

Глава 2. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

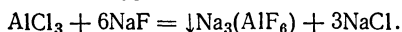
АЛЮМИНИЙ

Определение Al^{3+} в растворе

Фторометрический метод

Ход анализа. К раствору хлорида алюминия, содержащему $\sim 0,2$ н. $AlCl_3$, для нейтрализации свободной кислоты, возникшей в результате гидролиза, добавляют 1—2 капли 1 %-ного этанольного раствора фенолфталеина и вводят по каплям 10 %-ный раствор $NaOH$ до появления розовой окраски. Затем добавляют 2 капли 0,2 %-ного этанольного раствора (60 : 40) метилового красного и точно отмеренный избыток 0,2 н. раствора фторида натрия (8,4 г/л NaF).

Хлорид алюминия образует с фторидом натрия осадок гексафторалюмината по уравнению:



Смесь насыщают хлоридом натрия, добавляя сухой $NaCl$ до прекращения его растворения, для уменьшения растворимости $Na_3(AlF_6)$. Избыток фторида натрия титруют обратным методом 0,2 н. раствором хлорида алюминия (16,1 г/л $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) до появления красной окраски.

Параллельно проводят титрование контрольной пробы, в которой взята вода и все участвующие в анализе реактивы. Титруют введенный раствор фторида натрия раствором хлорида алюминия. По разности этих двух титрований рассчитывают содержание Al^{3+} в анализируемом растворе.

1 мл 0,2 н. раствора фторида натрия NaF соответствует 1,799 мг алюминия. Определению не мешают ионы: Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} . Титр раствора фторида натрия устанавливают по навеске свеже-перекристаллизованных алюмокалиевых квасцов в условиях ведения анализа.

Определение алюминия в кислых электролитах гальванических ванн

Фторометрический метод

Ход анализа. Отбирают 2,00 мл электролита в мерную колбу вместимостью 200 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 10,0 мл в колбу для титрования, добавляют 20 мл цитратного буферного раствора с рН 1,7, вводят 1 мл 0,1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и 3 капли 0,1 %-ного водного раствора ксиленолового оранжевого. Смесь кипятят 1—2 мин и горячий раствор титруют 0,01 н. раствором фторида натрия NaF до перехода малиновой окраски в желтую.

1 мл 0,01 н. раствора фторида натрия NaF соответствует 0,08995 мг алюминия.

Буферный раствор, рН 1,7.

Готовят смешиванием 26,5 мл раствора лимонной кислоты и 73,5 мл точно 0,1 н. раствора HCl (из фиксанала). Для приготовления раствора лимонной кислоты растворяют 21,014 г кристаллической лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ в воде, добавляют к раствору 200 мл 1 н. раствора NaOH и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

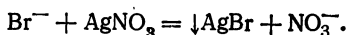
БРОМ

Определение бромидов Br^- в растворах солей

Аргентометрический метод по Фаянсу

Ход анализа. К нейтральному раствору бромидов прибавляют 2 капли 0,5 %-ного раствора эозината калия (абсорбционный индикатор) и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра $AgNO_3$ при сильном взбалтывании. Переход окраски образовавшегося осадка $AgBr$ из розовой в красно-фиолетовую.

Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 7,992 мг бромидов Br^- .

Индикаторы

Эозин (тетрабромфлуоресцеин) $C_{20}H_8O_5Br_4 \cdot 2,5H_2O$. Желтовато-оранжевый кристаллический порошок. Нерастворим в воде, мало растворим в этаноле. Растворим в растворах щелочей и аммиака с образованием розовых растворов.

Калиевая соль эозина $C_{20}H_6O_5Br_4K_2 \cdot 5H_2O$. Готовят 0,5 %-ный водный раствор эозината калия; титрование проводят при рН 1—7.

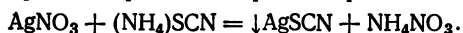
Аргентометрический метод по Фольгарду

Ход анализа. К раствору пробы объемом ~200 мл добавляют 20 мл 2 н. раствора HNO_3 и 3 мл насыщенного раствора железосаммонийных

квасцов. [Fe (III)]. Затем к раствору добавляют точно отмеренный избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 . Избыток Ag^+ титруют 0,1 н. раствором роданида аммония $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ до появления слабого красно-коричневого окрашивания.

Уравнение реакции осаждения бромида см. выше.

Уравнение реакции титрования роданидом:



1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 7,992 мг бромида. Мешают соли ртути (I), так как они тоже осаждаются роданидом.

Индикатор

Железоаммонийные квасцы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Насыщенный на холоду раствор. Растирают в порошок 42 г квасцов со 100 мл воды. Полученный красноватый раствор тут же фильтруют через складчатый фильтр и к мутному фильтрату добавляют по каплям концентрированную HNO_3 до тех пор, пока ее добавление не перестанет вызывать дальнейшее просветление раствора. Большого избытка кислоты следует избегать.

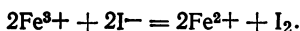
ИОД

Определение иодида I^- в растворах

Аргентометрический метод по Фольгарду

Ход анализа. К нейтральному раствору соли I^- , объемом ~200 мл, добавляют 20 мл 2 н. раствора HNO_3 и вводят медленно избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 . Затем добавляют 3 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют избыток Ag^+ 0,1 н. раствором роданида аммония (или калия) до появления слабого красно-коричневого окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 12,69 мг иодида I^- .

Индикатор (приготовление см. выше) добавляют после осаждения ионов I^- , так как свободный иодид будет восстанавливать Fe^{3+} по уравнению:



Метод дает точные результаты. Мешают: Br^- , Cl^- , S^{2-} , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

МЫШЬЯК

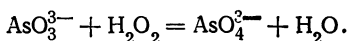
Определение арсенита AsO_3^{3-} в растворе

Аргентометрический метод

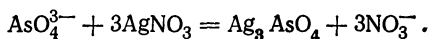
Ход анализа. К нейтральному раствору арсенита AsO_3^{3-} добавляют 2—3 капли 40 %-ного пероксида водорода H_2O_2 , затем 10 мл 10 %-ного раствора ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Добавляют избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 , нагревают смесь до кипения, дают 12 ч постоять. Осадок арсената серебра Ag_3AsO_4 отфильтровывают, промывают разбавленным раствором AgNO_3 , затем холодной водой. Растворяют осадок в 2 н. растворе HNO_3 , добавляют 2 мл насыщенного ра-

створа железоаммонийных квасцов и титруют избыток ионов Ag^+ 0,1 н. раствором роданида аммония NH_4SCN до слабого красно-коричневого окрашивания.

Уравнение реакции окисления арсенита:



Уравнение реакции осаждения:



1 мл 0,1 н. раствора роданида аммония NH_4SCN соответствует 2,397 мг As или 4,097 мг арсенита AsO_3^{3-} .

Определение может быть закончено гравиметрически. Для этого осадок Ag_3AsO_4 с фильтром помещают в тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 500°C в муфельной печи до постоянной массы. Взвешивают Ag_3AsO_4 , фактор пересчета Ag_3AsO_4 на As — 0,1619; на AsO_3^{3-} — 0,2658.

Определение арсената AsO_4^{3-}

Аргентометрический метод

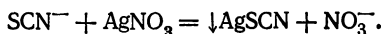
Ход анализа. Раствор пробы нейтрализуют разбавленным аммиаком NH_4OH (1:1) или уксусной кислотой CH_3COOH (1:1). Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и проводят осаждение Ag_3AsO_4 0,1 н. раствором нитрата серебра AgNO_3 при нагревании до кипения. Далее ведут анализ, как описано выше. 1 мл 0,1 н. раствора роданида аммония соответствует 2,397 мг As или 4,630 мг AsO_4^{3-} .

РОДАНИД-ИОН

Определение роданид-иона в растворах

Аргентометрический метод по Фольгарду

Ход анализа. К анализируемому раствору добавляют точно измеренный избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 , разбавляют раствор до 100 мл, добавляют 20 мл 2 н. раствора HNO_3 , 2 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов (индикатор) и титруют при перемешивании 0,1 н. раствором роданида аммония до появления красно-коричневого окрашивания. Уравнение реакции:

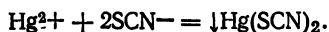


1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 5,809 мг роданид-иона SCN^- .

Прямое титрование роданида SCN^- нитратом серебра AgNO_3 невозможно, так как выпадающий осадок AgSCN соосаждает комплекс $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Меркурометрический метод

Ход анализа. Определение основано на образовании малодиссоциирующего соединения роданида ртути:



В колбу для титрования отбирают раствор роданида SCN^- , добавляют 5 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до исчезновения красного окрашивания раствора.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата ртути (II) соответствует 5,809 мг роданида.

Определение роданидов в ванне низкотемпературного сульфидирования

Ванна имеет состав: 90 % роданида калия KSCN и 10 % роданида аммония NH_4SCN . Кроме того, в составе расплава находятся продукты разложения роданида аммония — сера и тиомочевина.

Определение суммы роданидов argentометрическим методом

Ход анализа. Растворяют 1,000 г измельченной пробы в мерной колбе вместимостью 200 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Отбирают 20,0 мл фильтрата (0,1 г) в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл воды, 10 мл концентрированной HNO_3 , 20 мл 10 %-ного раствора сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра AgNO_3 до обесцвечивания.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 5,809 мг роданид-иона.

Определение роданида калия KSCN argentометрическим методом

Ход анализа. Помещают 1,000 г измельченной пробы в фарфоровый тигель вместимостью 100 мл и выдерживают его 20—25 мин при 300°C для разрушения роданида аммония. После охлаждения пробу растворяют в воде и переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл. Тигель промывают горячей водой, собирая промывные воды в ту же колбу. После охлаждения раствор разбавляют до метки и перемешивают. Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухую колбу. Отбирают 25,0 мл (0,125 г) фильтрата в колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют 25 мл воды, 10 мл концентрированной HNO_3 , 20 мл 10 %-ного раствора сульфата железа (III) и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра AgNO_3 до обесцвечивания.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 9,178 мг роданида калия KSCN или 5,809 роданид-иона.

Содержание роданида аммония в расплаве вычисляют по формуле, %:

$$\text{NH}_4\text{SCN} = (B - A) \cdot 1,3106,$$

где B — содержание суммы роданидов в пробе, %; A — содержание роданид-иона в роданиде калия, %; 1,3106 — коэффициент пересчета роданид-иона на роданид аммония.

Содержание тиомочевины определяют по формуле, %:

$$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 = 100 - (D + E),$$

где D — содержание роданида аммония в пробе, %; E — содержание роданида калия в пробе, %; 100 — содержание суммы роданида калия, роданида аммония и тиомочевины в расплаве, %.

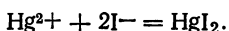
Определение серы в расплаве см. ниже

РТУТЬ

Определение Hg (II) в растворе

Иодидометрический метод

Ход анализа. Определение основано на осаждении ртути (II) ионом иодида I⁻:



К раствору соли Hg²⁺ объемом ~100 мл добавляют 2 мл 1 н. раствора H₂SO₄, 5 мл раствора дитизона в толуоле (50 мг/л) и титруют 0,02 н. раствором иодида калия KI. Концом титрования является окрашивание слоя толуола в красно-фиолетовый цвет.

1 мл 0,02 н. раствора иодида калия KI соответствует 2,006 мг ртути (II).

Роданометрический метод

Ход анализа. К 100 мл раствора соли ртути (II), содержащему ~10 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты, прибавляют по каплям 5 %-ный раствор перманганата калия до появления слабой розовой окраски [окисление Hg (I) и азотистой кислоты]. Окраску избытка перманганата устраняют добавлением по каплям 0,1 н. раствора соли Мора. Прибавляют 2 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония до исчезающей слабой розовой окраски. Эта окраска к концу титрования исчезает замедленно, поэтому следует остерегаться ошибки от недотитрования.

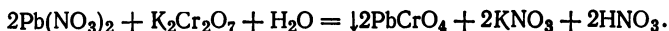
1 мл 0,1 н. раствора роданида аммония соответствует 10,03 мг ртути (II). Мешают: Ag⁺, Pd²⁺ и Cl⁻.

СВИНЕЦ

Определение Pb²⁺ в растворе

Хроматометрический метод

Ход анализа. Осаждение происходит по уравнению реакции:



Анализируемый раствор должен быть точно нейтральным. Если раствор кислый или щелочной, его нейтрализуют соответственно по каплям 0,1 н. раствором HNO₃ или NaOH, добавив 3 капли 0,2 %-ного этанольного (90 : 10) раствора метилового красного. Титрование кислотой или щелочью ведут до установления промежуточного оранжевого цвета индикатора (рН 4,4—6,2).

К раствору добавляют 10—20 капель 2 %-ного раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола (редокс-индикатор). Титруют Pb²⁺ 0,1 н. раствором дихромата калия K₂Cr₂O₇. Переход окраски раствора над осадком от розовой через голубую к зеленой (цвет иона Cr³⁺). В растворе должны отсутствовать посторонние соли, подвергающиеся гидролизу.

1 мл 0,1 н. раствора дихромата калия K₂Cr₂O₇ соответствует 20,71 мг свинца.

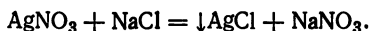
СЕРЕБРО

Определение Ag^+ в растворе

Метод Гей-Люссака

Ход анализа. В колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл отбирают 25,0 мл слабоазотнокислого раствора пробы, содержащей 150—200 мг Ag^+ . Раствор разбавляют до ~100 мл водой и титруют 0,1 н. раствором хлорида натрия NaCl , добавляя его сначала по 1 мл, затем по 0,5 мл к раствору пробы. После каждого добавления колбу закрывают пробкой и хорошо взбалтывают смесь. Если в месте введения порции титранта не образуется мути, то считают, что предварительное титрование закончено.

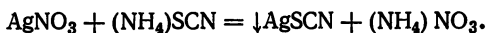
Для точного определения отбирают новую порцию 25,0 мл раствора пробы, разбавляют ее до 100 мл водой и вводят 0,1 н. раствор NaCl на 1 мл меньше, чем пошло на предварительное титрование, закрывают колбу пробкой и хорошо перемешивают смесь. Далее титрование ведут 0,01 н. раствором NaCl из микробюретки, добавляя раствор по 0,5 мл, хорошо взбалтывая смесь. Наблюдают появление мути в точке введения титранта, это помутнение хорошо видно, если колбу со смесью освещать рефлектором. Если опалесценция в растворе не возникает, то последнюю добавку титранта не учитывают. Этот старый безиндикаторный метод при некотором навыке дает погрешность до 0,05 %. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия NaCl соответствует 10,79 мг серебра.

Метод Фольгарда

Ход анализа. Раствор пробы должен содержать ~20 мл 2 н. раствора HNO_3 на 100 мл. К раствору добавляют 2 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония при слабом перемешивании. В точке эквивалентности возникает слабая красно-коричневая окраска. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора роданида аммония NH_4SCN соответствует 10,79 мг серебра.

Метод Мора

Ход анализа. Нейтральный раствор соли Ag^+ переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 20,0 мл раствора в колбу для титрования, добавляют к нему избыток точно отмеренного 0,1 н. раствора хлорида натрия NaCl , добавляют 2 мл 5 %-ного раствора хромата калия K_2CrO_4 и титруют избыток NaCl 0,1 н. раствором нитрата серебра AgNO_3 до появления слабого, но вполне ощутимого красно-коричневого окрашивания, которое сохраняется после сильного взбалтывания. Титрование не следует проводить на прямом солнечном свете, так как осадок AgCl разлагается, давая сиреневое окрашивание.

1 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия NaCl соответствует 10,79 мг серебра.

Метод Фаянса

Ход анализа. К нейтральному раствору пробы соли Ag^+ добавляют 5 мл 2 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH , 3 капли 1—2 %-ного раствора роданина 6 Ж на каждые 100 мл раствора и титруют 0,1 н. раствором хлорида натрия NaCl или лучше 0,1 н. раствором бромидка калия KBr . Конец титрования определяют по резкому переходу окраски осадка из оранжевой в сине-фиолетовую. Фиксирование точки эквивалентности требует некоторого предварительного опыта. Титрование бромидом калия нужно проводить быстро и не на прямом солнечном свете, так как осадок бромида серебра от фотохимического действия света сенсibilизируется.

1 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия или бромида калия соответствует 10,79 мг серебра.

Определение Ag^+ с дитизоном

Ход анализа. К 10,0 мл 0,01—0,001 н. раствора соли Ag^+ добавляют 1—2 мл концентрированной H_2SO_4 и охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 1—2 мл 0,0001 М раствора дитизона в тетрахло-риде углерода. При взбалтывании образуется дитизонат серебра, окрашивающий слой тетрахло-рида углерода в желтый цвет (экстракция). Титруют смесь из микробюретки 0,01 н. раствором иодида калия KI при взбалтывании. Ионы иода связывают серебро, образуют осадок AgI . В конце титрование замедляют, наблюдая переход желтой окраски в зеленую.

1 мл 0,01 н. раствора иодида калия KI соответствует 2,158 мг серебра. Этой методикой можно титровать Ag^+ 0,01 н. раствором роданида аммония NH_4SCN или бромида натрия NaBr .

Определение серебра в сплавах

Метод Гей-Люссака

Определяют серебро при содержании 50—100 % в серебряных монетах, в первичном серебре и в серебряных сплавах, растворимых в азотной кислоте.

Ход анализа. Навеску сплава 1,000 г растворяют в 20 мл HNO_3 (1 : 1) в сосуде для встряхивания на 200 мл с притертой пробкой. Для удаления оксидов азота раствор продолжают нагревать, но не кипятят. К пробам, содержащим олово или сурьму, перед растворением добавляют 2 г винной кислоты.

После охлаждения сразу добавляют пипеткой 100,0 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия NaCl . Сосуд закрывают и встряхивают на машинке для встряхивания в течение 20 мин.

Открыв сосуд, по внутренней стенке из пипетки спускают 1 мл 0,01 н. раствора NaCl . Через несколько минут рассматривают сосуд на черном фоне, чтобы установить, появляется ли на поверхности раствора помутнение, вызванное образованием хлорида серебра. Если наблюдается помутнение, то сосуд закрывают и снова встряхивают ~10 мин. Так повторяют до исчезновения образования помутнения. Количество добавляемого 0,01 н. раствора NaCl можно уменьшить до 0,5 мл. Объем прибавленного 0,01 н. раствора суммируют. Последняя добавка, не приведшая к помутнению, не учитывается, а из предпоследней добавки учитывается только половина. Расход 0,01 н. раствора NaCl пересчитывают на 0,1 н. и прибавляют к 100,0 мл 0,1 н. раствора.

Титруют в затененном месте.

Растворы

Хлорид натрия, 0,1 н. Растворяют 5,4190 г хлорида натрия х.ч., высушенного при 300 °С, в 1 л воды в мерной колбе. 100,0 мл этого раствора соответствует 1000 мг серебра.

Хлорид натрия, 0,01 н. Растворяют 0,5419 г хлорида натрия х.ч. в воде и разбавляют до 1 л водой в мерной колбе. 1 мл такого раствора соответствует 0,1 мг серебра.

Титр растворов хлорида натрия можно проверить по чистому серебру (99,99 %), проводя титрование по приведенной прописи.

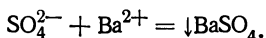
СУЛЬФАТ-ИОН

Определение сульфат-иона SO_4^{2-} в растворе

Титрование раствором нитрата бария

Ход анализа. Отбирают 10,0 мл раствора, содержащего 10—20 мг иона SO_4^{2-} , в колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют 2 капли 0,1 %-ного этанольного раствора бромфенолового синего и добавляют по каплям разбавленную азотную кислоту HNO_3 (1 : 1) или аммиак NH_4OH (1 : 1) до установления бледно-зеленого окрашивания раствора.

Добавляют 1 мл 20 %-ного раствора уксусной кислоты CH_3COOH , 50 мл ацетона и 1 мл 0,2 %-ного свежеприготовленного раствора дитизона. Титруют 0,02 М раствором нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ до перехода зеленого окрашивания в красное. Уравнение реакции:



1 мл 0,02 М раствора нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ соответствует 1,921 мг SO_4^{2-} .

Мешают катионы, реагирующие с дитизоном. Мешающий ион Cl^- удаляют выпариванием с HNO_3 .

Титрование раствором хлорида бария

Ход анализа. Отбирают 10,0 мл 0,1 М раствора сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в колбу вместимостью 250 мл. Добавляют 30 мл воды, 45 мл метанола, 2 капли 0,2 %-ного водного раствора ализаринового красного С (ализаринсульфоната натрия). Затем прибавляют по каплям разбавленную HCl (1 : 10) до появления желтой окраски раствора.

Быстро титруют 0,1 н. раствором хлорида бария (12,22 г/л $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pH 3,0—3,5), пока не будет добавлено ~90 % титранта. Добавляют еще 3 капли раствора ализаринового красного С и продолжают титрование по каплям при энергичном перемешивании. Новую каплю титранта добавляют лишь через 3—5 с после исчезновения окраски от предыдущей капли. Титрование заканчивают при появлении не исчезающей бледно-розовой окраски.

1 мл 0,1 н. раствора хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответствует 1,921 мг SO_4^{2-} .

Титрованию мешают многие катионы и анионы, поскольку они сосаждаются осадком BaSO_4 . Поэтому проводят предварительное отделение мешающих катионов пропусканием раствора через ионообменную колонку высотой ~15 см, диаметром ~1,6 см, заполненную смолой дауэкс 50 или 50W или амберлит IR-120, с размером зерна 50—100 меш.

Для перевода смолы в H^+ -форму через колонку пропускают 3—4 объема, равных объему колонки, 3 н. раствора HCl , затем такой же объем воды.

Анализируемый раствор объемом $\sim 10,0$ мл пропускают через колонку со скоростью 2 мл/мин в колбу вместимостью 250 мл и вымывают раствор 30 мл дистиллированной воды, пропуская их отдельными порциями.

В элюате сульфат находится в виде серной кислоты. В колбу к элюату добавляют 45 мл этанола и 3,5 мл 0,5 н. раствора ацетата магния $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ для частичной нейтрализации серной кислоты (Mg^{2+} менее других соосаждается осадком $BaSO_4$). Добавляют 2 капли 0,2 %-ного раствора ализаринового красного С и титруют 0,1 н. раствором $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, как описано выше.

Определение сульфата в производственных сточных водах

Титрование раствором нитрата бария

Ход анализа. Пробу анализируемой воды пропускают через ионообменную колонку с катионитом в H^+ -форме. Отбирают 10,0—25,0 мл элюата в колбу для титрования, доводят рН до 5,6, добавляют 2 капли 0,3 %-ного водного раствора карбоксиарсената и равный объем ацетона или этанола. Титруют 0,01 н. раствором нитрата бария $Ba(NO_3)_2$ до перехода фиолетовой окраски в сине-голубую.

1 мл 0,01 н. раствора нитрата бария $Ba(NO_3)_2$ соответствует 0,9606 мг SO_4^{2-} или 0,3206 мг серы. Титр раствора $Ba(NO_3)_2$ устанавливают в тех же условиях по стандартному раствору сульфата натрия Na_2SO_4 или серной кислоты H_2SO_4 .

Для установления рН 5,6 в растворе к нему можно добавить 10 мл буферного раствора, состоящего из 100 мл 0,2 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH и 900 мл 0,2 н. раствора ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$.

Определение примеси сульфата в хлориде натрия

Титрование раствором хлорида бария

Ход анализа. При содержании SO_4^{2-} выше 0,2 % навеску соли ~ 50 мг растворяют в 10 мл воды, добавляют 5 капель 0,2 %-ного водного раствора ортанилового К, 1 каплю 0,1 н. раствора HCl и 20 мл ацетона. Титруют из микробюретки 0,02 н. раствором хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ до перехода красно-фиолетового окрашивания в серо-синее.

1 мл 0,02 н. раствора хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ соответствует 1,921 мг SO_4^{2-} .

При меньшем содержании (0,2—0,02 %) SO_4^{2-} берут большую навеску соли, растворяют ее, удаляют натрий Na^+ пропусканием раствора через ионообменную колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме. Элюат и промывные воды частично нейтрализуют добавлением аммиака до появления запаха. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в малом объеме воды и ведут определение, как описано выше.

Определение серы в ванне низкотемпературного сульфидирования

Титрование раствором хлорида бария

Ход анализа. Помещают 2 г порошкообразной пробы в мерную колбу вместимостью 250 мл, растворяют в воде и разбавляют до метки. Ра-

створ фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Отбирают 10,0 мл раствора (0,08 г исходной пробы) в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл воды, 20 мл 30 %-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 (для окисления серы до SO_4^{2-}) и нагревают до кипения. После охлаждения вводят 25 мл буферного раствора с pH 5,5, добавляют 35 мл этанола и 75 мл ацетона, 2—3 капли 0,3 %-ного водного раствора карбоксиарсената и титруют 0,05 н. раствором хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ до перехода фиолетового в сине-голубое окрашивание.

1 мл 0,05 н. раствора хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ соответствует 2,401 мг SO_4^{2-} . Буферный раствор с pH 5,6 готовят смешиванием 900 мл 0,2 н. раствора ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 100 мл 0,2 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH .

ФТОР

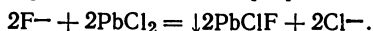
Определение F^- в растворе

Аргентометрический метод

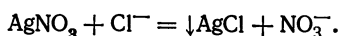
Ход анализа. К нейтральному раствору, содержащему ~200 мг фторид-иона, добавляют 2 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного в этаноле (60 : 40). Устанавливают pH 4,1—4,8 добавлением по каплям 2 н. раствора HNO_3 до начала перехода окраски индикатора из красной в желтую (промежуточный оранжевый цвет). Добавляют к раствору на холоду 300 мл насыщенного раствора хлорида свинца $PbCl_2$ и хорошо перемешивают. Через 12 ч фильтруют через стеклянный фильтр G4 и промывают осадок насыщенным раствором фторохлорида свинца $PbClF$. В конце промывают 2 раза дистиллированной водой.

Осадок на фильтре растворяют в 2 н. растворе HNO_3 , собирая фильтрат в колбу для титрования. Добавляют избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$, 2 мл насыщенного раствора железоммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония NH_4SCN до появления слабого красно-коричневого окрашивания.

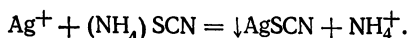
1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 1,900 мг фтора F^- . Мешает ртуть (I), она так же осаждается роданидом. Уравнение реакции осаждения фторида:



Реакция осаждения после растворения осадка $PbClF$:



Реакция обратного титрования:



Роданометрически титруется хлорид-ион, эквивалентный иону фторида.

Осадок фторохлорида свинца можно в стеклянном фильтре просушить в течение 2 ч при 130 °C и взвесить. Фактор пересчета фторохлорида свинца $PbClF$ на фтор — 0,07261.

Реактив

Промывная жидкость. Насыщенный раствор фторохлорида свинца $PbClF$. Готовят два раствора. 1. Растворяют 100 г нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ в 200 мл воды. 2. Растворяют 1,0 г фторида натрия NaF

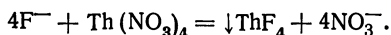
в 100 мл воды и добавляют 2 мл концентрированной HCl. Оба раствора смешивают, дают осадку PbClF полностью осесть, декантируют маточный раствор и осадок промывают декантацией 4—5 раз порциями по 200 мл холодной воды. К промытому осадку приливают 1 л холодной воды и дают стоять 2—3 ч, помешивая время от времени стеклянной палочкой. Затем раствор фильтруют через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой. Прибавляют к осадку PbClF воды, размешивают и получают следующую порцию раствора для промывания.

Можно готовить раствор из ацетата свинца. Растворяют 10 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ в 20 мл воды и вливают в 100 мл раствора, содержащего 1 г NaF и 2 мл концентрированной HCl. Жидкость перемешивают, дают осадку отстояться, раствор декантируют и далее поступают, как описано выше.

Ториметрический метод

Ход анализа. К 25 мл раствора, содержащего ~0,05 г фторида, прибавляют 0,4 мл (8 капель) 0,1%-ного раствора ализаринового красного С и по каплям 0,1 н. раствор гидроксида натрия до перехода желтой окраски индикатора в красно-фиолетовую, затем добавляют по каплям 0,1 н. раствор HCl (или HNO_3) до перехода окраски раствора в малиново-желтую. Переход окраски должен произойти от добавления одной капли раствора HCl (или HNO_3). Добавляют 2,5 мл буферного раствора с pH 2,9—3,0, доводят объем раствора до 50 мл и титруют 0,05 н. раствором нитрата тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ до перехода желтой окраски раствора в слабо-розовую.

Титрование при электрическом освещении не дает четкого перехода окраски, поэтому титрование нужно проводить при дневном освещении. Уравнение реакции:



1 мл 0,05 н. раствора нитрата тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ соответствует 0,9500 мг фтора. Определению мешают: SO_4^{2-} и PO_4^{3-} ; не мешают ионы: Cl^- , NO_3^- и ClO_4^- .

Буферный раствор, pH 2,9—3,0.

Нейтрализуют 200 мл 1 н. раствора монохлоруксусной кислоты $CH_2ClCOOH$ ($M=94,50$) 1 н. раствором гидроксида натрия NaOH по фенолфталеину, добавляют еще 200 мл 1 н. раствора $CH_2ClCOOH$ и разбавляют водой до 1 л.

Определение микрометодом

Ход анализа. 1. Отбирают 25,0 мл раствора, содержащего 2—10 мг фторида, прибавляют 10 мл буферного раствора с pH 5,0—6,5; 8—10 капель 0,1%-ного раствора пирокатехинового фиолетового, затем титруют из микробюретки 0,05 н. раствором нитрата тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ до перехода розовой окраски в голубую.

1 мл 0,05 н. раствора нитрата тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ соответствует 0,9500 мг фтора.

Буферный раствор pH 5,0—6,5

К 200 мл 1 н. раствора ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ добавляют 60 мл 1 н. раствора HCl и разбавляют водой до 1 л.

2. К 50 мл анализируемого раствора, содержащего ~0,1 мг фторида, добавляют 20 мл буферного раствора с pH 2,2—2,3, 1,5 мл

0,03 %-ного раствора индикатора метилмолового синего и титруют 0,001 М раствором нитрата тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до появления синего окрашивания.

1 мл 0,001 М раствора нитрата тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ соответствует 0,07600 мг фторида F^- .

Буферный раствор, рН 2,2—2,3

Смешивают 32,6 мл раствора лимонной кислоты с 67,4 мл точно 0,1 н. раствора HCl (из фиксанала). Раствор лимонной кислоты готовят растворением 21,014 г кристаллической лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в воде, добавляют к раствору 200 мл 1 н. раствора NaOH и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

Определение общего содержания фтора в ванне электролита борофторородного свинцевания

Аргентометрический метод

Ход анализа. Отбирают 10,0 мл разбавленного в 10 раз электролита (1 мл исходного раствора) в коническую колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 7—8 капель 1 %-ного этанольного раствора фенолфталеина и нейтрализуют 20 %-ным раствором карбоната натрия Na_2CO_3 по каплям до появления розового окрашивания. Смесь нагревают до кипения, осадок карбоната свинца отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают 2—3 раза водой. Осадок выбрасывают. К фильтрату с промывными водами прибавляют 4 г сухого карбоната натрия Na_2CO_3 и кипятят 30 мин, не выпаривая раствора. После охлаждения добавляют 4—5 капель 0,1 %-ного водного раствора метилового оранжевого, 20 мл 1 н. раствора HCl и 2 н. раствора азотной кислоты HNO_3 до кислой реакции. Раствор кипятят 1 ч с обратным воздушным холодильником. После охлаждения нейтрализуют избыток кислоты 1 н. раствором гидроксида натрия NaOH , затем раствор подкисляют по каплям 2 н. азотной кислотой HNO_3 до кислой реакции по метиловому оранжевому (до красного окрашивания). Раствор переводят в стакан на 500 мл, добавляют 2 мл соляной кислоты HCl (1 : 1), 20 мл 20 %-ного раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 5 г кристаллического ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, нагревают на водяной бане 30 мин, затем охлаждают на льду и оставляют на 10 мин. Осадок хлорофторида свинца PbClF отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают 1 раз холодной водой, затем 4—5 раз промывной жидкостью (насыщенным раствором PbClF) и снова 1 раз холодной водой. Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 100 мл 0,5 н. раствора HNO_3 и нагревают 5 мин на водяной бане. После растворения осадка PbClF к раствору добавляют 25,0 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 и выдерживают на водяной бане еще 30 мин. После охлаждения добавляют 2 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют избыток ионов Ag^+ 0,1 н. раствором роданида аммония NH_4SCN до появления красной окраски раствора.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 1,900 мг фтора.

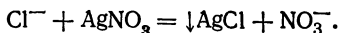
ХЛОР

Определение хлорида Cl^- в растворе

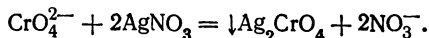
Метод Мора

Ход анализа. Кислый раствор предварительно нейтрализуют добавлением сухого бикарбоната натрия NaHCO_3 . Добавляют к раствору 2 мл

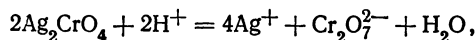
5 %-ного раствора хромата калия K_2CrO_4 и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра $AgNO_3$, хорошо взбалтывая смесь до прекращения исчезновения красно-коричневого окрашивания. Уравнение реакции осаждения хлорид-иона:



Уравнение реакции с хроматом (индикатор):



В кислом растворе осадок Ag_2CrO_4 растворяется и превращается в дихромат:



который осадка с Ag^+ не дает и титрование становится невозможным.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 3,546 мг хлорида Cl^- .

Метод Фольгарда

Ход анализа. К слабоазотнокислому раствору соли хлорида добавляют точно отмеренный избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$. Образовавшийся осадок $AgCl$ отфильтровывают через сухой фильтр в сухую мерную колбу и доводят водой раствор до метки. Отбирают aliquотную часть раствора в колбу для титрования и определяют в нем избыток иона Ag^+ . Для этого добавляют к раствору 20 мл 2 н. раствора HNO_3 на каждые 100 мл раствора, 2 мл насыщенного раствора железосаммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония при легком перемешивании до появления слабого красно-бурого окрашивания.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 3,546 мг хлорида Cl^- .

Для проведения титрования без отделения осадка $AgCl$ фильтрованием к слабоазотнокислому раствору хлорида на каждые 0,05 г Cl^- добавляют 1 мл нитробензола. К смеси в колбе с притертой пробкой добавляют 0,1 н. раствор нитрата серебра с 1—4 мл избытка. Смесь хорошо взбалтывают 30—40 с, при этом осадок $AgCl$ приобретает хлопьевидное строение и захватывается нитробензолом. Добавляют к смеси 20 мл 2 н. раствора HNO_3 на 100 мл раствора, 2 мл раствора индикатора (см. выше) и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония, как описано выше. Красно-бурая окраска должна сохраняться несколько минут.

Метод Фаянса

Ход анализа. К раствору пробы хлорида добавляют 3—4 капли 0,2 %-ного этанольного раствора флуоресцеина (абсорбционный индикатор) и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра $AgNO_3$ до резкого перехода желто-зеленого окрашивания осадка в светло-розовое. Если переход окраски не выразителен, то добавляют к раствору 5 мл 2 %-ного раствора декстрина, который удерживает осадок $AgCl$ в коллоидном состоянии. В точке эквивалентности происходит резкий переход окраски в розовую. Необходимо соблюдать точную нейтральность раствора.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 3,546 мг хлорида.

Определение хлорида в сточных производственных водах

Аргентометрический метод по Морю

Ход анализа. Отбирают 100,0 мл исследуемой воды и нейтрализуют ее по лакмусу, добавляя по каплям раствора безводного карбоната натрия Na_2CO_3 (100 г/л) или разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) до pH 5—10. Добавляют 1 мл раствора хромата калия K_2CrO_4 (10 г на 100 мл) и титруют 0,0282 н. раствором нитрата серебра AgNO_3 до перехода желтой окраски в желто-оранжевую.

1 мл 0,0282 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 1 мг хлорида Cl^- .

Если расход раствора нитрата серебра превышает 35 мл, то отбирают новую меньшую порцию анализируемой воды и разбавляют ее дистиллированной водой до 100 мл.

Бромид Br^- и иодид-ионы I^- титруются совместно с хлоридом, поэтому они должны определяться предварительно и учитываться при расчете содержания хлоридов.

Ионы железа удаляют встряхиванием 100 мл воды с 1 г оксида цинка ZnO и последующим фильтрованием. Гидроксиды железа отделяют фильтрованием. При наличии иона Mn^{2+} более чем 0,25 мг в 1 л воды, его встряхивают с 0,5 г оксида магния MgO , затем отфильтровывают.

Сульфит- или сульфид-ионы окисляют до сульфата добавлением по каплям 3 %-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 . Свободный сероводород H_2S отгоняют кипячением.

Органические вещества разрушают кипячением с избытком 0,01 н. раствора перманганата калия в щелочной среде. После добавления нескольких капель 3 %-ного пероксида водорода (для обесцвечивания KMnO_4) воду отфильтровывают.

Для устранения влияния красящих веществ пробу воды встряхивают со свежесажленным гидроксидом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ или активированным углем, свободным от хлоридов, затем фильтруют.

Для приготовления гидроксида алюминия в водном растворе сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ осаждают $\text{Al}(\text{OH})_3$ действием концентрированного аммиака NH_4OH до запаха. Осадок отфильтровывают, промывают до удаления сульфат-иона и используют.

Для приготовления 0,0282 н. раствора нитрата серебра отбирают 282 мл точно 0,1 н. раствора AgNO_3 и разбавляют водой в мерной колбе до 1 л.

Определение хлорида аммония в электролите аммиакатно-хлоридного цинкования

Аргентометрический метод

Ход анализа. Отбирают 5,00 мл электролита в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть 2,00 мл (0,1 мл исходного электролита) в колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл воды, 0,5 мл 5 %-ного раствора хромата калия K_2CrO_4 и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра AgNO_3 до появления бурой окраски осадка.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 5,349 мг хлорида аммония.

Роданометрический метод

Ход анализа. Отбирают 10,0 мл электролита в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавляют 10 мл азотной кислоты HNO_3 (1 : 6) и раз-

бавляют водой до метки. В колбу для титрования вместимостью 250 мл отбирают аликвотную часть 10,0 мл (0,2 мл исходного электролита), добавляют 80 мл воды, 10 мл HNO_3 (1 : 6), 5 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и 20,0—25,0 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 . Раствор с осадком перемешивают 2—3 мин и титруют избыток ионов Ag^+ 0,05 н. раствором роданида аммония до появления не исчезающей розовой окраски раствора.

1 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 2,675 мг хлорида аммония NH_4Cl .

Определение перхлората ClO_4^-

Аргентометрический метод

Ход анализа. Помещают пробу 100—120 мг перхлората ClO_4^- в никелевый тигель, добавляют 3 г твердого гидроксида калия и приливают 3 мл *n*-пропилового спирта $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Смесь осторожно выпаривают и расплавляют на слабом пламени. В расплавленном состоянии выдерживают 10 мин. После охлаждения плав растворяют в воде и переводят в коническую колбу для титрования. Раствор нейтрализуют 10 %-ным раствором азотной кислоты HNO_3 по лакмусу и добавляют после этого еще 10 мл HNO_3 . Добавляют 25,0 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 для осаждения Cl^- -иона и далее определяют избыток иона Ag^+ по Фольгарду (см. выше).

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 9,946 мг перхлорат-иона ClO_4^- .

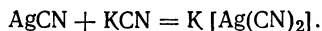
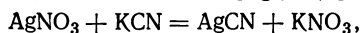
ЦИАНИД-ИОН

Определение CN^- в растворах

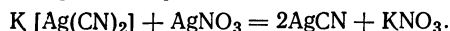
Аргентометрически по методу Либиха

Ход анализа. 1. К раствору синильной кислоты добавляют несколько капель 1 н. раствора KOH до слабощелочной реакции. Если анализируется раствор цианида щелочного металла, то добавление KOH не требуется. Титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра AgNO_3 до появления первой мути.

Избыток цианида реагирует вначале с нитратом серебра, образуя растворимый комплекс $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ по уравнению:



Когда будет достигнута точка эквивалентности, появляется осадок AgCN . Уравнение реакции:



Титрование может проводиться в присутствии ионов Cl^- , так как AgCl растворим в цианиде. Аммонийные соли образуют растворимые комплексы с Ag^+ и поэтому мешают определению.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 соответствует 5,405 мг синильной кислоты HCN или 13,02 мг цианида калия KCN .

2. Исследуемый раствор, содержащий 0,15—0,20 г цианида CN^- , помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, разбавляют водой