплями воды, прибавляют 1—2 капли серной кислоты, 7 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают сначала на водяной бане досуха, а затем на песчаной до прекращения выделения паров серной кислоты, после этого тигель прокаливают при температуре 1050—1100° в течение 5—10 мин охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы. Тигель с остатком сохраняют для определения содержания полуторных окислов. Процентное содержание чистой кремниевой кислоты определяют по формуле

$$x_{\text{SiO}_2} = \frac{(g_1 - g_2) 100 \cdot 100}{g(100 - W)}, \quad (\text{VII}, 54)$$

где g_1 — масса прокаленного тигля с осадком до обработки фтористоводородной кислотой, г; g_2 — масса прокаленного тигля с осадком после обработки фтористоводородной кислотой, г; g — навеска испытуемого цемента, г; W — содержание гигроскопической влаги, вычисленное по формуле (VII, 50), %.

Определение полуторных окислов. Определение проводят осаждением ионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} в виде гидроокисей с последующим прокаливанием до Fe_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 .

Р е а к т и в ы:

- 1) азотная кислота (пл. 1,4);
- 2) водный аммиак, 10%-ный раствор;
- 3) соляная кислота, 2 н. раствор;
- 4) нитрат аммония, 2%-ный раствор;
- 5) метиловый красный, 0,2%-ный спиртовой раствор;
- 6) этиловый спирт.

Выполнение определения. Фильтрат 1 после отделения кремниевой кислоты переводят в стакан емкостью 300 мл и нагревают до кипения. Затем прибавляют 2—3 капли азотной кислоты, 3—4 капли метилового красного и по каплям раствор аммиака до появления желтой окраски раствора. Стакан помещают на несколько минут (до осветления жидкости над осадком) в теплое место, после чего фильтруют через неплотный беззольный фильтр. Осадок промывают 3—4 раза горячим раствором азотнокислого аммония, не перенося полностью осадка на фильтр (фильтрат и промывные воды сохраняют).

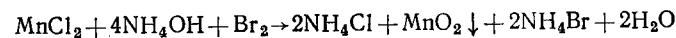
Осадок вместе с фильтром переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, прибавляют 30 мл раствора соляной кислоты, разбавляют до 100 мл горячей водой, размешивая фильтр в кашицеобразную массу, прибавляют 2—3 капли метилового красного и вторично осаждают полуторные окислы раствором аммиака. Осадок отфильтровывают через неплотный беззольный фильтр и промывают горячим раствором азотнокислого аммония до исчезновения реакции на ион хлора. Фильтрат с промывными водами присоединяют к фильтрату, полученному после первого осаждения полуторных окислов (фильтрат 2), и сохраняют для определения окиси марганца (II), кальция и магния. Осадок вместе с фильтром переносят в тигель после отгонки кремниевой кислоты, озоляют и прокаливают полуоткрытый тигель при температуре около 1100° до постоянной массы.

Процентное содержание полуторных окислов $x_{\text{R}_2\text{O}}$ вычисляют по формуле

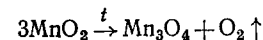
$$x_{\text{R}_2\text{O}} = \frac{a \cdot 100}{g(100 - W)}, \quad (\text{VII}, 55)$$

где a — масса полуторных окислов после прокаливания, г; g — навеска цемента, г; W — содержание гигроскопической влаги, вычисленное по формуле (VII, 50).

Определение окиси марганца (II). Марганец окисляют бромом в щелочной среде по реакции



Выпавшую двуокись марганца отфильтровывают, прокаливают и при температуре около 1000° MnO_2 переходит в Mn_3O_4 , по массе которого определяют содержание MnO :



Р е а к т и в ы:

- 1) бромная вода, насыщенный раствор;
- 2) водный аммиак, 10%-ный раствор;
- 3) соляная кислота, 2 н. раствор;
- 4) нитрат серебра, 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Фильтрат 2, полученный после двукратного осаждения полуторных гидроокисей, выпаривают до объема около 100 мл, прибавляют к горячему раствору бромную воду до интенсивно бурого окрашивания и затем раствор аммиака до щелочной реакции (запах аммиака). Раствор кипятят 5 мин, наблюдая за тем, чтобы сохранилась щелочная реакция. Выдерживают раствор на водяной бане до осветления жидкости над осадком и фильтруют через беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора (проба раствором азотнокислого серебра).

Фильтрат проверяют на полноту осаждения марганца. Для этого подкисляют фильтрат соляной кислотой до нейтральной реакции, а затем повторяют осаждение марганца в присутствии бромной воды.

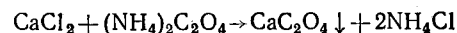
Если выпадает темный осадок двуокиси марганца, его отфильтровывают и присоединяют к ранее полученному. Фильтраты и промывные воды сохраняют для определения кальция (фильтрат 3). Осадок двуокиси марганца вместе с фильтром помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают полуоткрытый тигель в муфельной печи при температуре около 1000° до постоянной массы.

Процентное содержание закиси марганца (II) x_{MnO} вычисляют по формуле

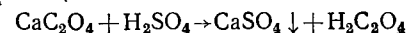
$$x_{\text{MnO}} = \frac{g_1 0,9301 \cdot 100 \cdot 100}{g (100 - W)}, \quad (\text{VII}, 56)$$

где g_1 — масса прокаленного остатка, г; g — навеска цемента, г; W — содержание гигроскопической влаги, вычисленное по формуле (VII, 50), %; 0,9301 — коэффициент пересчета массы Mn_2O_4 на массу MnO .

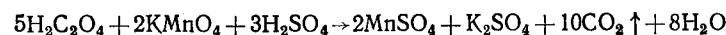
Определение окиси кальция. Ионы кальция осаждают щавелевой кислотой или щавелевокислым аммонием.



Выпавший оксалат кальция отфильтровывают и обрабатывают серной кислотой по реакции



Выделившуюся щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия в кислой среде:



По количеству израсходованного на титрование раствора перманганата калия определяют содержание кальция.

Р е а к т и в ы:

- 1) перманганат калия, 0,2 н. раствор;
- 2) серная кислота, 5%-ный раствор;
- 3) оксалат аммония, 4%-ный раствор;
- 4) щавелевая кислота, кристаллическая;
- 5) водный аммиак, 10- и 1%-ные растворы;
- 6) соляная кислота (пл. 1,185);
- 7) нитрат серебра, 1%-ный раствор.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я. Фильтрат 3 после отделения окиси марганца подкисляют несколькими каплями соляной кислоты до кислой реакции и кипятят до удаления избытка брома. К раствору добавляют 2—3 капли индикатора метилового красного, 1 г щавелевой кислоты или 25 мл горячего 4%-ного раствора оксалата аммония. Раствор перемешивают стеклянной палочкой и по каплям прибавляют 10%-ный раствор аммиака до перехода окраски в желтый цвет. Жидкость кипятят несколько минут при постоянном помешивании, оставляют на 1—1,5 ч, в теплом месте до осветления раствора над осадком, затем фильтруют через двойной фильтр в стакан емкостью 500 мл.

Осадок промывают 7—8 раз теплым 1%-ным раствором аммиака, а затем холодной водой до отсутствия реакции на ион хлора. Фильтрат и промывные воды сохраняют для определения окиси магния (фильтрат

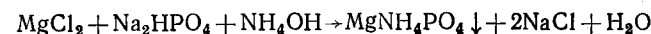
4). Осадок вместе с фильтром переносят в стакан, в котором производилось осаждение (поэтому нет необходимости тщательно смывать приставшие к стенкам стакана крупинки осадка оксалата кальция), смывают небольшим количеством воды стеклянную палочку, прибавляют 150 мл 50%-ного раствора серной кислоты и нагревают до 70°. Затем расправляют стеклянной палочкой фильтр, извлекают его из раствора, оставляют на стенке стакана и титруют горячую жидкость при постоянном помешивании раствором перманганата калия до появления розового окрашивания. После этого вновь нагревают раствор до температуры 65—70°, опускают фильтр в жидкость и, если окраска раствора обесцветится, прибавляют еще несколько капель раствора марганцовокислого калия до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 20 сек.

Процентное содержание окиси кальция x_{CaO} вычисляют по формуле

$$x_{\text{CaO}} = \frac{vK \cdot 0,00561 \cdot 100 \cdot 100}{g (100 - W)}, \quad (\text{VII}, 57)$$

где v — количество раствора KMnO_4 , израсходованное на титрование, мл; K — поправочный коэффициент к 0,2 н. раствору KMnO_4 ; g — навеска анализируемого цемента, г; W — содержание гигроскопической влаги, %; 0,00561 — количество CaO , соответствующее 1 мл точно 0,2 н. раствора марганцовокислого калия, г.

Определение окиси магния. В фильтрате после отделения кальция осаждают магний в виде магнийаммонийфосфата:



Полученный осадок прокаливают. При этом протекает реакция



По массе пирофосфата магния определяют содержание окиси магния. Осаждение необходимо вести из теплого подкисленного раствора с последующей нейтрализацией аммиаком. Это способствует получению более крупнокристаллического осадка. От скорости добавления аммиака зависят размеры кристаллов осадка. Медленное осаждение способствует также уменьшению соосаждения.

Р е а к т и в ы:

- 1) фосфорнокислый натрий Na_2HPO_4 или фосфорнокислый аммоний, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 10%-ный раствор;
- 2) соляная кислота (пл. 1,19);
- 3) водный аммиак, 25, 10 и 2,5%-ные растворы;
- 4) нитрат серебра, 1%-ный раствор;
- 5) метиловый красный, 0,2%-ный спиртовой раствор.

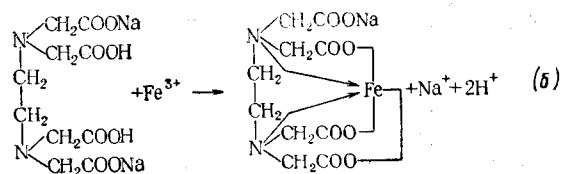
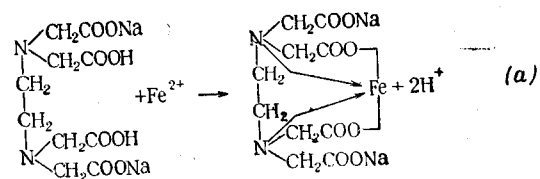
В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я. Фильтрат 4 после отделения кальция упаривают до объема 200 мл, подкисляют соляной кислотой до появления розового окрашивания, приливают 15 мл раствора фосфорнокислого натрия или фосфорнокислого аммония, охлаждают, прибавляют из бюретки по каплям при помешивании 2,5%-ный раствор аммиака до появления желтой окраски раствора, охлаждают,

затем при интенсивном помешивании приливают из бюретки по каплям 25 мл 25%-ного раствора аммиака. После 8—12 ч отстаивания в холодном месте осадок отфильтровывают через двойной беззольный фильтр, промывают 2,5%-ным раствором аммиака до исчезновения реакции на ион хлора (проба промывного фильтрата раствором азотнокислого серебра). Затем осадок на фильтрате слегка подсушивают и переносят вместе с фильтром в прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, закрывают крышкой и озолжают фильтр на небольшом пламени горелки. После обугливания фильтра крышку тигля приоткрывают и прокаливают в муфельной печи при температуре около 1100° в течение 40 мин. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы. Процентное содержание окиси магния вычисляют по формуле

$$x_{\text{MgO}} = \frac{a \cdot 0,3621 \cdot 100 \cdot 100}{g(100 - W)}, \quad (\text{VII}, 58)$$

где a — масса прокаленного остатка ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), g ; g — навеска испытуемого цемента, g ; W — содержание гигроскопической воды, рассчитанное по формуле (VII, 50), %; 0,3621 — коэффициент пересчета пирофосфата магния на окись магния.

Комплексонометрический анализ песка. Метод анализа основан на образовании комплексных соединений ионами железа, алюминия, кальция и магния с трилоном Б при различных значениях pH:



Кальций и магний реагируют аналогично уравнению реакции (а), алюминий — аналогично уравнению (б). После обработки песка фтористоводородной кислотой остаток сплавляют с содой, выщелачивают и выделяют железо, алюминий и титан уротропином. Затем ступенчато при помощи раствора трилона Б в растворе определяют кальций и магний в присутствии индикаторов мурексида и хрома темно-синего, а в осадке железо и алюминий, предварительно переведя его в раствор действием раствора HCl.

Реактивы:

- 1) серная кислота (пл. 1,84), разбавленная 1 : 1;
- 2) фтористоводородная кислота;
- 3) карбонат натрия;
- 4) соляная кислота (пл. 1,19), раствор 1 : 1;
- 5) аммиак, 25%-ный водный раствор;
- 6) уротропин, 30 и 2%-ные растворы;
- 7) индигокармин, 0,25 г индигокармина растворяют в 100 мл 50%-ного этилового спирта;
- 8) мурексид, 0,2 г реактива растирают в фарфоровой ступке с 20 г NaCl и пересыпают в банку с притертой пробкой, хранят в темном месте;
- 9) хром темно-синий, 0,2 г реактива растирают с 20 г NaCl, помещают в склянку с притертой пробкой и хранят в темном месте;
- 10) едкий натр, 20%-ный раствор;
- 11) сульфосалициловая кислота, 20%-ный раствор;
- 12) трилон Б, 0,01 М раствор: 3,72 г трилона Б растворяют в 1 л воды и устанавливают молярность его по стандартному раствору сульфата магния. Молярность раствора трилона Б вычисляют по формуле

$$M = \frac{20 \cdot T_{\text{Mg}} \cdot 1000}{vA}$$

где T_{Mg} — содержание магния в 1 мл стандартного раствора MgSO_4 , g ; v — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование 20 мл стандартного раствора MgSO_4 , мл; A — грамм-атом магния.

Титр раствора трилона Б по Fe, MgO, CaO, Al_2O_3 соответственно рассчитывают по формуле

$$T_{\text{тр. Б/Х}} = \frac{MX}{100},$$

где M — молярность раствора трилона Б; X — грамм-эквивалент определяемого вещества;

13) стандартный раствор сернокислого магния; 2,465 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л, объем раствора доводят до метки водой и перемешивают; 1 мл полученного раствора содержит 0,000243 г магния ($T_{\text{Mg}} = 0,000243$);

14) хлорное железо 0,01 М раствор: 1 г окиси железа х. ч. взвешивают с точностью до 0,0002 г, растворяют в 50 мл HCl (пл. 1,19), переносят в мерную колбу емкостью 1 л и объем раствора доводят водой до метки.

Молярность раствора хлорного железа рассчитывают по формуле

$$M = \frac{g \cdot 111,7}{159,7 \cdot 55,85},$$

где g — навеска окиси железа, g ;

- 15) аммоний уксуснокислый, 10%-ный раствор;
- 16) аммиачный буферный раствор: 5 г NH_4Cl растворяют в 35 мл 25%-ного раствора аммиака и доводят объем водой до 100 мл.

Определение двуокиси кремния. Около 1 г песка, предварительно измельченного и высушенного при температуре 105°, помещают в прокаленный и взвешенный платиновый тигель (взвешивание производят с точностью до 0,0002 г) и взвешивают. Затем навеску смачивают 5 мл воды, 5 мл H_2SO_4 (1 : 1), добавляют 10 мл HF и упаривают до малого объема. Прибавляют еще 10 мл HF и упаривают досуха. Остаток в тиг-

ле прокаливают до удаления паров серной кислоты, охлаждают и взвешивают. Процентное содержание SiO_2 x_{SiO_2} вычисляют по формуле

$$x_{\text{SiO}_2} = \frac{(m_1 - m_2) 100}{g}, \quad (\text{VII}, 59)$$

где m_1 — масса платинового тигля с навеской до обработки HF, г; m_2 — масса платинового тигля после обработки HF и прокаливания; g — навеска песка, г.

Остаток в тигле сохраняют для следующих определений.

Определение титана. Остаток в тигле после удаления SiO_2 засыпают 2 г Na_2CO_3 и сплавляют в муфельной печи, плав количественно выщелачивают соляной кислотой (пл. 1,19) и горячей водой, перенося раствор в стакан емкостью 250 мл. Полученный раствор разбавляют водой до 100 мл, прибавляют к нему 25%-ный раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроокисей, который осторожно растворяют в соляной кислоте (1 : 1), добавляя ее по каплям до осветления раствора. Затем добавляют 30%-ный раствор уротропина до полного выделения осадка гидроокисей железа, алюминия и титана. Раствор с осадком нагревают до 80° в течение 10 мин, после чего осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором уротропина, нагретым до 80° и содержащим несколько капель 25%-ного раствора аммиака. Фильтрат и промывные воды собирают в чистую коническую колбу емкостью 500 мл (раствор 1) и сохраняют для определения кальция и магния.

Воронку с осадком гидроокисей помещают над мерной колбой емкостью 250 мл и осадок на фильтре растворяют соляной кислотой (1 : 1), фильтр несколько раз промывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же колбу. Содержимое колбы охлаждают, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают (раствор 2). Затем 50 мл раствора 2 переносят пипеткой в стакан емкостью 300 мл, прибавляют 15 мл H_2SO_4 (1 : 1), упаривают до появления белых паров серной кислоты, разбавляют водой до 30 мл, охлаждают и количественно переводят раствор в цилиндр для колориметрирования, доведя объем водой до 50 мл. В другой колориметрический цилиндр приливают 45 мл 5%-ного раствора серной кислоты, в оба цилиндра добавляют до 5 мл 3%-ной перекиси водорода. Затем в цилиндр с серной кислотой добавляют из бюретки по каплям стандартный раствор титана, содержащий 0,1 мг/мл Ti, до окраски раствора одинаковой с окраской испытуемого раствора. Необходимо, чтобы при окончательном сравнении окрасок объемы растворов в цилиндрах были одинаковы. В случае необходимости добавляют небольшое количество 5%-ного раствора серной кислоты. Процентное содержание титана x_{Ti} рассчитывают по формуле

$$x_{\text{Ti}} = \frac{v T_{\text{Ti}} \cdot 250 \cdot 100}{50 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 60)$$

где v — количество стандартного раствора титана, добавленного в колориметрический цилиндр, мл; T_{Ti} — титр стандартного раствора титана, г/мл; g — навеска песка, г.

Оставшийся раствор 2 сохраняют для определения железа и алюминия.

Определение железа. В стакан емкостью 500 мл пипеткой помещают 150 мл раствора 2, нагревают до 80° и прибавляют 25%-ный раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроокисей, который затем растворяют прибавлением по каплям соляной кислоты (1 : 1). К полученному раствору прибавляют несколько капель 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют железо 0,01 М раствором трилона Б до исчезновения красной окраски раствора. Раствор сохраняют для определения окиси алюминия.

Процентное содержание железа x_{Fe} вычисляют по формуле

$$x_{\text{Fe}} = \frac{v T_{\text{тр.Б/Fe}} 250 \cdot 100}{150 \cdot g},$$

где v — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; $T_{\text{тр.Б/Fe}}$ — титр раствора трилона Б по железу; g — навеска песка, г.

Определение окиси алюминия. После титрования железа к раствору прибавляют еще точно 15 мл раствора трилона Б для связывания алюминия в комплекс, затем добавляют 10%-ный раствор уксуснокислого аммония до перехода окраски индикаторной бумажки конго из синей в розовую и еще 10 мл (избыток). Трилон Б, не вступивший в реакцию с алюминием, оттитровывают 0,01 М раствором хлорного железа до появления устойчивой красновато-коричневой окраски раствора.

Процентное содержание окиси алюминия $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ вычисляют по формуле

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(v_1 - v_2 K) T_{\text{тр.Б/Al}_2\text{O}_3} 250 \cdot 100}{150 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 61)$$

где v_1 — количество раствора трилона Б, мл; v_2 — количество раствора хлорида железа (III), израсходованное из титрование избытка трилона Б, мл; K — коэффициент для приведения молярности раствора FeCl_3 к молярности раствора трилона Б; g — навеска песка, г.

Определение окиси кальция. К раствору 1 в конической колбе (после отделения титана) добавляют несколько капель индигокармина и по каплям 20%-ный раствор NaOH до изменения окраски индикатора в лимонный цвет, добавляют на кончике шпателя (около 0,1 г) сухого индикатора мурексида и титруют 0,01 М раствором трилона Б до перехода окраски раствора из розовой в темно-фиолетовую. Раствор после титрования сохраняют для определения магния (раствор 2).

Процентное содержание окиси кальция x_{CaO} вычисляют по формуле

$$x_{\text{CaO}} = \frac{v T_{\text{тр.Б/CaO}} 100}{g}, \quad (\text{VII}, 62)$$

где v — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; g — навеска песка, г.

Определение окиси магния. В раствор 2 после титрования кальция добавляют по каплям HCl (пл. 1, 19) до изменения индикаторной бумажки конго в синий цвет. Затем приливают аммиачный буферный раствор до изменения окраски в красный цвет и еще его 15 мл (избыток). Добавляют 0,1—0,15 г сухого индикатора хрома темно-синего и титруют магний 0,01 М раствором трилона Б до изменения окраски раствора из винно-красной в темно-синюю.

Процентное содержание окиси магния x_{MgO} вычисляют по формуле

$$x_{\text{MgO}} = \frac{v T_{\text{тр. Б / MgO}} 100}{g}, \quad (\text{VII}, 63)$$

где v — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование магния, мл; $T_{\text{тр. Б / MgO}}$ — титр трилона Б по MgO, г/мл; g — навеска песка, г.

§ 65. АНАЛИЗ МАГНЕЗИТОВЫХ И ДОЛОМИТОВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Магнезиты и доломиты встречаются в природе в больших скоплениях. Природные магнезиты содержат в своем составе в основном MgCO_3 , а доломиты — $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Магнезиты и доломиты широко используются для изготовления огнеупорных материалов и относятся к кислоторастворимым силикатам. Содержание основных компонентов в магнезитовом и доломитовом сырье и готовых огнеупорных изделиях приведено в табл. 38.

Таблица 38

Химический состав некоторых огнеупорных материалов

Наименование	Содержание, %					п.п.п. %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	
Магнезиты (сырье) . . .	0,5—2,5	0,2—1,0	0,2—1,5	0,2—2,5	43—48	50—52
Магнезитовые изделия . .	1,0—5,0	2—5	—	0,5—5,0	85—96	—
Доломиты (сырье) . . .	0,2—7,0	0,2—2,0	0,4—4,5	24—35	16—22	40—47
Доломитовые изделия . .	2—17	1—5	1—7	50—60	29—41	—

Определение потерь при прокаливании. Анализируемую пробу предварительно высушивают при 105—110°. Платиновый тигель прокаливают до постоянной массы и взвешивают, помещают в него около 1 г испытуемой пробы и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Тигель с пробой помещают в холодную муфельную печь и постепенно увеличивают температуру до 950—1000°, прокаливают в течение 1 ч и взвешивают после охлаждения в эксикаторе.

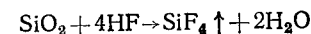
Потери при прокаливании x в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{(m_2 - m_3) 100}{m_2 - m_1}, \quad (\text{VII}, 64)$$

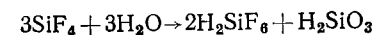
где m_1 — масса пустого прокаленного тигля, г; m_2 — масса тигля с навеской до прокаливания, г; m_3 — масса тигля с остатком после прокаливания, г.

Определение двуокиси кремния. При обработке пробы HCl кремнекислота выделяется в свободном состоянии в виде коллоидного раствора различной степени дисперсности. Для полного выделения кремнекислоты и перевода ее в нерастворимую форму необходимо солянокислый раствор выпарить досуха и высушить при температуре 110—115°. При содержании в пробе большого количества магния (в частности при анализе магнезитовых и доломитовых сырья и материалов) высушивание SiO_2 при температуре выше 110° не рекомендуется, так как это приводит к образованию силикатов, легко растворимых в соляной кислоте.

Осадок нерастворимой кремнекислоты отфильтровывают, промывают и прокаливают. Двуокись кремния обычно загрязнена незначительным количеством примесей TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др. Для определения чистой кремниевой кислоты осадок обрабатывают при нагревании HF в присутствии серной кислоты:



Серная кислота вводится для устранения гидролиза фторида кремния



что может привести к неполному удалению SiO_2 , кроме того, серная кислота способствует удержанию всех примесей кремниевой кислоты в виде сульфатов.

Р е а к т и в ы:

- 1) соляная кислота (пл. 1, 19), разбавленная 1 : 1;
- 2) серная кислота (пл. 1, 84);
- 3) нитрат серебра, 1%-ный раствор;
- 4) фтористоводородная кислота;
- 5) пиросульфат калия.

Выполнение определения. Навеску около 0,5 г, высушенную при 105—110° и взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 300 мл, добавляют 40 мл HCl (1 : 1), перемешивают и кипятят в течение 15—20 мин. Если нерастворимый остаток большой, его отфильтровывают, сжигают и сплавляют с содой. Сплав растворяют в горячей воде и нескольких миллилитрах соляной кислоты, раствор присоединяют к фильтрату в стакане. Содержимое стакана переводят в фарфоровую чашку. Чашку ставят на кипящую водяную баню и выпаривают досуха, до удаления запаха HCl, затем чашку снимают, дают ей остыть, смачивают сухой остаток 10 мл HCl (пл. 1, 19) и снова выпаривают на водяной бане до полного удаления запаха HCl. Чашку с сухим остатком помещают в сушильный шкаф и высушивают при 110°, сушка при более высокой температуре не допускается. Вынув чашку из сушильного шкафа, дают ей остыть и обрабатывают сухой остаток 20 мл HCl (пл. 1, 19). Через 10 мин приливают

75—100 мл кипящей дистиллированной воды и хорошо перемешивают стеклянной палочкой. Осадок отфильтровывают через 9-см фильтр с «красной лентой». Сначала фильтруют декантацией, а затем переводят осадок горячей водой на фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей водой до отсутствия реакции на ион Cl^- (проба с AgNO_3). Фильтрат и промывные воды собирают в чистую колбу емкостью 500 мл и сохраняют (фильтрат 1) для определения полуторных окислов.

Осадок на фильтре помещают в платиновый тигель, предварительно взвешенный с точностью до 0,0002 г, осторожно высушивают при слабом нагревании, обугливают и прокаливают в муфеле при 900—950° в течение 30 мин. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Процентное содержание двуокиси кремния x_{SiO_2} в навеске вычисляют по формуле

$$x_{\text{SiO}_2} = \frac{(m_2 - m_1) 100}{g}, \quad (\text{VII}, 65)$$

где m_1 — масса прокаленного тигля, г; m_2 — масса прокаленного тигля с осадком, г; g — навеска испытуемого материала, г.

Для получения чистой SiO_2 прокаленный осадок смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 1—2 капли H_2SO_4 (пл. 1,84) и 5 мл HF , после чего выпаривают на песчаной бане досуха. Тигель с остатком прокаливают 10 мин при температуре 950°, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Процентное содержание SiO_2 x_{SiO_2} рассчитывают по формуле

$$x_{\text{SiO}_2} = \frac{(m_2 - m_3) 100}{g}, \quad (\text{VII}, 66)$$

где m_2 — масса тигля с прокаленным осадком до обработки HF , г; m_3 — масса тигля с прокаленным остатком после обработки HF , г.

Остаток в тигле после обработки HF сплавляют с 2—2,5 г пиросульфата калия, сплав растворяют в воде и 10 мл HCl (пл. 1,19), раствор присоединяют к фильтру 1.

Определение полуторных окислов. Фильтрат 1 переводят количественно в стакан емкостью 500 мл и упаривают до 250 мл, прибавляют две-три капли азотной кислоты (пл. 1,4) для окисления окиси железа (II) и 3—4 г хлористого аммония. Хлористый аммоний уменьшает диссоциацию избытка аммиака, способствует лучшей коагуляции осадка гидроокисей и уменьшает возможность соосаждения кальция и магния благодаря образованию легкорастворимых комплексных соединений.

Полученный раствор перемешивают до полного растворения NH_4Cl , добавляют 3—4 капли индикатора метилового оранжевого и к горячему раствору прибавляют 10%-ный раствор аммиака по каплям до перехода окраски индикатора из красной в желтую. Применяемый для осаждения аммиак не должен содержать примеси карбоната аммония, наличие которого приводит к частичному соосаждению кальция и магния. Раствор с осадком доводят до кипения и фильтруют через 9-см фильтр «белая лента». Осадок на фильтре промывают горячим 2%-ным рас-

вором NH_4NO_3 , к которому добавлено несколько капель раствора аммиака. Фильтрат и промывные воды собирают в чистую мерную колбу емкостью 500 мл. После двух-трех промываний фильтр с осадком помещают в стакан, в котором производилось осаждение гидроокисей, добавляют 10 мл HCl (пл. 1,19), разбавляют до 100 мл горячей водой и производят повторное осаждение гидроокисей так же как и первый раз. Осадок количественно переводят на фильтр, промывают горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 , до отсутствия реакции на хлор-ион. Фильтрат и промывные воды собирают в ту же мерную колбу емкостью 500 мл, объем раствора в колбе доводят водой до метки и перемешивают (фильтрат 2). Фильтрат 2 сохраняют для определения кальция и магния.

Промытый осадок с фильтром помещают в прокаленный и взвешенный тигель, осторожно сжимают и прокаливают в муфеле при 950—1000°. Прокаливание ведут в течение 40 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Процентное содержание полуторных окислов $x_{\text{R}_2\text{O}_3}$ вычисляют по формуле

$$x_{\text{R}_2\text{O}_3} = \frac{m_2 - m_1}{g}, \quad (\text{VII}, 67)$$

где m_2 — масса прокаленного тигля с осадком, г; m_1 — масса прокаленного тигля, г.

Определение окиси железа (III). Прокаленный осадок полуторных окислов сплавляют с пиросульфатом калия и переводят железо в раствор. В полученном растворе титруют трехвалентное железо сульфатом титана $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$



В качестве индикатора применяют раствор роданистого калия. Для устранения влияния растворенного в жидкости кислорода добавляют соду, которая, разлагаясь в кислой среде, удаляет из раствора кислород.

Р е а к т и в ы:

- 1) соляная кислота, ч. д. а., пл. 1,19;
- 2) карбонат натрия, ч. д. а.;
- 3) роданид калия, ч. д. а., 10%-ный раствор;
- 4) сульфат титана $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,01 н. раствор; титр раствора титана устанавливают по раствору FeCl_3 . Для этого 20 мл раствора FeCl_3 , содержащего около 0,015 г Fe , помещают пипеткой в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл HCl (1 : 1), 5 мл KCNS , 0,4—0,5 г Na_2CO_3 , перемешивают и титруют раствором $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ до обесцвечивания раствора.

Титр раствора $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ по Fe_2O_3 рассчитывают по формуле

$$T_{\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{v_1 T_{\text{FeCl}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3}}{v_2},$$

где v_1 — количество раствора FeCl_3 , взятое для титрования, мл; $T_{\text{FeCl}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3}$ — титр раствора FeCl_3 по Fe_2O_3 ; v_2 — количество раствора $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, израсходованное на титрование раствора FeCl_3 .

Для сохранения титра раствор $Ti_2(SO_4)_3$ необходимо хранить в атмосфере углекислого газа;

5) пиросульфат калия.

Выполнение определения. Прокаленный осадок полуторных окислов R_2O_3 сплавляют в тигле с 2—2,5 г пиросульфата калия до получения прозрачного плава. Полученный плав охлаждают, выщелачивают и количественно переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, растворяя его в горячей воде и 10 мл соляной кислоты (пл. 1,19), следя за тем, чтобы плав из тигля был полностью переведен в колбу. Тигель несколько раз промывают, сливая промывные воды в ту же колбу. Раствор в колбе нагревают до полного растворения плава, охлаждают, приливают к нему 5 мл 10%-ного раствора $KCNS$, добавляют 0,3—0,5 г соды, перемешивают и титруют раствором сульфата титана (III) до исчезновения розовой окраски роданида железа.

Процентное содержание Fe_2O_3 $x_{Fe_2O_3}$ вычисляют по формуле

$$x_{Fe_2O_3} = \frac{vT_{Ti_2(SO_4)_3} \cdot 100}{g}, \quad (VII, 68)$$

где v — количество раствора $Ti_2(SO_4)_3$, израсходованное на титрование исследуемого раствора, мл; T — титр раствора $Ti_2(SO_4)_3$ по Fe_2O_3 ; g — навеска исследуемого продукта, г.

Определение окиси алюминия. После определения в пробе окиси железа содержание окиси алюминия находят по разности:

$$x_{Al_2O_3} = R_2O_3 - x_{Fe_2O_3},$$

где $x_{Al_2O_3}$ — процентное содержание Al_2O_3 .

Титан в доломитах и магнезитах практически отсутствует и при вычислении $x_{Al_2O_3}$ не принимается во внимание. Если же в магнезитовые или магнезито-доломитовые изделия вводятся добавки титана, то содержание его определяется из отдельной навески и учитывается при вычислении $x_{Al_2O_3}$. При наличии в пробах марганца и фосфора их так же определяют из отдельных навесок и кроме процентного содержания $x_{Fe_2O_3}$ из R_2O_3 вычитают процентное содержание MnO и P_2O_5 .

Определение окиси кальция.

Реактивы:

- 1) бромная вода;
- 2) аммиак, 25%-ный водный раствор;
- 3) метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор;
- 4) соляная кислота (пл. 1,19), раствор 1 : 1;
- 5) оксалат аммония, насыщенный раствор и 0,1%-ный раствор;
- 6) серная кислота (пл. 1,84), раствор 1 : 1 и 5%-ный раствор;
- 7) перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Выполнение определения. Пипеткой 200 мл фильтрата 2 помещают в стакан емкостью 500 мл. Если в пробе присутствует марганец, то его предварительно отделяют. Для этого раствор в стакане нагревают до 70—80° и приливают бромную воду до интенсивно бурой окраски. Затем при перемешивании стеклянной палочкой приливают раствор аммиака до слабощелочной реакции (легкий запах

аммиака). Раствор выдерживают при температуре 70—80° до тех пор, пока не образуется крупный хлопьевидный осадок $MnO(OH)_2$. Раствор над осадком должен быть совершенно бесцветным. Выделившийся осадок отфильтровывают через фильтр «белая лента», собирая фильтрат в чистый стакан емкостью 500 мл. Стакан, в котором производилось осаждение $MnO(OH)_2$, и фильтр с осадком промывают несколько раз горячей водой, собирая промывные воды в стакан с фильтратом. Фильтрат проверяют на полноту осаждения $MnO(OH)_2$ прибавлением бромной воды и аммиака. Если раствор станет бурым, производят повторное осаждение марганца.

Фильтрат после отделения марганца подкисляют HCl (пл. 1,19), упаривают до 250 мл, нагревают до кипения и приливают 30—40 мл насыщенного раствора $(NH_4)_2 C_2O_4$ и вновь нагревают до кипения. Раствор с осадком оставляют стоять 6—8 ч. Затем осадок отфильтровывают и промывают два-три раза холодной водой (следить, чтобы фильтрат был прозрачным, в противном случае фильтрование повторяют через тот же фильтр), собирая фильтрат и промывные воды в чистый стакан емкостью 600—800 мл (раствор сохраняют).

Воронку с осадком ставят над стаканом, в котором производилось осаждение кальция, и смывают осадок в стакан струей горячей воды из промывалки. Фильтр промывают горячей соляной кислотой (1 : 1) и снова горячей водой, собирая промывную жидкость в тот же стакан, после чего производят повторное осаждение кальция.

К полученному раствору добавляют около 150 мл горячей воды и 5 мл насыщенного раствора $(NH_4)_2 C_2O_4$, нагревают до кипения, нейтрализуют раствором аммиака по метиловому оранжевому и вновь нагревают до кипения. Раствор с осадком оставляют на 2 ч, затем фильтруют через плотный фильтр, промывают два-три раза холодным 0,1%-ным раствором $(NH_4)_2 C_2O_4$ и 7—8 раз холодной водой. Фильтрат и промывные воды количественно присоединяют к первому фильтрату (в стакане емкостью 600—800 мл) (фильтрат 3).

Чтобы проверить полноту промывания осадка, в пробирку отфильтровывают 7—8 капель промывных вод, добавляют 2—3 капли серной кислоты (1 : 1) и одну каплю разбавленного 0,1 н. раствора $KMnO_4$, розовая окраска не должна исчезнуть.

Промытый осадок вместе с фильтром помещают в стакан, где производилось осаждение, и осадок оксалата кальция растворяют в 100 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 . Раствор нагревают до кипения и титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до исчезающего розового окрашивания.

Процентное содержание окиси кальция x_{CaO} вычисляют по формуле

$$x_{CaO} = \frac{vT_{KMnO_4/CaO} \cdot 500 \cdot 100}{200 \cdot g}, \quad (VII, 69)$$

где v — количество раствора $KMnO_4$, израсходованное на титрование испытуемого раствора, мл; $T_{KMnO_4/CaO}$ — титр раствора $KMnO_4$ по CaO ; g — навеска испытуемого материала, г;

Определение окиси магния. Фильтрат 3 после двукратного осаждения кальция, находящийся в стакане емкостью 600—800 мл, выпаривают до объема 300 мл, предварительно добавив 5 мл HCl (пл. 1,19), добавляют 40 мл 10%-ного раствора Na_2HPO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, затем очень медленно при непрерывном помешивании стеклянной палочкой приливают 80—100 мл 25%-ного раствора аммиака. Раствор с осадком выдерживают 12 ч, затем осадок отфильтровывают на плотный фильтр. Осадок, приставший к стенкам и дну стакана, оттирают палочкой с каучуковым наконечником и количественно переносят на фильтр, смывая 2,5%-ным раствором аммиака. Осадок на фильтре промывают 8—10 раз этим же раствором аммиака. Для определения полноты промывания осадка в пробирку отфильтровывают 7—8 капель промывных вод, добавляют 1 каплю HNO_3 и 2—3 капли AgNO_3 , при этом не должно быть помутнения раствора.

Фильтр с осадком помещают в прокаленный и взвешенный тигель, обугливают и, когда осадок станет светлым, его прокаливают при 1000° в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Процентное содержание окиси магния x_{MgO} вычисляют по формуле

$$x_{\text{MgO}} = \frac{(m_2 - m_1) K \cdot 500 \cdot 100}{200 \cdot g}, \quad (\text{VII}, 70)$$

где m_1 — масса прокаленного тигля, г; m_2 — масса прокаленного тигля с осадком, г; K — фактор пересчета массы $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на массу MgO ; g — навеска испытуемого материала, г.

Литература

- Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Изд-во «Химия». М., 1968.
 Вассерман И. М. Производство минеральных солей. Госхимиздат, 1962.
 Грошев А. П. Технический анализ. Госхимиздат, 1958.
 Гровс А. Анализ силикатов. ИЛ, 1953.
 Годовская К. И., Живова Е. И. Сборник задач по техническому анализу. Изд-во «Высшая школа», 1970.
 Зеликин М. Б. и др. Производство кальцинированной соды. Госхимиздат, 1959.
 Конкин В. Д., Жихарева В. И. Комплексонометрический анализ. Гос. изд-во техн. лит. СССР, 1962.
 Кельман Ф. Н. и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений, Госхимиздат, 1963.
 Кольтгоф И. М. и др. Объемный анализ, т. 3. Госхимиздат, 1961.
 Ляссер А. Анализ силикатов. ИЛ, 1954.
 Методы химического анализа минерального сырья, вып. 1—7. Госхимиздат 1955—1963.
 Сборник технических условий на реактивы и препараты для лабораторных работ. Госхимиздат, 1961.

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Специфика химических исследований такова, что результаты работы, длившейся многие часы, дни и недели, могут быть испорчены одним необдуманным действием или движением. Кроме того, неосторожность и невнимательность в работе может привести к тяжелым несчастным случаям. Работать необходимо в халате, внимательно и очень аккуратно. Во время работы на рабочем столе должны находиться необходимые только для данной работы приборы, реактивы и лабораторный журнал. Выполнение анализа можно начать только после внимательного изучения сущности и методики анализа. Методику выполнения определения (особенно сложную) необходимо прочитать до конца не менее двух раз и выяснить у руководителя все неясные вопросы. Нельзя приступать к анализу, не изучив методики выполнения определения, правил техники безопасности ведения данной работы и не приготовив всех необходимых реактивов для данного анализа.

Внимательное изучение методики анализа способствует лучшей организации труда и экономит время исполнения работы за счет правильной последовательности операций и возможности их параллельного выполнения. Если при выполнении анализа операции длительны (прокаливание, высушивание, выпаривание, выдерживание при определенной температуре или во времени и т. п.), целесообразно продумать выполнение анализа так, чтобы параллельно проводить вторую работу, не мешающую первой. Например, не рекомендуется проводить осаждение никеля диметилглиоксимом и осаждение кобальта α -нитрозо- β -нафтолом одновременно, но целесообразно, если осадок никеля уже прокаливается, начать осаждение кобальта, убрав все реактивы, не относящиеся к данной операции.

Нужно бережно расходовать материалы, реактивы, газ, воду, электроэнергию. Для анализа следует брать строго определенные количества реактивов, указанные в методиках и инструкциях. Неизрасходованные реактивы не высыпают и не выливают обратно в те сосуды, откуда они взяты, а выбрасывают. Это правило, идущее в разрез с принципом экономии, является необходимым, так как оно исключает возможность загрязнения реактивов. Работу необходимо выполнять так, чтобы неиспользованных реактивов оставалось как можно меньше. Остатки редких и дорогих реактивов не выбрасывают, а сливают в специальные сосуды для хранения остатков (растворы серебра, ртути, отработанный спирт и т. п.).

Точность химического анализа зависит от чистоты применяемых реактивов. Все реактивы, применяемые для анализа, должны строго соответствовать требованиям инструкции (методике выполнения), если эти требования не указаны, то для анализа применяют реактивы квалификации «чистый для анализа» (ч. д. а.) или «химически чистый» (х. ч.). Особое внимание следует обращать на воду. Для всех аналитических работ применяют только дистиллированную воду. В описании выполнения работ, если к дистиллированной воде не предъявляются дополнительные требования, слово «дистиллированная» часто опускают, учитывая, что на данной стадии работы химик имеет достаточную подготовку по технике лабораторных работ.

Для достоверности полученных результатов необходимо проводить одновременно два одинаковых определения одной и той же пробы.

Для устранения влияния примесей, применяемых реактивов и нечистот, связанных с применением мерной посуды, условий определения, связанных с наличием побочных реакций, проводят контрольный (холостой) опыт. В контрольном опыте участвуют все реактивы кроме испытуемого вещества или реактивы и испытуемое вещество без характерного реактива на испытуемое вещество. Контрольный опыт проводят параллельно с исследуемым и в аналогичных условиях. Поэтому и для определения точности получаемых результатов по данному методу выполняют анализ стандартного образца (с. о.).

Все опыты и наблюдения записываются в журнал. Для записей необходимо пользоваться только лабораторным журналом. Пользоваться какими-либо черновиками не разрешается. Запись должна быть аккуратной, разборчивой и последовательной. Запись должна содержать: 1) дату выполнения работы и ее название, 2) сущность метода и уравнения химических реакций, 3) ход анализа и наблюдения, 4) все расчеты, проводимые во время анализа, и вычисления результатов анализа.

Не беда, если иногда придется в запись вносить исправления — при вдумчивой работе их будет немного, а аккуратно сделанные поправки ни в какой мере не портят записи. Зачеркивать нужно одной чертой, так чтобы сохранить разборчиво все данные, даже если они неправильные. Недопустимо исправление одной цифры на другую.

Перед выполнением работы необходимо внимательно ознакомиться с правилами по технике безопасности данной работы.

Нельзя приступать к новой работе, не получив от руководителя инструкций по технике безопасности. Нарушение этого правила может привести к тяжелым несчастным случаям.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Растворимость и произведение растворимости некоторых веществ при 25°

Формула	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
AgCl	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
Cu ₂ Cl ₂	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Hg ₂ Cl ₂	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$
PbCl ₂	0,039	$2,4 \cdot 10^{-4}$
AgBr	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
CuBr	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$
Hg ₂ Br ₂	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-23}$
PbBr ₂	0,026	$7,4 \cdot 10^{-5}$
AgI	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
CuI	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Hg ₂ I ₂	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{-29}$
PbI ₂	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ S	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
Bi ₂ S ₃	$1,7 \cdot 10^{-15}$ (18°)	$1,6 \cdot 10^{-72}$
CdS	$6 \cdot 10^{-15}$ (18°)	$3,6 \cdot 10^{-29}$
CoS (α)	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-23}$
CoS (γ)	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$3,0 \cdot 10^{-26}$
CuS	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Cu ₂ S	$4,1 \cdot 10^{-17}$	$2,6 \cdot 10^{-49}$
FeS	$2 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-20}$
HgS	$6,3 \cdot 10^{-27}$ (18°)	$4 \cdot 10^{-53}$
Hg ₂ S	$3 \cdot 10^{-23}$	$1 \cdot 10^{-45}$
MnS	$3,1 \cdot 10^{-8}$ (18°)	$1,4 \cdot 10^{-15}$
NiS (α)	$5,5 \cdot 10^{-11}$ (18°)	$3 \cdot 10^{-21}$
NiS (γ)	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-24}$
PbS	$8,2 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-29}$
Sb ₂ S ₃	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-27}$
SnS	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-28}$
ZnS	$2,8 \cdot 10^{-13}$ (20°)	$7,9 \cdot 10^{-26}$
Ag ₂ SO ₄	0,026	$7,7 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$
SbSO ₄	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Hg ₂ SO ₄	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ CO ₃	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{-12}$
BaCO ₃	$9 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$
CdCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
FeCO ₃	$5 \cdot 10^{-6}$ (20°)	$2,5 \cdot 10^{-11}$
Hg ₂ CO ₃	$9,3 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-17}$
MgCO ₃	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
MnCO ₃	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-11}$
PbCO ₃	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
SrCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
ZnCO ₃	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
BaC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	$4 \cdot 10^{-4}$ (18°)	$1,61 \cdot 10^{-7}$
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	$5 \cdot 10^{-5}$ (18°)	$2,57 \cdot 10^{-9}$
CdC ₂ O ₄ · 3H ₂ O	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
MgC ₂ O ₄	$9,1 \cdot 10^{-3}$ (18°)	$8,57 \cdot 10^{-5}$
PbC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-6}$ (18°)	$3,2 \cdot 10^{-11}$

Формула	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
SrC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-4}$ (18°)	$5,61 \cdot 10^{-8}$
ZnC_2O_4	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$
NiC_2O_4	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$
Ag_2CrO_4	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-12}$
BaCrO_4	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
CaCrO_4	$0,15$ (18°)	$2,3 \cdot 10^{-2}$
PbCrO_4	$1,3 \cdot 10^{-7}$ (18°)	$1,77 \cdot 10^{-14}$
SrCrO_4	$5,9 \cdot 10^{-3}$ (15°)	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Al(OH)_3	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-33}$
Cd(OH)_2	$3,9 \cdot 10^{-5}$ (18°)	$2,4 \cdot 10^{-13}$
Co(OH)_2	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-16}$
Cr(OH)_3	$1,2 \cdot 10^{-8}$ (17°)	$5,4 \cdot 10^{-21}$
Sb(OH)_3	$2 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-42}$
Cu(OH)_2	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-20}$
Fe(OH)_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$ (18°)	$1,64 \cdot 10^{-14}$
Fe(OH)_3	$4,5 \cdot 10^{-10}$ (18°)	$1,1 \cdot 10^{-39}$
Mg(OH)_2	$2,0 \cdot 10^{-4}$ (18°)	$1,2 \cdot 10^{-11}$
Mn(OH)_2	$2,1 \cdot 10^{-5}$ (18°)	$4,0 \cdot 10^{-14}$
Ni(OH)_2	$6 \cdot 10^{-7}$ (17°)	$8,7 \cdot 10^{19}$
Pb(OH)_2	$5,5 \cdot 10^{-5}$ (18°)	$6,8 \cdot 10^{-12}$
Sn(OH)_2	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-26}$
Ti(OH)_3	—	$1 \cdot 10^{-35}$
TiO(OH)_2	—	$1 \cdot 10^{-30}$
Zn(OH)_2	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-17}$
Ca(OH)_2	$2 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
Ag_3PO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$ (20°)	$1,8 \cdot 10^{-18}$
MgNH_4PO_4	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Pb_3PO_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-24}$
$\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$	—	—
Hg_3PO_4	—	—
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	—	—

Таблица 2

Плотность некоторых кислот и щелочей при 20°

Плотность, г/см³	Содержание в 100 г раствора, вес %				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH
1,000	0,2609	1,333	0,360	0,127	0,159
1,020	3,242	3,982	4,388	2,38	1,94
1,040	6,237	7,530	8,490	4,58	3,74
1,060	9,129	10,97	12,51	6,74	5,56
1,080	11,96	14,31	16,47	8,89	7,38
1,100	14,73	17,58	20,39	11,03	9,12
1,120	17,43	20,97	24,25	13,14	11,01
1,140	20,08	23,94	28,18	15,22	12,83
1,160	22,67	27,00	32,14	17,29	14,64
1,180	25,21	30,00	36,23	19,35	16,44
1,200	27,72	32,94	—	21,38	18,25
1,220	30,18	35,93	—	23,38	20,07

Плотность, г/см³	Содержание в 100 г раствора, вес				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH
1,240	32,61	39,02	—	25,36	21,90
1,260	35,01	42,14	—	27,32	23,73
1,280	37,36	45,27	—	29,25	25,56
1,300	39,68	48,42	—	31,15	27,41
1,320	41,95	51,71	—	33,03	29,26
1,340	44,17	55,13	—	34,90	31,14
1,360	46,33	58,78	—	36,73	33,06
1,380	48,45	62,70	—	38,56	35,01
1,400	50,50	66,97	—	40,37	36,99
1,420	52,51	71,63	—	42,15	38,99
1,440	54,49	76,71	—	43,92	41,03
1,460	56,41	82,39	—	45,66	43,12
1,480	58,31	89,07	—	47,39	45,22
1,500	60,17	96,73	—	49,10	47,33
1,520	62,00	—	—	50,80	49,44
1,540	63,81	—	—	—	—
1,560	65,59	—	—	—	—
1,580	67,35	—	—	—	—
1,600	69,09	—	—	—	—
1,620	70,82	—	—	—	—
1,640	72,52	—	—	—	—
1,660	74,22	—	—	—	—
1,680	75,92	—	—	—	—
1,700	77,63	—	—	—	—
1,720	79,37	—	—	—	—
1,740	81,16	—	—	—	—
1,760	83,06	—	—	—	—
1,780	85,16	—	—	—	—
1,800	87,69	—	—	—	—
1,802	91,11	—	—	—	—

Таблица 3

Плотность растворов аммиака при 20°

Плотность, г/см³	Содержание NH ₃ в 100 г раствора, вес, %	Плотность, г/см³	Содержание NH ₃ в 100 г раствора, вес, %	Плотность, г/см³	Содержание NH ₃ в 100 г раствора, вес, %
0,880	34,35	0,920	20,88	0,960	9,34
0,884	32,84	0,924	19,67	0,964	8,29
0,888	31,37	0,928	18,45	0,968	7,26
0,892	30,00	0,932	17,24	0,972	6,25
0,896	28,67	0,936	16,06	0,976	5,25
0,900	27,33	0,940	14,88	0,980	4,27
0,904	26,00	0,944	13,71	0,984	3,30
0,908	24,68	0,948	11,58	0,988	2,35
0,912	23,39	0,952	11,49	0,992	1,43
0,916	22,12	0,956	10,40	0,996	0,512

Содержание серного ангидрида в олеуме

Свободный SO ₂ , %	Общий SO ₂ , %	Свободный SO ₂ , %	Общий SO ₂ , %	Свободный SO ₂ , %	Общий SO ₂ , %
10,0	83,47	15,6	84,50	21,2	85,52
10,1	83,48	15,7	84,51	21,3	85,54
10,2	83,50	15,8	84,53	21,4	85,56
10,3	83,52	15,9	84,55	21,5	85,58
10,4	83,54	16,0	84,57	21,6	85,60
10,5	83,56	16,1	84,59	21,7	85,62
10,6	83,58	16,2	84,61	21,8	85,63
10,7	83,60	16,3	84,62	21,9	85,65
10,8	83,61	16,4	84,64	22,0	85,67
10,9	83,63	16,5	84,66	22,1	85,69
11,0	83,65	16,6	84,68	22,2	85,71
11,1	83,67	16,7	84,70	22,3	85,73
11,2	83,69	16,8	84,72	22,4	85,74
11,3	83,71	16,9	84,73	22,5	85,76
11,4	83,72	17,0	84,75	22,6	85,78
11,5	83,74	17,1	84,77	22,7	85,80
11,6	83,76	17,2	84,79	22,8	85,82
11,7	83,78	17,3	84,81	22,9	85,84
11,8	83,80	17,4	84,83	23,0	85,85
11,9	83,82	17,5	84,84	23,1	85,87
12,0	83,83	17,6	84,86	23,2	85,89
12,1	83,85	17,7	84,88	23,3	85,91
12,2	83,87	17,8	84,90	23,4	85,93
12,3	83,89	17,9	84,92	23,5	85,95
12,4	83,91	18,0	84,94	23,6	85,96
12,5	83,93	18,1	84,95	23,7	85,98
12,6	83,94	18,2	84,97	23,8	86,00
12,7	83,96	18,3	84,99	23,9	86,02
12,8	83,98	18,4	85,01	24,0	86,04
12,9	84,00	18,5	85,03	24,1	86,06
13,0	84,02	18,6	85,05	24,2	86,08
13,1	84,04	18,7	85,06	24,3	86,09
13,2	84,05	18,8	85,08	24,4	86,11
13,3	84,07	18,9	85,10	24,5	86,13
13,4	84,08	19,0	85,12	24,6	86,15
13,5	84,11	19,1	85,14	24,7	86,17
13,6	84,13	19,2	85,16	24,8	86,19
13,7	84,15	19,3	85,19	24,9	86,20
13,8	84,16	19,4	85,19	25,0	86,22
13,9	84,18	19,5	85,21	25,1	86,24
14,0	84,20	19,6	85,23	25,2	86,26
14,1	84,22	19,7	85,25	25,3	86,28
14,2	84,24	19,8	85,27	25,4	86,30
14,3	84,26	19,9	85,29	25,5	86,31
14,4	84,27	20,0	85,30	25,6	86,33
14,5	84,29	20,1	85,32	25,7	86,35
14,6	84,31	20,2	85,34	25,8	86,37

Продолжение

Свободный SO ₂ , %	Общий SO ₂ , %	Свободный SO ₂ , %	Общий SO ₂ , %	Свободный SO ₂ , %	Общий SO ₂ , %
14,7	84,33	20,3	85,36	25,9	86,39
14,8	84,35	20,4	85,38	26,0	86,41
14,9	84,37	20,5	85,40	26,1	86,42
15,0	84,39	20,6	85,41	26,2	86,44
15,1	84,40	20,7	85,43	26,3	86,46
15,2	84,42	20,8	85,45	26,4	86,48
15,3	84,44	20,9	85,47	26,5	86,50
15,4	84,46	21,0	85,49	26,6	86,52
15,5	84,48	21,1	85,51	26,7	86,53

Давление водяных паров

Таблица 5

Температура, °C	Давление водяных паров, мм рт. ст.			Температура, °C	Давление водяных паров, мм рт. ст.		
	над водой	над 10%-ным раствором H ₂ SO ₄	над насыщенным раствором NaCl		над водой	над 10%-ным раствором H ₂ SO ₄	над насыщенным раствором NaCl
12	10,52	10,0	7,9	20	17,53	16,8	13,2
13	11,23	10,7	8,5	21	18,65	17,8	14,1
14	11,99	11,5	9,1	22	19,86	18,9	15,0
15	12,79	12,3	9,7	23	21,07	20,3	15,9
16	13,63	13,2	10,3	24	22,38	21,5	16,9
17	14,53	14,1	11,0	25	23,76	22,7	17,9
18	15,49	15,0	11,7	26	25,21	23,9	19,0
19	16,48	15,9	12,4	27	26,74	25,2	20,2

Кислотно-щелочные индикаторы

Таблица 6

Наименование	pH	Изменение цвета
Метиловый фиолетовый	0,0—0,5	желтый — зеленый
Метиловый зеленый	0,1—2,0	желтый — зеленый
Малахитовый зеленый	0,13—2,0	желтый — зелено-голубой
Иод эозин	0,4—4,0	желтый — розово-красный
Кристаллический фиолетовый	0,5—2,0	зеленый — синий
m-Крезоловый пурпуровый	0,5—2,5	красный — желтый
Метиловый фиолетовый	1,0—1,5	зеленый — синий
Метаниловый желтый	1,2—2,3	красный — желтый
Тимоловый синий	1,2—2,8	красный — желтый
Тропеолин 00	1,3—3,0	красный — желтый
Метиловый фиолетовый	2,0—2,5	синий — фиолетовый
β-Динитрофенол	2,4—4,0	бесцветный — желтый
α-Динитрофенол	2,8—4,4	бесцветный — желтый
n-Диметиламиноазобензол	2,9—4,0	красный — желтый
Метиловый оранжевый	3,0—4,4	красный — желтый
Бромфеноловый синий	3,0—4,6	желтый — синий
Конго красный	3,0—5,2	сине-фиолетовый — красный
Ализариновый красный С	3,7—5,2	желтый — фиолетовый
Нафтиловый красный	4,0—5,0	красный — желтый
Метиловый красный	4,2—6,2	красный — желтый
Лакмид	1,6—6,4	красный — синий

Таблица 7
 Поправки на давление и температуру для эвдиометров, калibroванных при 20° и 760 мм рт. ст.

Атмосферное давление, мм рт. ст.	Температура, °C											
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
722	0,957	0,953	0,948	0,944	0,939	0,935	0,930	0,924	0,920	0,914	0,910	0,904
724	0,960	0,956	0,951	0,946	0,942	0,937	0,933	0,927	0,923	0,917	0,912	0,907
726	0,963	0,958	0,954	0,949	0,944	0,940	0,935	0,930	0,925	0,920	0,915	0,909
728	0,966	0,961	0,956	0,952	0,947	0,943	0,938	0,932	0,928	0,922	0,918	0,912
730	0,968	0,964	0,959	0,954	0,950	0,945	0,941	0,935	0,931	0,925	0,920	0,915
732	0,971	0,966	0,962	0,957	0,952	0,948	0,943	0,938	0,933	0,928	0,923	0,917
734	0,974	0,969	0,965	0,960	0,955	0,951	0,946	0,940	0,936	0,930	0,926	0,920
736	0,976	0,972	0,967	0,962	0,958	0,953	0,949	0,943	0,939	0,933	0,928	0,923
738	0,979	0,974	0,970	0,965	0,960	0,956	0,951	0,946	0,941	0,936	0,931	0,925
740	0,982	0,977	0,973	0,968	0,963	0,959	0,954	0,948	0,944	0,938	0,933	0,928
742	0,985	0,980	0,975	0,971	0,966	0,961	0,957	0,951	0,946	0,941	0,936	0,931
744	0,987	0,983	0,978	0,973	0,969	0,964	0,959	0,954	0,949	0,943	0,939	0,933
746	0,990	0,985	0,981	0,976	0,971	0,967	0,962	0,956	0,952	0,946	0,941	0,936
748	0,993	0,988	0,984	0,979	0,974	0,969	0,965	0,958	0,954	0,949	0,944	0,938
750	0,995	0,991	0,986	0,981	0,977	0,972	0,967	0,961	0,957	0,951	0,947	0,941
752	0,998	0,993	0,989	0,984	0,979	0,975	0,970	0,964	0,960	0,954	0,949	0,943
754	1,001	0,996	0,992	0,987	0,982	0,977	0,973	0,967	0,962	0,957	0,952	0,946
756	1,003	0,999	0,995	0,990	0,985	0,980	0,975	0,969	0,965	0,959	0,954	0,949
758	1,006	1,001	0,997	0,992	0,987	0,983	0,978	0,972	0,968	0,962	0,957	0,951
760	1,009	1,004	1,000	0,995	0,990	0,985	0,981	0,975	0,970	0,965	0,960	0,954
762	1,012	1,007	1,003	0,997	0,993	0,988	0,983	0,977	0,973	0,968	0,962	0,957
764	1,014	1,010	1,005	1,000	0,995	0,991	0,986	0,980	0,976	0,970	0,965	0,959
766	1,017	1,012	1,008	1,003	0,998	0,993	0,989	0,983	0,978	0,973	0,967	0,962
768	1,020	1,015	1,010	1,005	1,001	0,996	0,991	0,985	0,981	0,975	0,970	0,964
770	1,022	1,018	1,013	1,008	1,003	0,999	0,994	0,988	0,984	0,978	0,973	0,967
772	1,025	1,020	1,016	1,011	1,006	1,001	0,997	0,990	0,986	0,980	0,975	0,969
774	1,028	1,023	1,018	1,014	1,009	1,004	0,999	0,993	0,989	0,983	0,978	0,972
776	1,031	1,026	1,021	1,016	1,011	1,007	1,002	0,996	0,992	0,986	0,981	0,975
778	1,033	1,028	1,024	1,019	1,014	1,009	1,005	0,999	0,994	0,988	0,983	0,977
780	1,036	1,031	1,026	1,021	1,017	1,012	1,007	1,001	0,996	0,991	0,986	0,980

Примечание. В счет показаний барометра следует вносить поправки, вычитая до 11°—1; от 12 до 20°—2; от 21 до 28°—3; от 30 до 35°—4 мм.

Значения фактора пересчета (f^2)

Температура, °C	f при давлении (мм рт. ст.)							
	700	710	720	730	740	750	760	770
10	0,889	0,901	0,914	0,927	0,939	0,952	0,965	0,977
12	0,882	0,895	0,908	0,920	0,933	0,945	0,958	0,971
14	0,876	0,889	0,901	0,914	0,926	0,939	0,951	0,964
16	0,870	0,883	0,895	0,907	0,920	0,932	0,945	0,957
18	0,864	0,876	0,889	0,901	0,914	0,926	0,938	0,951
20	0,858	0,870	0,883	0,895	0,907	0,920	0,932	0,944
22	0,852	0,865	0,877	0,889	0,901	0,913	0,925	0,938
24	0,847	0,859	0,871	0,883	0,895	0,907	0,919	0,931
26	0,841	0,853	0,865	0,877	0,889	0,901	0,913	0,925
28	0,835	0,847	0,859	0,871	0,883	0,895	0,907	0,919
30	0,830	0,842	0,854	0,865	0,877	0,889	0,901	0,913
32	0,824	0,836	0,848	0,860	0,872	0,883	0,895	0,907
34	0,819	0,831	0,842	0,854	0,866	0,877	0,889	0,901
35	0,816	0,828	0,840	0,851	0,863	0,875	0,885	0,898

Таблица 8

Окислительно-восстановительные индикаторы (для системы бихромат — железо)

Таблица 9

Индикатор	Нормальный окислительно-восстановительный потенциал E_0	Количество индикатора, капли	Переход окраски		Приготовление
			окисленная форма	восстановленная форма	
Дифениламин	+0,76	3	Бесцв.	Фиолетовая	1%-ный раствор в концентрированной серной кислоте
Дифенилбензидин	+0,76	3	Бесцв.	Фиолетовая	1%-ный раствор в концентрированной серной кислоте
Дифениламинсульфоновая кислота	+0,84	7—10	Бесцв.	Красно-фиолетовая	0,2%-ный раствор в воде бариевой или натривой соли этой кислоты
5,6-Диметилферроин	+0,97	1	Красная	Желто-зеленая	0,01 М раствор красителя в 0,01 М растворе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
N—Фенилантрахиноловая кислота	+1,08	10	Розовая	Бесцв.	0,25 г индикатора + 12 мл 0,1 н. раствора NaOH и разбавить водой до 250 мл
N—Метилдифениламинсульфоновая кислота	+0,80	3—5	Бесцв.	Пурпурно-красная	0,1%-ный раствор натривой соли индикатора в воде
O—Фенантролин Fe^{3+} (ферроин)	+1,06	1	Бледно-голубая	Темно-красная	Растворяют 1,485 г о-фенантролина в 100 мл воды, содержащей 0,695 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Нитроферроин	+1,25	1	Бледно-голубая	Красная	Растворяют 1,589 г органического реактива в 100 мл воды, содержащей 0,695 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
§ 1. Технический анализ и его значение (4). § 2. Методы технического анализа (67). § 3. Виды технического анализа (7). § 4. Основные физико-химические методы, применяемые в техническом анализе (8). § 5. Расчеты в техническом анализе (31). § 6. Отбор и приготовление проб (42).	
Глава I. Вода	56
§ 7. Общие сведения о воде (56). § 8. Требования, предъявляемые к воде (57). § 9. Показатели контроля качества воды (58). § 10. Анализ воды (60).	
Глава II. Газы	84
§ 11. Общие сведения о газах (84). § 12. Промышленные газы (85). § 13. Расчеты в газовом анализе (87). § 14. Реактивы и материалы для поглощения газов (89). § 15. Объемные газоанализаторы (92). § 16. Хроматографический анализ газов (102). § 17. Определение теплотворной способности и плотности газов (106).	
Глава III. Твердое топливо	118
§ 18. Общие сведения о твердом топливе (118). § 19. Анализ топлива (119).	
Глава IV. Нефтепродукты	147
§ 20. Общие сведения о нефтепродуктах (147). § 21. Требования, предъявляемые к нефтепродуктам (147). § 22. Методы определения основных показателей нефтепродуктов (151). § 23. Анализ парафина и вазелина (185). § 24. Анализ нефтебитумов (188).	
Глава V. Производство органического синтеза	192
§ 25. Определение физических свойств органических веществ (193). § 26. Определение влаги в органических веществах (199). § 27. Определение элементарного состава органических веществ (206). § 28. Определение функциональных групп органических соединений (215). § 29. Определение кислотного, иодного, бромного, эфирного числа и числа омыления (247). § 30. Анализ монометров и полимеров (252).	
Глава IV. Металлы	266
§ 31. Общие сведения о металлах и сплавах (266). § 32. Определение общего содержания углерода в сплавах (272). § 33. Основные методы определения серы (287). § 34. Определение фосфора (295). § 35. Определение никеля (304). § 36. Определение	

кобальта (312). § 37. Определение марганца (321). § 38. Определение хрома (330). § 39. Определени ванадия (338). § 40. Определение молибдена (346). § 41. Определение титана (352). § 42. Определение меди (359). § 43. Анализ медных сплавов (371). § 44. Анализ алюминиевых сплавов (377).

Глава VII. Производство неорганических продуктов 863

§ 45. Контроль в производстве серной кислоты (386). § 46. Анализ колчедана (388). § 47. Анализ серной кислоты (396). § 48. Анализ олеума (400). § 49. Контроль в производстве фосфорной кислоты (402). § 50. Анализ фосфорной кислоты (403). § 51. Контроль в производстве фосфорных удобрений (407). § 52. Анализ фосфоритной муки и апатитового концентрата (409). § 53. Анализ суперфосфатов (419). § 54. Контроль в производстве азотных удобрений (426). § 55. Определение аммиачного азота (426). § 56. Определение азота в нитратах и нитритах (429). § 57. Контроль в производстве § 58. Анализ известняка (435). § 59. Анализ жидкостей содового производства (436). § 60. Анализ кальцинированной соды (440). § 61. Анализ полисульфида натрия (443). § 62. Силикаты (447). § 63. Анализ силикатных материалов (448). § 65. Анализ магнезитовых и доломитовых огнеупорных материалов (470).

Основные правила работы в лаборатории технического анализа . . . 477

Приложения 479