

## XXIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА КАЛИЯ

При определении калия в природных водах и рассолах наибольшего внимания заслуживают кобальтинитритный, хлороплатинатный и дипикриламиновый методы, а также разработанный в последнее время быстрый и точный тетрафенилборатный метод.

### 1. КОБАЛЬТИНИТРИТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ (ВЕСОВОЙ ВАРИАНТ)

Гексанитрокобальтиат натрия осаждает калий в виде трудно-растворимого соединения  $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ . Весовой вариант метода прост в исполнении и при соблюдении точной прописи анализа дает удовлетворительные результаты. Метод позволяет определить калий при его содержании от десятых долей миллиграмма в 1 л в присутствии веществ, обычно содержащихся в природных водах.

Объем воды для определения калия отмеривают, руководствуясь следующим. При общем содержании растворенных солей до 1 г/л для анализа берут 250—500 мл; при 1—10 г/л берут 100 мл. При большей минерализации воды (более 10 г солей в 1 л) объем пробы берут с таким расчетом, чтобы вес получаемого осадка не превышал 100—300 мг. При содержании солей более 100 г/л воду разбавляют в два раза дистиллированной водой.

**Ход анализа.** В стакан с испытуемой водой вносят уксусную кислоту из расчета 0,5 мл 15% раствора кислоты на 100 мл воды и выпаривают до объема 50 мл; если при этом выпадают соли, раствор фильтруют через небольшой фильтр и осадок на фильтре промывают несколько раз малыми объемами воды. По охлаждению к раствору прибавляют 2,5 г NaCl (не содержащего калия)<sup>1</sup> и 40 мл кобальтинитритного реактива. Раствор перемешивают, закрывают стакан часовым стеклом и оставляют на ночь в месте, свободном от паров аммиака.

На следующий день раствор фильтруют через взвешенный тигель № 4 с пористым дном. Осадок вначале промывают декантацией дистиллированной водой, содержащей 50 мл кобальтинитритного реактива в 1 л, переносят осадок на фильтр и промывают его тремя порциями (по 10 мл) чистой дистиллированной воды. Тигель с осадком высушивают при 90—100° и взвешивают.

Для расчета содержания калия в осадке, вследствие непостоянства состава последнего, пользуются эмпирическими коэффициентами (табл. 30).

<sup>1</sup> Хлорид натрия предварительно испытывают на содержание в нем калия. В случае необходимости его перекристаллизовывают несколько раз до полного отделения калия.



12 час. на механической мешалке или оставляют стоять на неделю; в последнем случае пробу взмучивают несколько раз в день.

По окончании операции «насыщения» часть воды отфильтровывают через сухой фильтр, отбирают пипеткой 50 мл прозрачного фильтрата и определяют в нем общую щелочность титрованием 0,1 н. раствором HCl (стр. 974). Одновременно определяют щелочность этой же воды, не взаимодействовавшей с карбонатом кальция.

Содержание агрессивной двуокиси углерода  $X$  вычисляют по формуле

$$X = (V - V_1) N \cdot 22 \cdot 20 \text{ мг/л}$$

где  $V$  — объем соляной кислоты нормальности  $N$ , израсходованный на титрование щелочности в 50 мл воды после взбалтывания ее с карбонатом кальция, мл;

$V_1$  — объем соляной кислоты нормальности  $N$ , израсходованный на титрование щелочности в 50 мл воды, не взаимодействовавшей с карбонатом кальция, мл;

22 — количество двуокиси углерода, отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl, мг.

Если  $V$  оказывается равным  $V_1$  или меньше его, это значит, что исследуемая вода не обладает способностью растворять карбонат кальция.

Содержание карбоната кальция  $X_1$ , растворимого в 1 л испытуемой воды, вычисляют по формуле

$$X_1 = X \cdot 2,273 \text{ мг/л.}$$

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕССИВНОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА РАСЧЕТНЫМ ПУТЕМ

Определение агрессивной двуокиси углерода производят с помощью табл. 21 следующим образом. Складывают найденные количества свободной и связанной  $\text{CO}_2$  (последнюю получают путем умножения числа миллиграмм-эквивалентов  $\text{HCO}_3^-$  на 22). Сумму находят в графе А; цифра рядом в графе Б дает сумму связанной и агрессивной  $\text{CO}_2$ . Вычитая из последней величины найденное количество связанной  $\text{CO}_2$ , получают количество агрессивной  $\text{CO}_2$ .

Пример. Содержание свободной  $\text{CO}_2$  — 60 мг/л; содержание иона  $\text{HCO}_3^-$  — 277 мг/л = 4,55 мг-эква. Содержание связанной  $\text{CO}_2$  —  $4,55 \times 22 = 100$  мг/л. Сумма свободной и связанной  $\text{CO}_2$  — 160 мг/л; находим эту цифру по табл. 21 в графе А. Ей соответствует в графе Б цифра 118,1. Получаем количество агрессивной двуокиси углерода

$$118,1 - 100 = 18,1 \text{ мг/л}$$

## X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ

В щелочном растворе гидрат закиси марганца  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  окисляется кислородом с образованием двуокиси марганца. Последняя окисляет соляную кислоту, выделяя свободный хлор. В присутствии иодида калия хлор вытесняет эквивалентное количество иода, который оттитровывается раствором тиосульфата натрия.

Ход анализа. В пробу воды для определения кислорода, отобранную на месте (стр. 879), прибавляют 5 мл HCl (2:1) и, закрыв

ТАБЛИЦА 30

Эмпирические коэффициенты для вычисления содержания калия

| Вес осадка<br>$K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$<br>мг | Коэффициент | Вес осадка<br>$K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$<br>мг | Коэффициент |
|--|-------------|--|-------------|
| 5  | 0,175       | 150  | 0,158       |
| 10   | 0,174       | 200  | 0,156       |
| 15   | 0,173       | 250  | 0,154       |
| 20   | 0,172       | 300  | 0,152       |
| 30   | 0,171       | 400  | 0,150       |
| 40   | 0,170       | 500  | 0,148       |
| 50   | 0,169       | 600  | 0,146       |
| 60   | 0,167       | 700  | 0,144       |
| 70   | 0,165       | 800  | 0,142       |
| 80   | 0,164       | 900  | 0,141       |
| 90   | 0,162       | 1000   | 0,138       |
| 100  | 0,160       |  |             |

## 2. КОБАЛЬТИНИТРИТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ (ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ)

Метод основан на сравнении степени мутности растворов с различным содержанием  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ . Этим методом калий может визуальным образом определяться при содержании 1,5—15 мг/л. При более высоком содержании калия воду надо предварительно разбавлять.

Турбидиметрический вариант является экспрессным методом, но не точным: с его помощью можно получить только ориентировочные результаты.

В водах, содержащих большие количества иона аммония, определению калия должно предшествовать выпаривание воды и прокалывание сухого остатка.

**Ход анализа.** В пробирку вносят 5 мл испытуемой воды и прибавляют 0,25 г NaCl и 2,5 мл кобальтнитритного реактива. Одновременно готовят шкалу стандартных растворов и сравнивают испытуемый раствор со стандартным.

Сравнение степени мутности лучше всего производить наблюдением в проходящем свете электрической лампы.

### Приготовление шкалы стандартных растворов

В 6 одинаковых пробирок из прозрачного стекла отмеривают 0,5, 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора хлорида калия, содержащего калия 15 мг/л. Растворы в пробирках доливают до 5 мл дистиллированной водой. В каждую пробирку прибавляют 0,25 г NaCl (не содержащего калия) и 2,5 мл кобальтнитритного реактива, перемешивают и оставляют на 1 час.

### Реактивы

**Кобальтнитритный реактив.** 30 г  $Co(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$  растворяют в 60 мл воды. Отдельно растворяют 50 г  $NaNO_2$  в 100 мл воды. Оба раствора сливают вместе и прибавляют 10 мл ледяной  $CH_3COOH$ . Через сутки отфильтровывают выпавший осадок. Раствор хранят в темном месте.

### 3. ХЛОРОПЛАТИНАТЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ

Метод основан на малой растворимости хлороплатината калия и хорошей растворимости хлороплатината натрия в этиловом спирте. Метод отличается большой точностью и может быть рекомендован в качестве контрольного.

Ход анализа. Вначале выполняют все операции, указанные в ходе анализа кобальтинитритным методом (весовой вариант), с той разницей, что раствор фильтруют не через стеклянный тигель № 4 с пористым дном, а через обыкновенный бумажный беззольный фильтр; кроме того, осадок не промывают водой.

В дальнейшем ход анализа складывается из следующих операций. Фильтр с осадком высушивают в термостате и осадок ссыпают на глянцевитую бумагу. Фильтр озоляют и слабо прокаливают в платиновом тигле, после чего туда вносят осадок и прокаливают несколько минут при температуре красного каления. Разложенный осадок выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимую окись кобальта, фильтрат выпаривают досуха в небольшой фарфоровой чашке, прибавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, снова выпаривают остаток, выщелачивают горячей водой, если надо — фильтруют, и в растворе осаждают калий в виде хлороплатината прибавлением 10% раствора  $H_2PtCl_6$ .<sup>1</sup> Затем раствор выпаривают на водяной бане до сиропообразного состояния, выделяют и определяют калий, как описано на стр. 109.

Для вычисления содержания калия во взятом для определения объеме воды вес осадка умножают на 0,9993.

### 4. ДИПИКРИЛАМИНАТЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ

Метод основан на малой растворимости дипикриламирата калия при большой растворимости дипикриламирата натрия и особенно магния. Он рекомендуется для анализа рассолов с высоким и средним содержанием калия. При малом содержании калия и относительно высоком натрия калий отделяется гексанитрокобальтатом натрия и далее определяется дипикриламионатом методом<sup>2</sup> (вместо хлороплатинатного).

Ход анализа варьируют в зависимости от содержания натрия и магния в испытуемой воде.

Ход анализа. При малом содержании натрия объем воды для анализа берут с таким расчетом, чтобы в нем содержалось 0,03—0,08 г К. К нему приливают при помешивании 15 мл 0,2 н. раствора

<sup>1</sup> При расчете количества прибавляемого реактива надо учитывать, что 1 мл его осаждают около 15 мг  $K^+$ ; следует брать только небольшой избыток хлороплатината.

<sup>2</sup> Работа с дипикриламином требует соблюдения ряда предосторожностей. Необходимо надевать резиновые перчатки; хранить препарат следует под слоем воды или в виде растворов его солей.

дипикриламината магния.<sup>1</sup> Общий объем раствора не должен превышать 50 мл. Выпавшему осадку дипикриламината калия дают отстояться и затем отфильтровывают его через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 3. Если имеется фильтр № 4, то осадок можно фильтровать сразу, без отстаивания. Приставшие к стенкам сосуда частицы осадка переносят на фильтр насыщенным раствором дипикриламината калия. Осадок на фильтре промывают 1 раз 2—3 мл этого же раствора. Общий объем промывной жидкости не должен превышать 15—20 мл. Затем осадок на фильтре промывают охлажденной дистиллированной водой (1—2 мл) и сильно отсасывают. Тигель с осадком высушивают при 100° до постоянного веса. Более высокая температура приводит к разложению осадка.

Переводные множители: на калий — 0,08195; на хлорид калия — 0,1563; на сульфат калия — 0,1826.

Примечания 1. Если содержание натрия превышает содержание калия не более чем в 35 раз, то начальный объем пробы должен быть 80 мл, а общий объем жидкости (с добавленным осадителем) — не более 100 мл. При содержании натрия, превышающем содержание калия в 100—200 раз, начальный объем пробы увеличивают до 100 мл.

Осадку дают отстояться в течение часа, затем основную массу раствора осторожно сливают через стеклянный тигель с пористым дном (осадок должен остаться в стакане). Образовавшиеся в осадке (при высоких концентрациях хлорида натрия) комки и корочки тщательно измельчают, растирая стеклянной палочкой. Осадок в стакане вторично обрабатывают 40 мл дистиллированной воды и 10—15 мл осадителя, дают пробе отстояться 15—20 мин., переносят осадок в тот же тигель и промывают, как указано выше.

2 Если содержание магния намного превышает содержание калия, то фильтровать осадок следует на следующий день (через 15—20 час.).

### 5. ТЕТРАФЕНИЛБОРАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ

Тетрафенилборат натрия в нейтральных и слабокислых растворах образует с ионом калия осадок тетрафенилбората калия  $KB(C_6H_5)_4$ <sup>2</sup> [21].

Нами были разработаны условия определения калия весовым методом в водах разнообразного состава и минерализации. Осаждение калия можно производить в кислых растворах (pH ~ 1) в присутствии любых количеств натрия, магния и кальция, которые могут встречаться в природных водах [56].

Осаждение калия может быть также выполнено в щелочной среде (pH = 8—9) в присутствии трилона Б, образующего с кальцием и магнием комплексы, не осаждающиеся тетрафенилборатом.

**Ход анализа в кислой среде.** В анализируемый раствор добавляют соляную кислоту (1:1), чтобы кислотность раствора была

<sup>1</sup> Приготовление реактива — см. стр. 63.

<sup>2</sup> Brotz W., Raif P. Z. Anal. chemie, 133, 4 (1951); Reedorff W., Zannier H. Z. Anal. chemie, 140, 1—5 (1953); Flaschka H., Holasek A., Aštin A., Z. Anal. chemie, 138, 3—4 (1953).

приблизительно 0,1 н. Затем на холоду добавляют избыток 3% водного раствора  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . Раствор перемешивают для ускорения выпадения осадка. Осадок выпадает в виде крупных бесцветных кристаллов. Через 10—15 мин. (после осаждения) осадок фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном № 3 и промывают несколько раз насыщенным раствором  $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . Чистой водой промывать осадок нельзя, так как растворимость тетрафенилбората калия в 100 мл воды составляет 0,578 мг при 20°.

Тигель с промытым осадком высушивают при 120—130°. Выше этой температуры осадок разлагается.

Переводный множитель на калий — 0,1091.

**Ход анализа в щелочной среде.** К 200 мл воды добавляют 1—2 капли 1% раствора фенолфталеина, 250 мг сухого трилона Б для связывания в комплекс кальция и магния, по каплям 0,1 н. раствор  $\text{NaOH}$  до красной окраски фенолфталеина ( $\text{pH} = 8—8,5$ ) и затем 10 мл 3% водного раствора  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . Осадок тетрафенилбората калия отделяют и несколько раз промывают промывной жидкостью, затем высушивают при 120° до постоянного веса.

#### Реактивы

1. **Тетрафенилборат натрия** — 3% раствор. В 100 мл воды растворяют 7 г препарата, содержащего около 50%  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . Раствор оставляют на ночь, затем к нему для коагуляции нерастворимого осадка добавляют ~0,5 г  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Осадок отфильтровывают. 1 мл такого раствора осаждает около 3 мг К.

2. **Промывная жидкость.** К раствору хлорида калия или сульфата калия прибавляют раствор тетрафенилбората натрия. Осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой. Полученный осадок взбалтывают с достаточным объемом дистиллированной воды, оставляют стоять на несколько часов, добавляют к нему 0,5—1 г  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и фильтруют.

## XXIV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЛИТИЯ

Основным методом для определения лития в природных водах является спектральный метод. При относительно большом содержании лития применяют весовой метод.

Весовой метод основан на избирательной растворимости хлорида лития (в отличие от хлоридов натрия и калия) в безводном амиловом спирте. Определению лития должно предшествовать удаление кальция и магния.

**Ход анализа.** Несколько литров испытуемой воды подкисляют соляной кислотой и упаривают до 100—200 мл. Осаждают сульфатнон, фильтрат нейтрализуют аммиаком и выделяют кальций, магний и барий спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония (стр. 965).

По отделении осадка фильтрат выпаривают досуха, слегка прокаливают до удаления аммонийных солей, растворяют в небольшом количестве воды и отфильтровывают нерастворимый остаток. Осаждение остатков щелочноземельных металлов повторяют, вновь

обрабатывая фильтрат спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония. Полученный фильтрат с промывной водой выпаривают досуха, осторожно прокалывают до удаления аммонийных солей, сухой остаток растворяют в небольшом объеме воды и отфильтровывают возможные загрязнения. После этого раствор выпаривают до объема 5 мл, переносят в небольшую колбочку и определяют литий, как описано на стр. 115.

## XXV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА АММОНИЯ

Определение иона аммония производят колориметрическим методом с помощью щелочного раствора иодомеркуриата калия — так называемого реактива Несслера. Реактив служит для определения малых содержаний аммиака или ионов аммония. При очень малом содержании аммония испытуемый раствор окрашивается в желтый цвет, при больших содержаниях — выпадает желто-бурый осадок.

В полевых условиях определение выполняют в пробирках с небольшим объемом воды. Стандартной шкалой служит окрашенная пленка.

В стационарных условиях определение выполняют в фотоколориметре или цилиндрах Генера. Колориметрическому определению аммония в водах с большой жесткостью, в окрашенных и сероводородных водах, какими часто являются воды нефтяных месторождений, предшествует выделение аммиака кипячением испытуемой воды с едким натром. Колориметрический метод позволяет определить ион аммония при его содержании 0,05—5 мг/л.

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА АММОНИЯ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл, всыпают примерно четверть стеклянной лопаточки сегнетовой соли,<sup>1</sup> удержи-

ТАБЛИЦА 31

Шкала для определения содержания аммония

| Цвет раствора при рассматривании сверху | Содержание $\text{NH}_4^+$ , мг/л |
|---|-----------------------------------|
| Весьма слабожелтоватый . . . . .        | 0,08                              |
| Слабожелтоватый . . . . .               | 0,2                               |
| Желтоватый . . . . .                    | 0,4                               |
| Светложелтый . . . . .                  | 0,8                               |
| Желтый . . . . .                        | 2                                 |
| Буро-желтый . . . . .                   | 4                                 |
| Буро-желтый мутный . . . . .            | 10 и более                        |

вающей кальций и магний в растворе, взбалтывают содержимое пробирки до растворения кристаллов и прибавляют 3 капли реактива Несслера. Раствор снова взбалтывают и через 3 мин. сравнивают окраску раствора в пробирке со стандартной шкалой. Сравнение окрасок производят в компараторе, рассматривая раствор в пробирке сверху, как описано на стр. 880.

<sup>1</sup> Сегнетова соль проверяется на содержание иона аммония. Для удаления аммонийных солей сегнетову соль выдерживают 2—3 часа в термостате при 80—90°.



Примерное содержание аммония может быть определено по табл. 31.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА АММОНИЯ В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

Исходя из данных полевого или ориентировочного определения, испытуемую воду в случае необходимости разбавляют дистиллированной водой, не содержащей иона аммония. Устанавливают также примерное количество сегнетовой соли, чтобы удержать в растворе щелочноземельные металлы.

Если испытуемая вода обладает большой жесткостью, окрашена или содержит сероводород, — определенный объем ее (100—200 мл) вносят в колбу для перегонки, подщелачивают 10—20 мл 20% раствора NaOH, кипятят 30 мин. и в дистилляте определяют аммиак.

Полумикроопределение иона аммония производят из объема 5 мл воды в приборе, описанном для полумикроопределения нитрат-иона (стр. 1009).

**Ход анализа.** В цилиндр Генера отмеривают 50 мл исследуемой воды (или дистиллата), прибавляют 1 г сегнетовой соли, 4 мл реактива Несслера и до 100 мл дистиллированной воды, не содержащей аммиака.

В другой цилиндр Генера отмеривают 4 мл стандартного раствора соли аммония, 1 г сегнетовой соли, разбавляют дистиллированной водой, прибавляют 4 мл реактива Несслера и доводят водой до 100 мл. Содержимое цилиндров перемешивают и через 15 мин. колориметрируют.

Содержание иона аммония  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} V_{0,005} \cdot 1000}{h_x V_1} \text{ мг/л}$$

где  $h_{\text{ст}}$  — высота стандартного раствора, мм;

$h_x$  — высота испытуемого раствора, мм;

$V$  — объем стандартного раствора, мл;

$V_1$  — объем испытуемой воды, мл;

0,005 — количество иона аммония в 1 мл стандартного раствора, мг.

Если перед определением производилось разбавление, перегонка и пр., — все это принимают во внимание при расчете.

### Реактивы

1. **Реактив Несслера.** Растирают в фарфоровой ступке 10 г  $\text{HgI}_2$  с 3—4 мл дистиллированной воды. К кашице добавляют 5 г KJ, перемешивают и прибавляют 100 мл 20% раствора NaOH. Затем раствор вновь перемешивают и оставляют до осветления. Реактив хранят в темноте.

2. **Стандартный раствор соли аммония.** 0,7405 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , предварительно высушенного при 90°, растворяют в мерной колбе емкостью 1 л и доводят до метки дистиллированной водой, не содержащей иона аммония. Для получения рабочего стандартного раствора 10 мл запасного раствора вносят в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Стандартный раствор содержит 0,005 мг  $\text{NH}_4^+$  в 1 мл; его готовят в день производства анализа.

## XXVI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ И КАРБОНАТ- И ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ

Щелочность природных вод образована анионами слабых кислот:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и других анионов, гидролизующихся с образованием ионов  $\text{OH}^-$ , например  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ .

В сероводородных водах заметное значение в щелочности воды приобретает гидросульфидный ион.

Общая щелочность воды выражается в миллиграмм-эквивалентах кислоты, необходимой для ее нейтрализации до значений  $\text{pH} \sim 4$ .

В большинстве случаев щелочность природных вод вызывается карбонатами и гидрокарбонатами щелочных и щелочноземельных металлов.

Вода, содержащая ион  $\text{CO}_3^{2-}$ , от прибавления фенолфталеина окрашивается в розовый цвет;  $\text{HCO}_3^-$  не изменяет окраску индикатора.

Следовательно, ион  $\text{CO}_3^{2-}$  может быть оттитрован раствором сильной кислоты до перехода окраски фенолфталеина из розовой в бесцветную; последующим титрованием кислотой в присутствии метилового оранжевого может быть определен ион  $\text{HCO}_3^-$ .

Ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  при их совместном присутствии, в случае малых содержаний  $\text{CO}_3^{2-}$ , определяются титрованием испытуемой воды 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$ , вначале в присутствии фенолфталеина, затем с метиловым оранжевым. При значительном содержании иона  $\text{CO}_3^{2-}$  более точные результаты дает метод, основанный на переводе иона  $\text{HCO}_3^-$  в  $\text{CO}_3^{2-}$  титрованным раствором едкого натра и определении избытка последнего после осаждения  $\text{CO}_3^{2-}$  (в виде  $\text{BaCO}_3$ ). Метод применяется для определения  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  в содовых водах.

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 50—100 мл испытуемой воды, прибавляют 2—4 капли 0,1% раствора метилового оранжевого и при постоянном помешивании титруют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  до перехода желтой окраски раствора в слабозеловую.

Чтобы лучше замечать изменение перехода окраски, рядом ставят колбу, в которую налито столько же исследуемой воды и прибавлено 2—4 капли 0,1% раствора метилового оранжевого.

Общую щелочность  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{VN \cdot 1000}{V_1} \text{ мг-экв./л}$$

где  $V$  — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл;  
 $N$  — нормальность раствора соляной кислоты;  
 $V_1$  — объем испытуемой воды, мл

**Примечание.** Окраска раствора изменяется несколько ранее достижения  $\text{pH} \sim 4,0$  за счет влияния угольной кислоты. По этой причине в водах с большой щелочностью (более 5 мг-экв/л) для получения более точных результатов через раствор после заметного изменения его окраски продувают воздух, освобожденный от углекислого газа, в течение 3—5 мин. Если после продувания окраска раствора восстанавливается до первоначальной, пробу дотитровывают 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  до изменения окраски жидкости.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНА ПРИ ОТСУТСТВИИ КАРБОНАТ-ИОНА

Испытуемую воду титруют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$ , так же как и при определении общей щелочности.

Содержание  $\text{HCO}_3^-$   $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{VN 61 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

где  $V$  — объем соляной кислоты, израсходованный на определение, мл;  
 $N$  — нормальность раствора соляной кислоты;  
 $V_1$  — объем исследуемой воды, мл;  
 61 — количество гидрокарбонат-иона, отвечающее 1 мл 1 н. раствора  $\text{HCl}$ , мл.

## 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТ- И ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Определение  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  при их совместном присутствии, в зависимости от содержания  $\text{CO}_3^{2-}$ , производят одним из вариантов объемного метода, описанных ниже.

### Определение при малом содержании карбонат-иона

**Ход анализа.** В коническую колбу помещают отмеренный объем исследуемой воды (50—100 мл), прибавляют 5 капель 1% раствора фенолфталеина, осторожно, по каплям, титруют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  до обесцвечивания раствора. Отмечают объем израсходованной кислоты. Далее к тому же раствору прибавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  до перехода желтой окраски жидкости в слабозеловую.

Содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  рассчитывают по формулам:

$$\frac{2VN 30 \cdot 1000}{V_1} = \text{CO}_3^{2-} \text{ мг/л}$$

$$\frac{2VN 1000}{V_1} = \text{CO}_3^{2-} \text{ мг-экв/л}$$

$$\frac{(V_2 - V) N 61 \cdot 1000}{V_1} = \text{HCO}_3^- \text{ мг/л}$$

$$\frac{(V_2 - V) N 1000}{V_1} = \text{HCO}_3^- \text{ мг-экв/л}$$

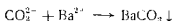
- где  $V$  — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование  $V_1$  мл воды с фенолфталеином, мл;  
 $V_2$  — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование  $V_1$  мл воды с метиловым оранжевым, мл;  
 $\beta_1$  — количество  $\text{HCO}_3^-$ , отвечающее 1 мл 1 н. раствора  $\text{HCl}$ , мг;  
 $\beta_0$  — количество  $\text{CO}_3^{2-}$ , отвечающее 1 мл 1 н. раствора  $\text{HCl}$ , мг;  
 $N$  — нормальность раствора соляной кислоты.

### Определение при значительном содержании карбонат-иона

Под действием едкого натра гидрокарбонаты превращаются в карбонаты



Если прибавить затем к раствору хлорид бария, то происходит выпадение карбонатов в виде карбоната бария



Зная количество 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$ , которое израсходовано на титрование общей щелочности ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ), и количество 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ , затраченное на связывание гидрокарбонатов (определением избытка 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ , оставшегося после связывания гидрокарбонатов), можно по разности найти число миллилитров 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$ , затраченное на титрование карбонатов.

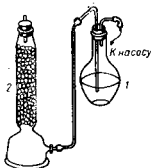


Рис. 21. Прибор для определения  $\text{CO}_3^{2-}$

**Ход анализа.** В 100 мл воды титрованием 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  определяют общую щелочность. Дальнейшее определение производят в приборе (рис. 21), состоящем из колбы 1 с резиновой пробкой, в которую вставлены две трубки. Одна из них, доходящая почти до дна, соединена с колонкой 2, наполненной натронной известью, а другая с водоструйным насосом. В колбу прибора отмеривают другую пробу воды, прибавляют 8—10 г  $\text{BaCl}_2$  и столько миллилитров 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ , сколько израсходовано 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$  на определение общей щелочности. Прибавив еще 10 капель фенолфталеина, прибор соединяют с водоструйным насосом и колонкой с натронной известью. Соединенную таким образом колбу нагревают, пустив в действие водоструйный насос (2—3 пузырька воздуха в секунду). Кипятят жидкость 10—15 мин., затем, не разъединяя прибор, охлаждают раствор и после охлаждения титруют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  до обесцвечивания.

Содержание карбонат-иона  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = [VN - (V_1N_1 - V_2N)] 30 \frac{1000}{V_3} \text{ мг/л}$$

где  $V$  — объем раствора соляной кислоты нормальности  $N$ , израсходованный на определение общей щелочности, мл;

$V_1$  — объем прибавленного раствора едкого натра нормальности  $N_1$ , мл;

$V_2$  — объем раствора соляной кислоты нормальности  $N$ , израсходованный на титрование избытка прибавленного раствора едкого натра, мл;

$V_3$  — объем испытуемой воды, мл;

30 — количество  $\text{CO}_3^{2-}$ , отвечающее 1 мл 1 н. раствора  $\text{HCl}$ , мг.

## XXVII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Свободная минеральная кислота содержится в так называемых купоросных водах, связанных своим происхождением с процессами окисления сульфидов. Такие воды имеют кислую реакцию ( $\text{pH} < 4$ ). Они содержат значительные количества тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.) и поэтому определение свободной кислоты в них обычным путем (титрованием раствором едкого натра) невозможно. Вследствие этого свободную минеральную кислоту определяют методом электрометрического титрования со стеклянным электродом [37].

Установка для титрования (рис. 22) представляет собой стеклянный сосуд 1, закрытый каучуковой пробкой с пятью отверстиями: первое служит для электролитического мостика 2, второе — для стеклянного электрода 3, третье — для бюретки с раствором щелочи 4; через боковую трубку 5 бюретка соединяется с предохранительными склянками Тищенко, содержащими щелочной раствор пирогаллола, и через трубку 6 — со склянкой 7 с раствором щелочи, освобожденным от кислорода продуванием азота; бюретка заполняется раствором щелочи под давлением азота; четвертое отверстие предназначено для трубки 8, соединенной через предохранительный раствор пирогаллола с баллоном азота; пятое — для капиллярной трубки 9 для выпуска азота.

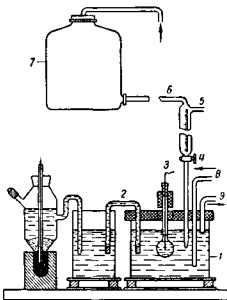


Рис. 22. Установка для электрометрического титрования

Перед началом титрования через раствор в течение 10—15 мин. пропускают азот, после чего, не прекращая тока последнего, производят титрование.

В присутствии сульфата окисного железа перегиб кривой титрования соответствует сумме эквивалентов серной кислоты и окисного железа.

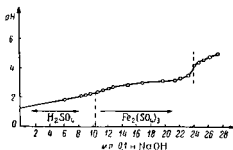


Рис. 23. Кривая титрования 10 мл раствора, содержащего:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —1,03 мг-экв,  $\text{Fe}^{3+}$ —1,35 мг-экв,  $\text{Al}^{3+}$ —0,42 мг-экв. Найдено:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ —2,39 мг-экв,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —1,04 мг-экв. Ошибка:  $\pm 0,97\%$

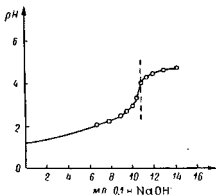


Рис. 24. Кривая титрования 10 мл раствора, содержащего:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —1,03 мг-экв,  $\text{Fe}^{2+}$ —0,716 мг-экв,  $\text{Al}^{3+}$ —0,42 мг-экв. Найдено:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —1,075 мг-экв. Ошибка:  $\pm 4\%$

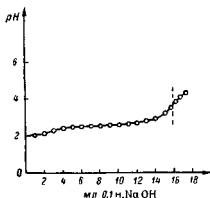
Перегипа кривой в момент, когда оттитрована свободная кислота, здесь почти не заметно вследствие низкого pH осаждения гидроокиси железа. При отсутствии в воде солей окиси железа перегиб кривой титрования будет соответствовать только содержанию свободной серной кислоты.

В присутствии солей алюминия перегиб кривой титрования в момент, когда оттитрована свободная серная кислота (или сумма эквивалентов кислоты и окисного железа), выражен не резко и лежит около pH = 4, соответствующего началу выпадения гидроокиси алюминия из разбавленных растворов. Почти во всех купоросных водах присутствуют соли алюминия, поэтому кривые потенциометрического титрования свободной кислоты в купоросных водах имеют характер, изображенный на рис. 23 и 24.

При потенциометрическом титровании свободной кислоты в окисленных купоросных водах встречается следующая особенность: величина суммы эквивалентов

свободной кислоты и окисного железа, определенная титрованием, в некоторых случаях меньше величины эквивалентов окисного железа, определенной в общем ходе анализа.

Для примера приводится кривая потенциометрического титрования пробы купоросной воды № 1 (рис. 25) На нейтрализацию 5 мл воды пошло 1,575 мг-экв щелочи. В общем ходе анализа найдено



1,788 мг-экв  $\text{Fe}^{3+}$ . Разность в 0,213 мг-экв соответствует содержанию гидроксильных групп, входящих в состав основных солей. В табл. 32 приводятся результаты анализов характерных купоросных вод.

Рис. 25. Кривая титрования 5 мл пробы воды № 1

ТАБЛИЦА 32

Анализы купоросных вод

|  | Проба № 1     |        |          | Проба № 2     |        |          | Проба № 3 |         |          |
|--|---------------|--------|----------|---------------|--------|----------|-----------|---------|----------|
|  | г/л           | мг-экв | % мг-экв | г/л           | мг-экв | % мг-экв | г/л       | мг-экв  | % мг-экв |
| $\text{H}^+$   | —             | —      | —        | 0,0019        | 1,92   | 9,06     | 0,358     | 355,0   | 12,80    |
| $\text{K}^+$   | 0,0117        | 0,30   | 0,06     | 0,0381        | 1,66   | 7,84     | 0,179     | 7,78    | 0,28     |
| $\text{Na}^+$  | 0,1150        | 5,00   | 0,84     | 0,0583        | 4,79   | 22,58    | 0,772     | 63,51   | 2,30     |
| $\text{Mg}^{2+}$   | 0,3982        | 32,71  | 5,68     | 0,1244        | 6,21   | 29,28    | 0,328     | 16,40   | 0,60     |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 0,5052        | 25,21  | 4,38     | 0,025         | 0,90   | 4,24     | 46,50     | 1664    | 60,06    |
| $\text{Fe}^{2+}$   | 1,165         | 41,74  | 7,24     | 0,0053        | 0,19   | 0,90     | 0,043     | 1,54    | 0,06     |
| $\text{Mn}^{2+}$   | 0,0511        | 1,87   | 0,32     | 0,0498        | 1,52   | 7,18     | 0,230     | 7,01    | 0,25     |
| $\text{Zn}^{2+}$   | 0,178         | 5,44   | 0,94     | 0,0677        | 2,12   | 10,00    | 6,667     | 209,8   | 7,58     |
| $\text{Cu}^{2+}$   | 0,4603        | 14,48  | 2,52     | 0,012         | 1,35   | 6,38     | 3,745     | 416,5   | 15,04    |
| $\text{Al}^{3+}$   | 0,8216        | 91,32  | 15,86    | 0,0101        | 0,54   | 2,54     | 0,530     | 23,48   | 1,02     |
| $\text{Fe}^{3+}$   | 6,658         | 357,7  | 62,14    | —             | —      | —        | —         | —       | —        |
| Сумма мг-экв   | —             | 575,76 | 100,0    | —             | 21,20  | 100,00   | —         | 2770,02 | 100,00   |
| $\text{SO}_4^{2-}$   | 25,77         | 536,1  | 92,62    | 1,018         | 21,22  | 99,34    | 133,46    | 2781    | 99,76    |
| $\text{Cl}^-$  | 0,003         | 0,10   | 0,02     | 0,005         | 0,14   | 0,64     | 0,099     | 2,80    | 0,10     |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  | Не обнаружено |        |          | Не обнаружено |        |          | 0,247     | 2,51    | 0,09     |
| $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$                                       | 0,014         | 0,10   | 0,02     | 0,00014       | —      | —        | 0,213     | 1,51    | 0,05     |
| $\text{OH}^-$ , входящий в состав основных солей окисного железа | 0,724         | 42,46  | 7,34     | —             | —      | —        | —         | —       | —        |
| Сумма мг-экв   | —             | 578,8  | 100,0    | —             | 21,36  | 100,00   | —         | 2787,85 | 100,0    |
| $\text{H}_2\text{SiO}_3$   | 0,250         | —      | —        | 0,0477        | —      | —        | 0,074     | —       | —        |
| Сульфатный остаток   | 39,33         | —      | —        | 1,381         | —      | —        | 216,4     | —       | —        |
| pH   | 2,08          | —      | —        | 2,73          | —      | —        | 1,03      | —       | —        |
| Уд. вес 20°/20°  | 1,033         | —      | —        | 1,001         | —      | —        | 1,79      | —       | —        |

## XXVIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Сульфат-ион определяют различными методами в зависимости от его содержания и требуемой точности анализа.

При содержании сульфат-иона до 20 мг/л применяют турбидиметрический метод как в полевых, так и в стационарных условиях.

При содержании сульфат-иона 20—70 мг/л в полевых условиях применяют турбидиметрический метод по Бутырину, в стационарных условиях — весовой метод.

При содержании сульфат-иона более 70 мг/л в полевых условиях используют объемные методы: пальмитатный, трилонометрический [34, 54, 65] или иодометрический, в стационарных условиях — весовой метод.

### 1. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Определение основано на малой растворимости сульфата бария в разбавленном растворе соляной кислоты.

При выполнении определения надо иметь в виду, что точность обеспечивается только при соблюдении всех условий прописи. Это находит свое объяснение в том, что с сульфатом бария могут соосаждаться другие вещества, содержащиеся в растворе.

**Ход анализа.** В зависимости от предполагаемого содержания сульфат-иона отмеривают 50—500 мл воды с таким расчетом, чтобы в последующем вес осадка сульфата бария не превышал 300 мг. Кроме того, объем воды рассчитывают так, чтобы концентрация сульфат-иона не превышала 25—30 мг в 100 мл раствора; в случае необходимости воду разбавляют. При малом содержании сульфат-иона воду подкисляют соляной кислотой и концентрируют до объема 100 мл. Если при упаривании воды выпадает осадок, его отфильтровывают через плотный бумажный фильтр. На каждые 100 мл раствора прибавляют 2 мл HCl (1 : 1), нагревают до кипения и, при постоянном помешивании стеклянной палочкой, добавляют 10—15 мл горячего 5% раствора BaCl<sub>2</sub>.

Раствор с осадком оставляют на теплой плитке на 3 часа, а затем на холоду на ночь. Раствор проверяют на полноту осаждения и фильтруют через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 4. При отсутствии тиглей раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Осадок несколько раз декантируют дистиллированной водой, переносят его на фильтр и промывают до отрицательной реакции на хлор-ион.

Тигли с осадком высушивают при 160—180°. Фильтры с осадком после высушивания переносят во взвешенные тигли и осторожно озолотят. Прокаливание осадка надо вести при хорошем доступе воздуха для окисления могущего частично восстановиться сульфата бария.

Переводный множитель сульфата бария на барий — 0,4115.



Когда сульфат-ион определяют в сероводородных водах из специальной зарядки, взятой на месте (стр. 878), поступают следующим образом. Зарядку взвешивают и тем самым узнают вес взятой воды с реактивом (вес реактива заранее известен). Затем отфильтровывают раствор от осадка сульфида калия, стараясь по возможности его не взмучивать, отвешивают необходимое количество фильтрата и определяют в нем сульфат-ион как описано выше.

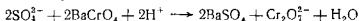
Пример расчета. Если вес испытуемой воды (удельного веса  $d$ ) с реактивом равен  $A$  г, вес реактива —  $B$  г и вес отобранной в анализ части фильтрата  $C$  г, то объем воды, взятой для анализа

$$V = \frac{(A - B) C}{Ad}$$

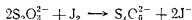
Для вычисления содержания сульфат-иона во взятом объеме воды полученный вес осадка сульфата бария умножают на 0,4115.

## 2. ОБЪЕМНОЕ ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Метод основан на взаимодействии хромата бария с сульфат-ионом в кислой среде, в результате чего выделяется эквивалентное количество бихромат-иона



Бихромат-ион выделяет из иодида калия эквивалентное количество иода, определяемое титрованием тиосульфатом натрия



**Ход анализа.** В коническую колбу отмеривают 200 мл исследуемой воды. Если содержание сульфат-иона более 250 мг/л, то объем воды отбирают с таким расчетом, чтобы в нем содержалось не более 50 мг  $\text{SO}_4^{2-}$ , и доводят объем дистиллированной водой до 200 мл. Нагревают воду до кипения и прибавляют к ней 5 мл суспензии хромата бария<sup>1</sup> и 1 мл 2,5 н. раствора HCl.

Раствор кипятят 3—4 мин. до появления бурой окраски, затем нейтрализуют его, прибавляя по каплям 5% раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до тех пор, пока цвет жидкости не станет желто-зеленым.

Реакцию доводят до нейтральной или очень слабощелочной (проба лакмусовой бумажкой) и охлаждают раствор до 15°, после чего реакцию снова проверяют. Нейтральную смесь переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, дистиллированной водой доводят объем смеси до метки, взбалтывают и фильтруют через складчатый сухой фильтр. Первую порцию фильтрата отбрасывают, затем отмеривают по 100 мл его в две склянки с притертыми пробками и добавляют в каждую из них по 10 мл 10% раствора KJ и по 5 мл 2,5 н. раствора HCl. Оставляют склянки на 20 мин. в холодной воде

<sup>1</sup> Суспензию получают тщательным взбалтыванием 5 г  $\text{BaCrO}_4$  в 100 мл дистиллированной воды.

(8—10°). Выделившийся иод титруют 0,05 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , добавляя в конце титрования 2 мл 0,5% раствора крахмала.

При определении сульфат-иона в водах, содержащих восстановители (органические вещества,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) или окисляющие вещества ( $\text{Fe}^{3+}$ ), следует вводить поправку, получаемую экспериментально. Для этого в коническую колбу отмеривают такое количество воды, какое было взято для определения сульфат-иона, нагревают до кипения и прибавляют 75 мл 0,05 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 1 мл 2,5 н. раствора  $\text{HCl}$ . После этого кипятят смесь 3 мин. и нейтрализуют аммиаком до нейтральной реакции по лакмусу. Нейтрализованный раствор переносят в мерную колбу, доводят объем до 250 мл и фильтруют через сухой бумажный фильтр. Первую порцию фильтрата отбрасывают, а затем отбирают по 100 мл его в склянки с притертыми пробками. В дальнейшем поступают так, как описано выше при определении сульфат-иона.

Поправку  $V$  вычисляют по формуле

$$V = 2,5V_1N - V_2N \text{ мл}$$

где  $V_1$  — объем раствора тиосульфата натрия нормальности  $N$ , израсходованный на титрование 100 мл фильтрата испытуемой пробы с двухромово-кислым калием, мл;

$V_2$  — объем раствора тиосульфата натрия нормальности  $N$ , израсходованный на титрование 75 мл 0,05 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , мл.

Содержание сульфат-иона  $X$  и  $X_1$  вычисляют по формулам

$$X = \frac{(V_3N - V) \cdot 32 \cdot 1000}{V_4} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{(V_3N - V) \cdot 2 \cdot 1000}{3V_4} \text{ мг-экв/л}$$

где  $V_3$  — объем раствора тиосульфата натрия нормальности  $N$ , израсходованный на титрование выделившегося иода, мл;

$V_4$  — объем испытуемой воды, мл;

32 — количество сульфат-иона, отвечающее 1 мл 1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мг.

### 3. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА ПАЛЬМИТАТНЫМ МЕТОДОМ

**Ход анализа.** Вначале устанавливают примерное содержание сульфат-иона турбидиметрическим методом по Бутырину.

К 50 мл воды после определения общей жесткости прибавляют 5 мл 0,1 н. раствора  $\text{BaCl}_2$ , если содержание сульфат-иона менее 350 мг/л. Если сульфат-иона содержится 350—700 мг/л, то прибавляют 10 мл 0,1 н. раствора  $\text{BaCl}_2$ . При большем содержании сульфат-иона берут для анализа соответственно меньший объем воды и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Оттитровывают об-

1 Если величина поправки  $V$  оказывается отрицательной, то

$$X = \frac{(V_3N + V) \cdot 32 \cdot 1000}{V_4} \text{ мг/л}$$

щую жесткость (стр. 947), прибавляют точно отмеренное пипеткой необходимое число миллилитров 0,1 н. раствора  $BaCl_2$  и титруют, при постоянном помешивании, пальмитатом или стеаратом калия по каплям до яркорозовой окраски.

На определение жесткости и избытка 0,1 н. раствора  $BaCl_2$  в объеме 50 мл воды не должно расходоваться больше 5—6 мл 0,1 н. раствора пальмитата калия.

Содержание сульфат-иона  $X$  и  $X_1$  рассчитывают по формулам

$$X = \frac{(V_2 N_1 - V_1 N) 48 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{(V_2 N_1 - V_1 N) 1000}{V} \text{ мг-экв/л}$$

где  $V$  — объем испытуемой воды, мл;

$V_1$  — объем раствора пальмитата калия, мл;

$N$  — нормальность его;

$V_2$  — объем раствора хлорида бария, мл;

$N_1$  — нормальность его.

#### 4. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

**Ход анализа.** В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды, 2 капли раствора  $HCl$  (1:1) и 5 капель 8% раствора  $Ba(NO_3)_2$ . Содержимое пробирки взбалтывают, через 10 мин. еще раз взбалтывают и сравнивают степень помутнения со стандартными растворами наблюдением сбоку.

Вместо стандартных растворов в полевых условиях используют искусственную мутномерную стандартную шкалу, изготовленную на пленке. Шкала составлена для концентрации сульфат-иона 4, 8, 12, 16 и 20 мг/л.

Степень помутнения сравнивают следующим образом. В одно гнездо полсвого мутномера (рис. 20) вставляют пробирку с испытуемой водой, в которую добавлены соляная кислота и нитрат бария; в другое гнездо мутномера вставляют пробирку с испытуемой водой без реактивов. На последнюю пробирку накладывают шкалу и передвигают ее до совпадения с нею степени мутности пробирки.

#### Приготовление шкалы стандартных растворов

В 4 одинаковые пробирки, градуированные на 10 мл, наливают последовательно 2, 4, 8 и 10 мл стандартного раствора  $K_2SO_4$ , содержащего 10 мг  $SO_4^{2-}$  в 1 л. Пробирки доливают дистиллированной водой до 10 мл и затем в каждую из них прибавляют по 2 капли раствора  $HCl$  (1:1) и по 5 капель 8% раствора  $Ba(NO_3)_2$ .

#### 5. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА ПО БУТЫРИНУ

**Ход анализа.** В мутномерную пробирку (рис. 19) наливают исследуемую воду до высоты 100 мм, прибавляют 5 капель 8% раствора  $Ba(NO_3)_2$  и 2 капли  $HCl$  (1:1) и перемешивают. Затем пробирку вставляют в гнездо мутномера, через 10 мин. вновь переме-

шнвают жидкость и отбирают ее пипеткой до тех пор, пока не появится

ТАБЛИЦА 33

Определение содержания сульфат-иона по высоте столба жидкости

| Высота столба жидкости, мм | Содержание сульфат-иона |          | Высота столба жидкости, мм | Содержание сульфат-иона |          |
|----------------------------|-------------------------|----------|----------------------------|-------------------------|----------|
|                            | мг/л                    | мг-экв/л |                            | мг/л                    | мг-экв/л |
| 100                        | 25                      | 0,52     | 50                         | 50                      | 1,04     |
| 95                         | 27                      | 0,56     | 45                         | 55                      | 1,14     |
| 85                         | 30                      | 0,62     | 41                         | 60                      | 1,25     |
| 75                         | 35                      | 0,74     | 37                         | 65                      | 1,35     |
| 65                         | 40                      | 0,83     | 35                         | 70                      | 1,46     |
| 57                         | 45                      | 0,94     | 33                         | 75                      | 1,56     |

едва заметное изображение креста. После этого прибавляют несколько капель мутной жидкости, пока изображение на дне пробирки не скроется вновь. Измеряют высоту слоя жидкости и по табл. 33 находят содержание сульфат-иона.

#### 6. ТРИЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Метод основан на осаждении сульфат-иона титрованным раствором хлорида бария и определении избытка последнего трилоном Б.

При титровании трилоном Б раствора, содержащего ионы бария, установить конец реакции можно только в присутствии ионов магния. Поэтому в тех случаях, когда в исследуемом растворе отсутствуют ионы магния, необходимо их прибавить.

Конец реакции устанавливается нечетко при большом осадке сульфата бария. Для быстрого осаждения и отделения осадка сульфата бария может быть применен в качестве коллектора гидрат окиси железа. Отделить осадок сульфата бария можно также фильтрованием или отстаиванием.

Ход анализа. Определение производят в водах, содержащих сульфат-ион не менее 70—100 мг/л. Объем воды для определения отбирают, пользуясь данными табл. 34.

Объем 0,1 н. раствора  $BaCl_2$  для осаждения берут исходя из содержания сульфат-иона в анализируемой пробе, предварительно ориентировочно устанавливаемое турбидиметрическим методом:

| Содержание $SO_4^{2-}$ в определяемом объеме воды, мг | Количество 0,1 н. раствора $BaCl_2$ , мл |
|---|--|
| до 10 . . . . .                                       | 4  |
| > 20 . . . . .  | 6  |
| > 30 . . . . .  | 8  |
| > 40 . . . . .  | 10                                       |

ТАБЛИЦА 34

Шкала для отбора воды на определение сульфат-иона

| Общая жесткость воды, мг-экв/л | Объем воды (мл), отбираемый на определение $SO_4^{2-}$ |
|--------------------------------|--|
| 0,5—7                          | 50   |
| 7—15                           | 25   |
| 15—50                          | 10   |

Если во взятом для анализа объеме воды содержится менее 15—20 мг  $\text{SO}_4^{2-}$ , определение производят без отделения осадка сульфата бария.

Отмеренный объем воды вносят в коническую колбу, нейтрализуют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  (в присутствии небольшой бумажки конго до перехода ее окраски из красной в сиреневую), разбавляют дистиллированной водой до 50 мл и прибавляют необходимый объем 0,1 н. раствора  $\text{BaCl}_2$ . Затем раствор перемешивают и через 10 мин. приливают 1 мл буферного раствора и 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{MgCl}_2$ . После этого прибавляют 10 капель индикатора эриохром-черного и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски раствора в синюю. Если переход окраски нечеткий, — добавляют еще 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{MgCl}_2$  и оттитровывают трилоном Б.

Титрование производят в присутствии «свидетеля», которым является перетитрованная проба.

При содержании сульфат-иона в определяемом объеме воды более 15—20 мг предварительно отделяют сульфат бария. В полевых условиях после нейтрализации воды (по конго) и внесения 0,1 н. раствора  $\text{BaCl}_2$  прибавляют 1 мл 5% раствора  $\text{FeCl}_3$  и 0,5 мл буферного раствора. Через несколько минут раствор фильтруют через плоский фильтр в коническую колбу емкостью 250 мл и промывают стакан и фильтр 25 мл дистиллированной воды. К фильтрату добавляют 10 капель индикатора, 1 мл буферного раствора и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Существует другой способ отделения осадка сульфата бария. Взятую для анализа воду разбавляют в стакане до объема 50 мл, прибавляют 0,5 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1), нагревают до кипения, добавляют необходимый объем 0,1 н. раствора  $\text{BaCl}_2$  и кипятят 5 мин. После охлаждения перепосылают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. После отстаивания осторожно (не взмучивая осадка) отбирают пипеткой 50 мл раствора в коническую колбу, прибавляют 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{MgCl}_2$ , 1 мл буферного раствора, 10 капель индикатора и титруют как описано выше.

Содержание сульфат-иона  $X$  и  $X_1$  вычисляют по формулам

$$X = \frac{[VN - (V_1N_1 - V_2N_1 - V_3N_2)] \cdot 48 \cdot 1000}{V_4} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{[VN - (V_1N_1 - V_2N_1 - V_3N_2)] \cdot 1000}{V_4} \text{ мг-экв/л}$$

где  $V$  — объем раствора хлорида бария нормальности  $N$ , прибавленный к испытываемому раствору, мл;

$V_1$  — объем раствора трилона Б нормальности  $N_1$ , израсходованный на титрование, мл;

$V_2$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на определение жесткости во взятом для анализа объеме воды, мл;

$V_3$  — объем прибавленного раствора хлорида магния нормальности  $N_3$ , мл;  
 $V_4$  — объем воды, взятый для анализа, мл.

#### Реактивы

1. *Хлорид магния* — 0,1 н. раствор. Растворяют 10,17 г  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  в дистиллированной воде и доводят объем в мерной колбе емкостью 1 л до метки. Нормальность устанавливают раствором трилона Б.
2. *Буферный раствор*. Растворяют 50 г  $NH_4Cl$  в дистиллированной воде, прибавляют 250 мл 25% раствора  $NH_4OH$  и воду до 1 л.
3. *Раствор индикатора*. Растворяют 0,5 г эриохромчерного в 10 мл буферного раствора и разбавляют до 100 мл этиловым спиртом.
4. *Раствор хлорного железа*. Растворяют 5 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  в 100 мл дистиллированной воды.

### XXIX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА

Наиболее точным методом определения больших количеств хлоридов в природных водах является весовой метод. Вполне удовлетворительные результаты дает объемный аргентометрический метод с хроматом калия в качестве индикатора, особенно для вод, содержащих не более 2—3 г хлоридов в 1 л. Этот метод не пригоден для кислых и сероводородных вод. Для определения хлоридов в подобных водах применяют роданидный метод.

Малые количества хлоридов (до 20 мг/л) лучше определять турбидиметрическим методом.

Меркуриметрические методы можно рекомендовать в случаях, когда отсутствует нитрат серебра. Эти методы требуют соблюдения правил работы с ядовитыми реактивами.

Как аргентометрическими, так и меркуриметрическими методами определяется общее содержание ионов хлора, брома и иода. Малое содержание ионов брома и иода не мешает точности определения хлоридов. В водах с большим содержанием ионов брома и иода из найденного анализом содержания ионов галогенидов вычитают содержание ионов брома и иода.

#### 1. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА

Метод основан на осаждении хлоридов в азотнокислой среде нитратом серебра. В водах, содержащих сероводород, во избежание выпадения наряду с хлоридом серебра сульфида серебра к отмеренной пробе воды прибавляют 0,5 г  $NaHCO_3$  и 5 мл 5% раствора  $H_2O_2$ , после чего раствор кипятят для удаления избытка перекиси водорода.

**Ход анализа.** Пробу исследуемой воды, содержащей не более 0,10 г  $Cl^-$ , разбавляют дистиллированной водой до 200 мл, прибавляют 2 мл  $HNO_3$  (1:1) и при перемешивании на холоду приливают 2% раствор  $AgNO_3$  до прекращения выпадения осадка. Помешивая раствор, сбивают хлорид серебра в хлопья и к осветлевшему раствору прибавляют новую порцию нитрата серебра. Когда осадок полностью выделится, раствор при помешивании нагревают

до 70—80° и оставляют в темноте на холоду на несколько часов, после чего фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном № 4 (или тигель Туча с асбестовой набивкой).

Осадок промывают водой, подкисленной азотной кислотой, до отрицательной реакции на ион серебра, после чего промывают 1 раз чистой водой. Тигель с осадком сушат до постоянного веса при температуре 120°.

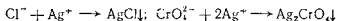
Переводный множитель хлорида серебра на хлор — 0,2474.

Если в исследуемой воде присутствуют ионы брома и иода, их содержания пересчитывают на соответствующие содержания солей серебра и вычитают их из веса осадка галогенида серебра.

Переводные множители: брома в бромид серебра — 2,3498, иода в иодид серебра — 1,850.

## 2. ОБЪЕМНОЕ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИОНА С ИНДИКАТОРОМ — ХРОМАТОМ КАЛИЯ

Определение основано на титровании хлор-иона в нейтральной или очень слабощелочной среде раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия. Первая капля избыточного нитрата серебра образует осадок хромата серебра, окрашивающего раствор в бурый цвет



Производят два определения: ориентировочное и точное. Если по данным ориентировочного определения вода содержит большое количество хлор-иона, то для точного определения ее разбавляют дистиллированной водой. Объем разбавленной воды для точного определения отбирают с таким расчетом, чтобы на 1 определение расходовалось 5—10 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

**Ориентировочное определение.** В пробирку отмеривают пипеткой 1 мл исследуемой воды и прибавляют 1 каплю 10% раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Затем при постоянном помешивании прибавляют из бюретки по каплям 0,1 н. раствор  $\text{AgNO}_3$  до появления исчезающей бурой окраски.

Содержание хлор-иона  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = VN35,5 \cdot 1000 \text{ мг/л}$$

где  $V$  — объем раствора нитрата серебра нормальности  $N$ , израсходованный на определение хлора в 1 мл воды, мл.

**Точное определение.** Если при ориентировочном определении найденное содержание хлор-иона не превышает 400 мг/л, точное определение производят в 50 мл воды (при более высоком содержании отбирают соответственно меньшее количество исследуемой воды). К испытываемой воде прибавляют 0,5 мл 10% раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и при постоянном помешивании титруют 0,1 н. раствором  $\text{AgNO}_3$  до появления исчезающей бурой окраски жидкости.

Содержание хлор-иона  $X$  и  $X_1$  рассчитывают по формулам

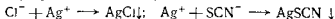
$$X = \frac{V_1 N 35,46 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{V_1 N 1000}{V} \text{ мг-экв/л}$$

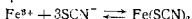
где  $V_1$  — объем раствора нитрата серебра, мл;  
 $N$  — нормальность раствора нитрата серебра;  
 $V$  — объем испытуемой воды, мл.

### 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ

Осаждение хлор-иона производят в азотнокислой среде избытком нитрата серебра. Последний оттитровывают роданидом аммония или калия в присутствии индикатора — железоаммонийных квасцов

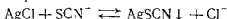


Как только заканчивается осаждение серебра, роданид аммония образует с железоаммонийными квасцами роданид железа, окрашивающий раствор в красный цвет



Это определение дает точные результаты только при соблюдении условий, исключающих ошибку, связанную со значительно большей растворимостью хлорида серебра сравнительно с роданидом серебра.

При обратном титровании избытка ионов серебра роданидом аммония возможна реакция



Чтобы избежать этого, надо отделить осадок хлорида серебра от раствора, содержащего ионы серебра, или прибавить к раствору нитробензол, не смешивающийся с водой.

При взбалтывании раствора хлорид серебра сбивается в комки на границе обеих жидкостей; нитробензол защищает осадок от водного раствора, что понижает скорость растворения хлорида серебра, а следовательно и скорость его реакции с роданидом.

**Ход анализа.** Если в воде присутствуют сероводород или органические вещества, восстанавливающие серебро, к отмеренному объему воды, содержащему не более 10—20 мг  $\text{Cl}^-$ , прибавляют 1 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 2) и 0,1 н. раствор  $\text{KMnO}_4$  до розовой окраски, не исчезающей в течение 5—10 мин. Затем к воде прибавляют 1 мл нитробензола, 10 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  и взбалтывают до тех пор, пока осадок не соберется в хлопья. Затем прибавляют 1 мл раствора железоаммонийных квасцов и оттитровывают избыток серебра 0,1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$  до появления не исчезающей около 1 мин. красно-коричневой окраски. Если окраска появится от первых капель роданида аммония, определение повторяют с меньшим объемом воды.



Содержание хлор-иона  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1N - V_2N_1) 35,46 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л}$$

где  $V$  — объем испытуемой воды, мл;

$V_1$  — объем прибавленного нитрата серебра, мл;

$N$  — нормальность его;

$V_2$  — объем роданида аммония, пошедший на обратное титрование, мл;

$N_1$  — нормальность его.

#### Реактивы

1. *Роданид аммония* или *роданид калия* — 0,1 н. раствор. 8 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или 10 г  $\text{KSCN}$  растворяют в 1 л дистиллированной воды и устанавливают нормальность с помощью 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

2. *Раствор железомонийных квасцов*. К насыщенному раствору квасцов (около 14 г на 100 мл) прибавляют концентрированную азотную кислоту до исчезновения бурой окраски и затем еще небольшое количество ее.

#### 4. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИОНА

**Ход анализа.** В пробирку вносят 10 мл исследуемой воды, прибавляют 5 капель 5% раствора  $\text{AgNO}_3$  и 2 капли  $\text{HNO}_3$  (1:1) и спустя 1 мин. сравнивают степень помутнения исследуемой воды с помутнением стандартных растворов. Сравнение производят, рассматривая пробирку сбоку на черном фоне.

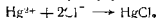
#### Приготовление шкалы стандартных растворов

В несколько одинаковых пробирок, градуированных на 10 мл, вносят последовательно 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора хлорида натрия, содержащего 10 мг  $\text{Cl}^-$  в 1 л. Объем жидкости в пробирках доводят дистиллированной водой до 10 мл и прибавляют в каждую пробирку по 2 капли  $\text{HNO}_3$  (1:1) и по 5 капель 5% раствора  $\text{AgNO}_3$ .

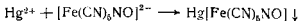
#### 5. МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИОНА

##### Определение с нитропруссидом натрия в качестве индикатора

Нитрат двувалентной ртути образует с хлор-ионом растворимый, но мало диссоциированный хлорид ртути



Эквивалентная точка устанавливается с помощью индикатора нитропруссид натрия, с которым ионы ртути образуют белый осадок нитропруссиды ртути



Метод применим для определения хлор-иона в сильноокислых растворах.

**Ход анализа.** В коническую колбу отмеривают испытуемую воду с таким расчетом, чтобы на титрование хлор-иона расходовалось не более 10—20 мл 0,1 н. раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Прибавляют 1 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 5), 10% раствор нитропруссиды натрия (0,1 мл на каждые 10 мл раствора) и титруют 0,1 н. раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  до появления слабой исчезающей муты.

Одновременно производят титрование холостой пробы со всеми применявшимися реактивами для введения поправки.

Содержание хлор-иона  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) N \cdot 35,45 \cdot 1000}{V_2} \text{ мг/л}$$

где  $V$  — объем раствора нитрата двувалентной ртути нормальности  $N$ , израсходованный на определение хлор-иона в  $V_2$  мл воды, мл;

$V_1$  — объем раствора нитрата двувалентной ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , израсходованный на титрование холостой пробы, мл.

### Определение с дифенилкарбазоном в качестве индикатора

Эквивалентная точка может быть также установлена с дифенилкарбазоном, образующим с ионами двувалентной ртути соединение, окрашенное в фиолетовый цвет.

Значительную роль в получении удовлетворительных результатов играет рН титруемого раствора, который с помощью индикатора бромфеноловый синий должен поддерживаться в пределах 3,0—3,5.<sup>1</sup>

**Ход анализа.** В коническую колбу отмеривают испытуемую воду с таким расчетом, чтобы в ней содержалось не более 1—2 мг-экв  $\text{Cl}^-$ . Разбавляют дистиллированной водой до 50 мл, прибавляют 10 капель индикатора, состоящего из смеси бромфенолового синего и дифенилкарбазона. Затем нейтрализуют раствор 0,05 н. раствором  $\text{HNO}_3$  до перехода окраски в желтый цвет, после чего прибавляют еще 0,5 мл 0,05 н. раствора  $\text{HNO}_3$  и титруют по каплям 0,1 н. раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  до сине-фиолетового цвета.

### Реактивы

1. 0,1 н. раствор  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  для определения хлор-иона с нитропруссидом. 16,3 г  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  растворяют в 50 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) и переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки дистиллированной водой.

2. 0,1 н. раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  для определения хлор-иона с дифенилкарбазоном. 16,3 г  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  растворяют в 100 мл дистиллированной воды, содержащей 1—1,5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , и разбавляют раствор водой до 1 л.

Нормальность растворов нитрата ртути устанавливают по 0,1 н. раствору  $\text{NaCl}$  в точно таких же условиях, которые описаны для определения хлор-иона.

3. Раствор нитропруссиды. Растворяют 19 г  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл воды и сохраняют раствор в темной склянке. Если раствор станет зеленым — он не пригоден.

<sup>1</sup> Clarke F. Analyt. Chem., 22, 553, 1458 (1950).

4 Раствор смешанного индикатора. 0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бром-фенолового синего переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки 95% раствором этилового спирта

5 Азотная кислота  $\sim 0,05$  н. Приготавливается разведением 3,2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  водой до 1 л.

### XXX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА

Бром-ион определяют различными методами. Ориентировочное определение малых количеств брома производят колориметрическим методом с фуксиносерной кислотой. Чувствительность метода — 2 мг/л.

Объемный иодометрический метод позволяет определить бром в широких пределах концентрации с достаточной точностью. Определение малых количеств брома (меньше 1 мг/л) с помощью этого метода может встретить затруднения вследствие большой поправки на холостой опыт.

Объемный метод А. Г. Байчикова применяют для определения брома при его содержании от 50 мг/л и более. Этот метод пригоден для полевых работ.

Колориметрический метод определения брома с флуоресцеином [52] позволяет определить бром при его содержании от 0,2 мг/л и может быть использован в экспедиционных условиях.

Точным, но трудоемким является электрометрический метод определения брома. Непременным условием применения метода является невысокое соотношение хлора к бром, для чего необходимо предварительно отделить бром от основной массы хлора.

Полярнографический метод [4, 5, 35] позволяет определить бром с удовлетворительной точностью при его содержании  $10^{-3}$  г/л и более. Хлор не препятствует определению; иод может быть определен одновременно с бромом. Метод проверен на хлоркальциевых и щелочных водах.

#### 1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА С ФУКСИНОСЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

При действии свободного брома на бесцветный раствор фуксиносерной кислоты образуется бромпроизводное розанилина, окрашенное в розовый цвет.

Полученную окраску сравнивают с окраской стандартного раствора. Присутствие ионов хлора и иода определению не мешает.

**Ход анализа.** 10 мл испытуемой воды помещают в пробирку с притертой пробкой емкостью 20 мл и с меткой 10 мл. К воде последовательно прибавляют 8 капель  $\text{HCl}$ , 8 капель 10% раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Раствор осторожно перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. Затем к жидкости в пробирке прибавляют 1 мл раствора фуксиносерной кислоты, тщательно перемешивают и вносят

2 мл хлороформа. Закрыв пробирку притертой стеклянной пробкой, смесь энергично встряхивают в течение 1 мин.

Одновременно готовят шкалу стандартных растворов бромид калия (0,01 мг  $\text{Br}^-$  в 1 мл). Стандартный раствор объемом 1—9 мл помещают с интервалом в 2 мл в 5 пробирок с меткой на 10 мл и доводят объем до 10 мл дистиллированной водой. К стандартным растворам приливают те же реактивы и в той же последовательности, что и к исследуемой воде. После встряхивания и отстаивания сравнивают окраски. Окраска хлороформенного слоя испытуемой воды не должна быть интенсивней наиболее окрашенного стандартного раствора. В противном случае испытуемую воду разбавляют в несколько раз дистиллированной водой и повторяют определение.

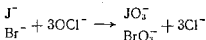
В испытуемой воде содержится столько же бром-иона, сколько в стандартном растворе, хлороформенный слой которого совпал по цвету с хлороформенным слоем в пробирке с исследуемой водой. Если вода разбавлялась, результат определения умножают на кратность разбавлений.

#### Реактивы

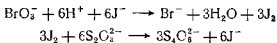
1. *Раствор фуксинаосерной кислоты.* 1 г основного фуксина растворяют при нагревании в 1 л дистиллированной воды. 100 мл этого раствора приливают к 1 л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:20). После обесцвечивания, которое наступает через несколько часов, реактив готов к употреблению.
2. *Стандартный раствор бромида калия.* 0,1489 г  $\text{KBr}$  растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и доводят водой до метки. 100 мл этого раствора разбавляют до 1 л дистиллированной водой. 1 мл стандартного рабочего раствора содержит 0,01 мг  $\text{Br}^-$ .

## 2. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ БРОМА И ИОДА

Метод основан на окислении ионов брома и иода соответственно до иодат-иона и бромат-иона с помощью раствора гипохлорита калия



Избыток гипохлорита разрушают формиатом натрия. Количество образовавшегося иодата и бромата определяют иодометрическим методом:



**Ход анализа.** В коническую колбу емкостью 100—200 мл отмеривают пипеткой 25—50 мл испытуемой воды, прибавляют 2 капли 0,1% раствора метилового оранжевого и нейтрализуют 0,2 н. рас-

твором  $H_2SO_4$ . Затем прибавляют 1 г  $KH_2PO_4$  и 5—10 мл 1 н. щелочного раствора гипохлорита калия. Раствор помещают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 5—6 мин., после чего прибавляют 5—10 мл 20% раствора  $HCOONa$ , переносят на песчаную баню, нагревают до кипения и кипятят в течение 2,5—3 мин. Затем раствор охлаждают и прибавляют 1 г  $KJ$ . Если после этого он останется бесцветным (что указывает на полное разрушение гипохлорита), прибавляют 10 мл  $H_2SO_4$  (1:4), 1 мл 1% раствора  $(NH_4)_2MoO_4$  (катализатор) и титруют выделившийся иод 0,01 н. раствором  $Na_2S_2O_3$  в присутствии 5 капель 1% раствора крахмала до обесцвечивания раствора.<sup>1</sup>

Общее содержание ионов брома и иода  $A$  с учетом результатов титрования холостой пробы условно пересчитывают на бром по формуле

$$A = \frac{VT_{Br} \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

где  $V$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование  $V_1$  мл испытуемой воды, мл,

$T_{Br}$  — количество бромат-иона, соответствующее 1 мл применявшегося раствора тиосульфата натрия, мг.

Если известно содержание иода в испытуемой воде, то содержание брома  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \left( \frac{A}{79,92} - \frac{B}{126,92} \right) 79,92 \text{ мг/л}$$

где  $A$  — общее содержание ионов брома и иода, мг/л;

$B$  — содержание иод-иона, мг/л;

79,92 — эквивалентный вес бром-иона;

126,92 — эквивалентный вес иод-иона.

Наряду с определением бром-иона в анализируемой пробе его определяют в холостой пробе со всеми реактивами в том же количестве и в тех же условиях, что и в анализируемой пробе.

Объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на холостую пробу, вычитают из объема тиосульфата натрия, израсходованного на анализируемый раствор.

**Примечание.** При анализе рассолов, содержащих магний-ион более 75 мг/кг, на определение бром-иона берут 5—10 г рассола и разбавляют дистиллированной водой до 25—50 мл.

При анализе рассолов, содержащих бром-ион свыше 500 мг/кг, на определение берут 5—10 г рассола и разводят дистиллированной водой до 25—50 мл.

#### Реактивы

1. *Раствор гипохлорита калия.* Приготовление — см. «Препаративная работа», стр. 71.

2. *Раствор тиосульфата натрия* — 0,05 н. Растворяют 12,5 г х. ч. кристаллического  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  в воде и разбавляют до 1 л свеженормализованной холодной дистиллированной водой. Для предохранения от микрорганов к раствору прибавляют 1 мл хлороформа. Титр раствора устанавливают (через

<sup>1</sup> Раствор, в котором оттитрован иод, выделенный  $BrO_3^-$  и  $JO_3^-$ , вскоре вновь начинает выделять иод, что вызывается наличием некоторого количества  $ClO_3^-$ . При правильной работе и хорошем качестве гипохлорита это наступает через 10—15 мин.

10 дней после приготовления) по 0,05 н. раствору  $KBr$  в тех же условиях, в которых определялось общее содержание ионов брома и иода; 0,01 н. раствор  $Na_2S_2O_3$  готовят соответствующим разбавлением 0,05 н. раствора.

Титр тиосульфата натрия или количество бром-иона  $T_{Br}$ , отвечающее 1 мл раствора его, вычисляют по формуле

$$T_{Br} = \frac{79,92NV}{6V_1} \text{ мг}$$

где  $V$  — объем раствора бромидов калия нормальности  $N$ , взятый для определения титра тиосульфата натрия, мл;

$V_1$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на определение титра, мл.

Титр тиосульфата натрия проверяют ежемесячно.

### 3. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА по БЛЯЧИКОВУ

Определение основано на окислении бром-иона до свободного брома и иодид-иона до иодат-иона перманганатом калия с последующей экстракцией брома хлороформом. Для полного отделения

ТАБЛИЦА 35

Степень минерализации воды и объем прибавляемой кислоты

| Минерализация воды, г/л | Объем $H_2SO_4$ (1:1) на 50 мл исследуемой воды, мл |
|-------------------------|---|
| до 1                    | 27  |
| 1                       | 23  |
| 2                       | 20  |
| 3                       | 18  |
| 5                       | 14  |
| 10                      | 12  |
| 20                      | 11  |
| 40                      | 10  |
| 60                      | 9,5   |

от хлора бром вновь восстанавливают до бромидов раствором сульфита натрия; бромиды вторично окисляют перманганатом калия и экстрагируют хлороформом. К хлороформенному раствору, содержащему бром, добавляют раствор иодида калия и выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия.

**Ход анализа.** В делительную воронку емкостью 250 мл отмеривают (в зависимости от предполагаемого содержания брома) 50 или 100 мл испытуемой воды. Затем

прибавляют серную кислоту (1:1), объем которой определяется степенью минерализации испытуемой воды (табл. 35).

**Примечание.** Указанные в табл. 35 объемы серной кислоты относятся к водам с содержанием бром-иона не ниже 70 мг/л. Объем кислоты, прибавляемой к воде, содержащей бром-иона менее 70 мг/л, уменьшают в два раза.

После прибавления серной кислоты в исследуемую воду вносят 25 мл хлороформа и по каплям 0,2% раствор  $KMnO_4$  до устойчивой в течение 2—3 мин. окраски. Смесь энергично взбалтывают; бром при этом переходит в хлороформ, окрашивая его в желтый или слабокоричневый цвет.

После отстаивания отделяют слой хлороформа и перепосылают его в другую делительную воронку, в которую налито 25 мл  $H_2SO_4$ ,

(1:1) и 10—15 мл дистиллированной воды. В первую делительную воронку снова наливают 15—20 мл хлороформа и повторяют экстракцию брома. Отстоявшуюся вытяжку хлороформа присоединяют к первой вытяжке. Экстракцию брома продолжают до тех пор, пока последние две вытяжки хлороформа не станут бесцветны. Обычно требуются 2—5 экстракций. Если при экстракции брома хлороформом водный слой обесцвечивается, к раствору добавляют еще 0,2% раствора  $KMnO_4$  до розовой окраски.

К соединенным хлороформенным вытяжкам при энергичном встряхивании добавляют по каплям 5% свежеприготовленный раствор сульфита натрия до полного обесцвечивания, затем 0,2% раствор  $KMnO_4$  до стойкого окрашивания водного раствора, после чего все вновь энергично взбалтывают.

После отстаивания слой хлороформа отделяют в склянку с притертой пробкой емкостью 200—250 мл, в которую предварительно наливают 15—20 мл дистиллированной воды. Экстракцию брома повторяют до тех пор, пока последние две вытяжки хлороформа не будут бесцветны; каждый раз берут по 15 мл хлороформа.

К вытяжкам хлороформа прибавляют 2—3 мл 1—2% раствора  $KJ$  и при энергичном встряхивании титруют выделившийся иод 0,02 н. или 0,01 н. раствором  $Na_2S_2O_3$ . В конце титрования (слаборозовая окраска хлороформа) добавляют 1 мл свежеприготовленного 1% раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания водного слоя.

Содержание брома  $X$  и  $X_1$  рассчитывают по формулам

$$X = \frac{VN \cdot 79,92 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{VN \cdot 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где  $V$  — объем раствора тиосульфата нормальности  $N$ , израсходованный на определение бром-иона в  $V_1$  мл воды, мл;

79,92 — количество бром-иона, отвечающее 1 мл 1 н. раствора  $Na_2S_2O_3$ , мг.

Примечания 1. Мутные и окрашенные воды предварительно обрабатывают раствором сульфата алюминия К 250 мл воды прибавляют 25 мл 10% раствора  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  и перемешивают. Выпавший осадок отфильтровывают и определяют бром-ион как описано выше, учитывая разбавление раствором сульфата алюминия.

2. Воды со значительным содержанием сероводорода предварительно окисляют в щелочном растворе перекисью водорода. Для этого к отмеренному объему воды прибавляют 0,5 г  $NaHCO_3$ , 5 мл 3% раствора  $H_2O_2$ , нагревают до кипения и кипятят 10 мин., после чего охлаждают и нейтрализуют серной кислотой в присутствии метилового оранжевого.

3. Воду со степенью минерализации свыше 50 г/л соответственно разбавляют.

4. Обработанный хлороформ собирают, очищают перегонкой и вновь используют для определения брома.

#### 4. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА С ФЛЮОРЕСЦЕИНОМ

Определение основано на взаимодействии свободного брома с флуоресцеином, в результате которого образуется тетрабромфлуоресцин красного цвета. Хлор и иод препятствуют определению, поэтому их необходимо предварительно отделить.

**Ход анализа.** Определение складывается из двух операций: 1) отделение брома от хлора и иода и 2) отгонка брома в раствор флуоресцеина.

Первую операцию производят с 25 мл воды по методу, описанному на стр. 994, до момента восстановления элементарного брома

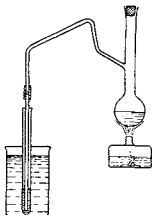


Рис. 26. Прибор для отгонки брома

в бром-ион.<sup>1</sup> Далее хлороформные экстракты промывают раствором серной кислоты и перманганата калия для более полного отделения хлора. Для этого к соединенным хлороформным вытяжкам прибавляют 50 мл  $H_2SO_4$  (1 : 5), несколько капель 0,2% раствора  $KMnO_4$  (до розовой окраски), перемешивают и хлороформный слой переносят в чистую делительную воронку.<sup>2</sup> К слою хлороформа прибавляют 25 мл дистиллированной воды, примерно 5—10 мг сухого  $Na_2SO_3$  и встряхивают смесь в течение 1 мин. Если слой хлороформа был окрашен бромом, то сульфит натрия прибавляют небольшими порциями и встряхивают до обесцвечивания.

После отстаивания слой хлороформа отделяют,<sup>3</sup> а водный раствор из делительной воронки сливают в сухой стаканчик и приступают к отгонке брома в раствор флуоресцеина. Для этого 5 мл раствора помещают в круглодонную колбу (рис. 26) емкостью 100 мл с отводной трубкой. Туда же прибавляют 2 мл 0,2% раствора  $KMnO_4$ , 1 мл насыщенного раствора  $KHSO_4$ <sup>4</sup> и опускают стеклянные капиляры. Смесь перемешивают, закрывают колбу пробкой и помещают отводную трубку в пробирку емкостью 20—30 мл

<sup>1</sup> Так как на определение берут 25 мл воды, то соответственно уменьшают объем серной кислоты (табл. 35, стр. 994).

<sup>2</sup> Используется воронка, в которой производилась экстракция. Остающийся водный слой выливают и воронку тщательно ополаскивают водопроводной и дистиллированной водой.

<sup>3</sup> Хлороформ промывают 50 мл воды с несколькими миллиграммами сульфита натрия. Промытый хлороформ используют для последующего определения брома.

<sup>4</sup> К 100 мл дистиллированной воды прибавляют на холоду 60 г  $KHSO_4$ . Оставляют на сутки, периодически взбалтывая.



с меткой на 15 мл, в которую предварительно отмерено 5 мл 0,0015% раствора флуоресцеина. Трубка должна быть погружена в раствор. Для охлаждения приемник-пробирку помещают в банку емкостью 500 мл с водопроводной водой. На дно банки кладут несколько кусочков бумаги для предохранения пробирки от действия ударов.

Колбу нагревают на спиртовке. Перегонку продолжают около 5 мин., собирая в приемник примерно 2,5—3 мл дистиллата. Затем разъединяют приемник и отводную трубку и прекращают нагревание. Дистиллат доливают до метки (15 мл) дистиллированной водой и после охлаждения сравнивают его окраску с окрасками шкалы стандартных растворов. Сравнение окрасок производят на белом фоне, наблюдая окраску жидкости в пробирке сбоку.

Если раствор в приемнике обесцвечивается, значит флуоресцеин на реакцию с бромом не хватило, тогда определение повторяют, исходя из 1 мл испытуемого раствора, доводя объем его водой до 5 мл. Если и в этом случае раствор в приемнике обесцвечивается, разбавляют испытуемый раствор в 10 раз и на определение берут 5 мл или, если понадобится, 1 мл.

В исследуемой воде содержится столько брома, сколько содержится в стандартном растворе, окраска которого совпадает с окраской испытуемого раствора. Если раствор разбавлялся — результат определения умножают на кратность разбавления.

Примечания 1. Для определения бром-иона в количествах меньших чем 2 мг/л берут 250—500 мл исследуемой воды, а для переведения брома из хлороформных вытяжек в водный раствор с помощью сульфата натрия берут 25 мл дистиллированной воды, концентрируя тем самым исследуемую воду в 10—20 раз.

2. Мутные, окрашенные и сероводородные воды предварительно обрабатывают, как указано на стр. 995.

#### Приготовление шкалы стандартных растворов

Стандартную шкалу получают следующим образом. В 7 пробирок с 5 мл 0,0015% раствора флуоресцеина отгоняют бром из растворов бромидов натрия объемом 5 мл, содержащих 2, 4, 6, 8, 10, 15 и 20 мг  $\text{Br}^-$  в 1 л.

Для отгонки брома можно также пользоваться одним раствором бромидов, содержащим 20 мг  $\text{Br}^-$  в 1 л. В этом случае в перегонную колбу отмеривают 5, 3,75, 2, 1,5, 1 и 0,5 мл раствора бромидов, дополняя объем дистиллированной водой до 5 мл.

Окраска шкалы стандартных растворов сохраняется в течение 2 дней.

#### Приготовление 0,0015% раствора флуоресцеина

0,1 г флуоресцеина растирают стеклянным пестиком на часовом стекле с 0,5 мл 0,1 н раствора  $\text{NaOH}$ , затем прибавляют еще 4,5 мл 0,1 н раствора  $\text{NaOH}$ , переносят все в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. Раствор оставляют до следующего дня, периодически взбалтывая.

Если раствор мутный, его фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр. 1,5 мл приготовленного раствора разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл. Раствор хранят в темноте.

## 5. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА

Электрометрическому определению брома предшествует операция отделения брома от хлора. Способ отделения описан на стр. 994—995.

Хлороформенные вытяжки собирают в делительную воронку, в которую предварительно наливают 50—75 мл дистиллированной воды, и при встряхивании прибавляют по каплям свежеприготовленный 5% раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  до полного обесцвечивания хлороформа.

После отстаивания отделяют хлороформ от водного раствора, собирая его в склянку с притертой пробкой.<sup>1</sup> Водный раствор, содержащий бром-ион, спускают в стакан емкостью 200—250 мл и ополаскивают делительную воронку дистиллированной водой. Избыток сульфита натрия окисляют 0,2%  $\text{KMnO}_4$ , прибавляя его до розового окрашивания раствора, после чего снова обесцвечивают раствор 1 каплей  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . К полученному раствору прибавляют 15—20 капель конц.  $\text{HNO}_3$  и приступают к потенциметрическому титрованию.

Примечания. 1. Мутные, окрашенные и сероводородные воды предварительно обрабатывают, как описано на стр. 995.

2. Если слой хлороформа при экстракции плохо отделяется от водного слоя, образуя эмульсию, то после восстановления брома сульфитом натрия производят повторное выделение брома раствором перманганата калия и экстракцию хлороформом.

**Потенциметрическое титрование.** В раствор, подготовленный к титрованию, опускают серебряный электрод,<sup>2</sup> устанавливают автоматическую мешалку и с помощью агар-агарового сифона соединяют раствор с каломельным электродом.

К потенциометру (типа ПВ-2, рис. 13) присоединяют испытуемый элемент, аккумулятор (4 в), стрелочный гальванометр и нормальный элемент. В качестве нуля-инструмента может быть использован гальванометр чувствительностью  $0,1 \cdot 10^{-6}$  *а/дел.*

Включают мешалку и устанавливают рабочий ток потенциометра. Поставив переключатель 10 в положение *HЗ*, при кратковременном нажатии сначала кнопки 7 (*грубо*), а затем кнопки 8 (*точно*) регулируют рабочий ток потенциометра с помощью сопротивлений 11, 12, 13, 14 до тех пор, пока гальванометр не покажет отсутствия тока. Затем переключатель 10 ставят в положение *X* и компенсируют начальную разность потенциалов испытуемого элемента. Для этого вращают последовательно рукоятки 0,1, 0,01, 0,001

<sup>1</sup> Отработанный хлороформ вновь употребляют для определения брома. Для этого его взбалтывают в делительной воронке с дистиллированной водой, содержащей несколько капель 5% раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , и промывают дистиллированной водой.

<sup>2</sup> В качестве электрода может быть использована спираль из серебряной проволоки или посеребренный платиновый сетчатый электрод. Платиновый сетчатый электрод серебрят в 10% растворе  $\text{AgNO}_3$  при токе 0,1 *а* в течение 10 мин., после чего хорошо промывают дистиллированной водой.

и т. д. до тех пор, пока при нажатии кнопки 7, а затем и 8 гальванометр не покажет отсутствия тока в цепи. Искомую э. д. с. находят путем умножения числа, полученного в круглом окошечке (против рукоятки), на число, обозначенное возле окошечка, и последующего сложения результатов.

Затем к испытуемому раствору прибавляют небольшими порциями титрованный раствор нитрата серебра и изменяют разность потенциалов. В начале титрования, когда концентрация бром-иона еще значительна, — изменение потенциала невелико, но по мере приближения к концу титрования темп изменения величины потенциала увеличивается; тогда прибавление раствора нитрата серебра производят осторожно, по 1 капле, выжидая некоторое время установления потенциала. Титрование вдут до тех пор, пока изменение потенциала (отнесенное к единице объема раствора нитрата серебра) после максимального значения не станет снова резким. Участку, отмеченному максимальным изменением потенциала (скачок потенциала), отсчитают конец титрования брома.

Содержание бром-иона рассчитывают обычным способом по объему нитрата серебра, затраченного на титрование раствора.

#### 6. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА

Метод основан на окислении бромида в бромат с помощью гипохлорита и определении бромат-иона катодной поляризацией.

Избыток гипохлорита разлагается формиаем натрия. Одновременно с бромом может быть также определен и иод.

**Ход анализа.** В небольшой стакан отмеривают 15 мл испытуемой воды, прибавляют 3 мл раствора гипохлорита калия (стр. 71), 1,5 мл 2 н. раствора HCl и небольшими порциями мелкоизмельченный карбонат кальция с таким расчетом, чтобы небольшое количество его осталось в растворе сверх необходимого для нейтрализации соляной кислоты. Раствор кипятят 15 мин., после чего избыток гипохлорита калия разрушают добавлением 3 мл 10% раствора формиаа натрия. Затем раствор кипятят еще 5 мин. Объем раствора после охлаждения доводят дистиллированной водой до 25 мл и полярографируют.

Потенциалы восстановления бромат-иона (равно как и иодат-иона) находятся в большой зависимости от состава фона. Вследствие этого для вычисления содержания брома (или иода) необходимо в каждом отдельном случае прибавить к испытуемому раствору стандартный раствор бромида калия, выполнить все описанные выше операции и вновь снять полярограмму. Разность высот волн этих двух растворов дает высоту волны стандартного раствора. По ней вычисляют цену деления и содержание брома в анализируемой пробе воды.

Если вода содержит более 50 мг Br в 1 л, ее для определения соответственно разбавляют.

### XXXI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОД-ИОНА

Для определения иода в природных водах применяют колориметрические и объемный методы.

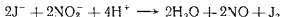
Один из колориметрических методов основан на выделении свободного иода нитритом натрия в кислой среде с последующим экстрагированием его бензином или хлороформом. Этот метод применим для вод, свободных от сероводорода или других восстановителей, с содержанием иода не менее 0,3 мг/л.

Другой колориметрический метод основан на окислении иод-иона до иодата с последующим восстановлением его иодидом калия и выделением свободного иода, который затем определяют с помощью крахмала [67]. Метод применим для вод с содержанием иода от 0,1 мг/л, при работе с 20 мл воды, и неприменим для вод с минерализацией более 10 г/л.

Объемный иодометрический метод является более универсальным, но и более длительным.

#### 1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОД-ИОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ НИТРИТА НАТРИЯ

При действии солей азотистой кислоты на подкисленные растворы иодистых солей происходит выделение свободного иода



Выделившийся иод экстрагируют петролевым эфиром, авиационным бензином или хлороформом, приобретающими вследствие этого фиолетовую окраску, которую сравнивают с окраской стандартного раствора.

Ход анализа. 100 мл прозрачной исследуемой воды помещают в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 200 мл, прибавляют 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), 5 капель 1% раствора  $\text{NaNO}_2$  (большой избыток  $\text{NaNO}_2$  вреден, так как азотистая кислота окисляет выделившийся иод в иодноватую кислоту) и 5 мл петролевого эфира. Смесь взбалтывают в течение 1—2 мин. Окрашенный иодом слой сравнивают с окраской стандартного раствора, для чего в другой мерный цилиндр с притертой пробкой такой же емкости помещают 3—5 мл стандартного раствора иодида калия,<sup>1</sup> доводят объем до 100 мл дистиллированной водой и прибавляют столько же серной кислоты (1 : 1), петролевого эфира и нитрита натрия (1%), сколько в цилиндре с исследуемой водой. Смесь взбалтывают 1—2 мин. Если окраска исследуемого и стандартного растворов получится различной, — в тот из них, который более окрашен, прибавляют петролевым эфир, пока окраска в обоих цилиндрах не сравняется.

<sup>1</sup> 0,1308 г KI растворяют в 1 л воды. 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг  $\text{I}^-$ .

Содержание иод-иона  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,1 \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2 V_3} \text{ мг/л}$$

где  $V$  — объем стандартного раствора, взятый на определение, мл;

0,1 — содержание иод-иона в 1 мл стандартного раствора, мг;

$V_1$  — объем окрашенного слоя петролейного эфира в исследуемом растворе, мл;

$V_2$  — объем окрашенного слоя петролейного эфира в стандартном растворе, мл;

$V_3$  — объем исследуемой воды, мл.

Определение иода может быть также выполнено со шкалой стандартных растворов.

В отдельную пробирку отмеривают 25 мл исследуемой воды, 5 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), 2 капли 0,5% раствора  $\text{NaNO}_2$  и 1 мл петролейного эфира.

Исследуемый и стандартные растворы взбалтывают 1 мин. и сравнивают в них окраски слоев петролейного эфира. Затем в испытуемый раствор прибавляют еще 0,5% раствор  $\text{NaNO}_2$  по каплям до тех пор, пока интенсивность окраски слоя эфира не достигнет максимума.

#### Приготовление шкалы стандартных растворов

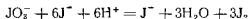
В 6 одинаковых пробирок емкостью 30—40 мл и диаметром 15 мм отмеривают 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 мл стандартного раствора иолива калия, содержащего 0,1 мг  $\text{I}^-$  в 1 мл. В каждую пробирку прибавляют дистиллированной воды до 25 мл 5 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), 2 капли 0,5% раствора  $\text{NaNO}_2$  и 1 мл петролейного эфира.

## 2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОД-ИОНА С ОКИСЛЕНИЕМ ДО ИОДАТА

При действии бромной воды на раствор, содержащий иод, образуется иодат



Иодат-ион восстанавливается иодидом калия с выделением свободного иода



Для колориметрирования иода по этому методу используется чувствительная иодокрахмальная реакция. Определению мешает железо при содержании более 3 мг/л. В этом случае его отделяют аммиаком.

**Ход анализа.** В стакан емкостью 100 мл отмеривают 20 мл исследуемой воды, прибавляют 2 капли 0,01% раствора метилового оранжевого и по каплям 0,1 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до окраски жидкости в розовый цвет. Затем прибавляют еще 2 мл 0,1 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$

и 20—25 мл бромной воды.<sup>1</sup> Раствор в стакане выпаривают на водяной или песчаной бане до удаления брома. Оставшиеся в растворе следы брома связывают 10 каплями 1% спиртового раствора салициловой кислоты. После охлаждения до комнатной температуры раствор переносят в пробирку емкостью 30—35 мл с меткой на 20 мл и прибавляют дистиллированную воду, лишенную нитрита, до метки.<sup>2</sup> Затем в пробирку вносят 0,5 мл 0,5% раствора крахмала и 1 мл 0,4% водного раствора КJ. Через 10—15 мин. образовавшуюся окраску сравнивают со шкалой стандартных растворов, приготовленной в тех же условиях одновременно с исследуемой пробой.

Шкала стандартных растворов готовится из растворов иодида калия,<sup>3</sup> содержащих 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 и 1 мг/л иода. Образующаяся синяя окраска довольно быстро изменяется при стоянии. Поэтому 0,4% раствор КJ прибавляют лишь в последнюю очередь, одновременно и без промедления во все эталоны и испытуемые пробы.

Если окраска исследуемого раствора окажется интенсивней эталона 0,7 мг/л, определение повторяют из предварительно разбавленной пробы воды.

### 3. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОД-ИОНА

Иодометрическое определение иод-иона основано на том же принципе, на котором основано иодометрическое определение бром-иона (стр. 992). Отличие состоит в том, что реакция между иодатом и иодидом протекает значительно быстрее, чем между броматом и иодидом, и возможна в менее кислой среде.

**Ход анализа.** Включая восстановление формиатом натрия, определение выполняют так, как изложено на стр. 992—993. Затем к раствору прибавляют 1 г КJ и 0,2 н. раствор  $H_2SO_4$  из следующего расчета: если в испытуемую пробу было введено 5 мл 1,5 н. раствора  $KOCl$  (с избыточной щелочью), то прибавляют 22—23 мл 0,2 н. раствора  $H_2SO_4$ , а если нормальность гипохлорита была равна 2, — прибавляют 29—30 мл 0,2 н. раствора  $H_2SO_4$ . Выделившийся иод титруют 0,01 н. раствором  $Na_2S_2O_3$  в присутствии 5 капель 1% раствора крахмала до обесцвечивания. Затем прибавляют к раствору 10 мл 6 н. раствора  $H_2SO_4$  и определяют бром-ион, как описано на стр. 992.

<sup>1</sup> 2—3 мл  $Hg$  взбалтывают со 100 мл воды.

<sup>2</sup> В колбе с обратным холодильником кипятят в течение часа 1 л воды с 5 мл  $H_2SO_4$  (1:3) и 50 мл бромной воды, после чего прибавляют 5 мл 1% спиртового раствора салициловой кислоты и охлаждают.

<sup>3</sup> Иодид калия не должен содержать свободного иода. Очистка продажного препарата от следов иода достигается многократной экстракцией этиловым спиртом.

Содержание иод-иона  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{VT_2 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

где  $T_2$  — количество иод-иона, соответствующее 1 мл применявшегося раствора

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , мг;

$V$  — объем раствора тиосульфата натрия, мл;

$V_1$  — объем исследуемой воды, мл.

Титр раствора  $T_2$  тиосульфата натрия устанавливают по стандартному раствору иодидов калия в тех же условиях, как и само определение.

Одновременно с определением иод-иона в испытуемой воде его определяют в холостой пробе со всеми реактивами, в тех же количествах и условиях, что и в анализируемой пробе, и вносят соответствующую поправку в результат определения.

**Примечание.** В водах с большим содержанием бром-иона (свыше 500 мг/л) определение иод-иона, особенно при малом его содержании, затруднено вследствие того, что бромат-ион начинает реагировать с иод-ионом даже в слабнокислой среде. Поэтому когда в пробе воды содержится более 15 мг  $\text{Br}^-$ , — необходимо установить поправку на определение путем проведения холостого опыта с равным количеством бром-иона.

### XXXII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОР-ИОНА

Определение основано на том, что фтор-ион ослабляет красную окраску цирконализаринового лака вследствие образования прочного комплекса с цирконием —  $[\text{ZrF}_6]^-$ . Окраска самого ализарина желтая. При взаимодействии фтор-иона с цирконализариновым лаком окраска последнего изменяется с тем большим преобладанием желтой составляющей, чем выше содержание фтор-иона. Отделение фтора от сульфатов, мешающих определению, производят выделением фтора в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

**Ход анализа.** 250—500 мл исследуемой воды подщелачивают 10—20 мг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и концентрируют до объема 50 мл, затем переносят раствор в круглодонную колбу 1 прибора (рис. 27) емкостью 250 мл, с горлом высотой 16 см и диаметром 4 см. В колбу добавляют несколько зернышек обработанного кварцевого песка и 20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Колба закрывается резиновой пробкой, имеющей три отверстия: для термометра 2

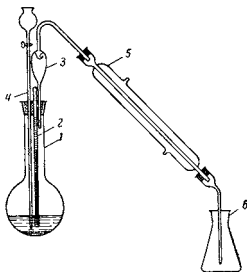


Рис. 27. Прибор для отгонки фтора

(с делениями от 0 до 150°), для дефлегматора, или ловушки 3, и для стеклянной трубки, оттянутой в нижнем своем конце в капилляр, а на верхнем конце соединенной с помощью резиновой трубки с небольшой воронкой 4 (емкостью 20 мл), имеющей стеклянный край. Термометр и капилляр стеклянной трубки должны быть опущены почти до самого дна колбы. Ловушка соединена с холодильником 5 и с помощью форштосса — с приемником 6 (коническая колба емкостью 250 мл).

Колбу прибора устанавливают в колбонагреватель так, чтобы она была погружена в него на одну треть. Остальную поверхность колбы обкладывают предварительно мокрым асбестом и подсушивают. *Перед перегонкой содержимое колбы тщательно перемешивают.*

Перегонку ведут при температуре 130—140°, которая поддерживается в этих пределах периодическим введением дистиллированной воды из воронки. Дистиллят можно собирать в открытый сосуд.<sup>1</sup>

Когда дистиллата получено 150—200 мл, его нейтрализуют. Если в исследуемом объеме воды содержится не более 2,5—3 г  $\text{Cl}^-$ , дистиллят нейтрализуют 3 н. раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в присутствии бумажки конго с избытком в 1—2 капли. Объем раствора соды, израсходованный на нейтрализацию, учитывают. Если содержание хлор-иона в исследуемом растворе больше 3 г, дистиллят нейтрализуют порошком сухой соды, прибавляя ее в небольшом избытке (10—20 мг). Количество соды, израсходованное на нейтрализацию, учитывают взвешиванием бюкса с содой до и после нейтрализации.

Удалив бумажку конго, дистиллят концентрируют до 90 мл, охлаждают, переносят в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 2 мл 3 н. раствора  $\text{HCl}$ , 2 мл 3 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 мл раствора цирконализаринового лака и доводят объем дистиллированной водой до 100 мл.

Окраску испытуемого раствора сравнивают на следующий день со шкалой стандартных растворов (приготовленной одновременно).

#### Приготовление шкалы стандартных растворов

Шкалу стандартных растворов готовят с содержанием фтор-иона от 0 до 0,1 мг с интервалом в 0,02 мг.

В 6 стаканов емкостью 100 мл наливают по 50 мл свежеперегнанной дистиллированной воды. Начиная со второго стакана, в них вносят с интервалом в 2 мл 2—10 мл стандартного раствора фторида натрия, в 1 мл которого содержится 0,01 мг  $\text{F}^-$ . Затем во все стаканы прибавляют по 2 мл 3 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 мл 3 н. раствора  $\text{HCl}$ , 2 мл раствора цирконализаринового лака и доводят объемы растворов дистиллированной водой до 100 мл.

Если в исследуемом дистилляте содержится больше 1 г  $\text{NaCl}$  (что устанавливается количеством соды, пошедшей на нейтрализацию дистиллата), готовят стандартные шкалы, содержащие хлорид натрия в количестве 1, 2,5, 5, 7,5 и 10 г, соответственно содержанию хлорида натрия в исследуемых дистиллатах.

<sup>1</sup> Если испытуемая вода содержит значительное количество органического вещества, к ней перед перегонкой прибавляют 10—15 мл 0,5 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ .



Реактивы<sup>1</sup>

1. Стандартный раствор фторида натрия, содержащий 0,01 мг F в 1 мл. 2,211 г химически чистого NaF растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Такой раствор содержит в 1 мл 1 мг F<sup>-</sup>. Для получения стандартного раствора 1 мл этого раствора в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.
2. Раствор нитрата циркония. 0,87 г  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  растворяют в 100 мл дистиллированной воды.
3. Раствор ализаринсульфоната натрия. 0,17 г соли растворяют в 100 мл дистиллированной воды.
4. Раствор цирконизализаринового лака. К 10 мл 0,17% раствора ализаринсульфоната натрия в мерной колбе емкостью 100 мл при постоянном помешивании медленно прибавляют 10 мл 0,87% раствора  $Zr(NO_3)_4$ , доливают дистиллированной водой до 100 мл и оставляют стоять на ночь в темном месте. Полученным раствором можно пользоваться в течение 24 час.
5. 3 н. соляная кислота. 247 мл конц. HCl разбавляют водой до 1 л.
6. 3 н. серная кислота. 83,5 мл конц.  $H_2SO_4$  разбавляют водой до 1 л.
7. Чистый кварцевый песок, освобожденный от фтори. Чистый кварцевый песок смачивают в платиновой чашке концентрированной серной кислотой и осторожно нагревают до исчезновения белых паров, после чего песок тщательно промывают дистиллированной водой.

## XXXIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА

Качественное определение нитрат-иона выполняют, применяя реакцию с бруцином или, после восстановления до нитрита, реактив Грисса.

Количественное определение нитрат-иона выполняют колориметрическими и объемным методами. Колориметрический метод с фенолдисульфокислотой обладает большой чувствительностью и удовлетворительной точностью, но применим главным образом для вод, содержащих небольшое количество хлоридов. Метод позволяет определить нитрат-ион при его содержании 0,25—40 мг/л.

Объемный метод применим для определения содержания относительно значительных концентраций нитрат-иона — от 10 мг/л и более.

В экспедиционных условиях применяют полумикрометод, основанный на восстановлении нитрат-иона до иона аммония и колориметрическом определении последнего с реактивом Несслера. Метод позволяет определить нитрат-ион от 5 мг/л и более.

## I. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА С БРУЦИНОМ

В фарфоровые палетку или чашечку отмеривают 0,5 мл исследуемой воды, прибавляют на кончике стеклянной лопаточки бруцин (с бруцином следует обращаться весьма осторожно, так как он ядовит) и осторожным вращением палетки равномерно размешивают бруцин с водой. Затем прибавляют 1 мл конц.  $H_2SO_4$  и снова

<sup>1</sup> Реактивы готовят на свежерегенной дистиллированной воде, полученной повторной перегонкой 2 л воды, подщелоченной 20 мл 0,1 н. раствора NaOH.

осторожно вращают палетку; через 5 мин. (не более) определяют содержание нитрат-иона по характеру окраски: слаборозовая окраска соответствует примерному содержанию 1—2 мг  $\text{NO}_3^-$  в 1 л воды, розовато-оранжевая — 2—10 мг/л, оранжевая — 10—20 мг/л, желтая — 20—40 мг/л.

## 2. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА С РЕАКТИВОМ ГРИССА

Определение производят только в случае отрицательной реакции на нитрит-ион.

5 мл исследуемой воды наливают в пробирку, прибавляют половину стеклянной лопаточки гидросульфата калия и несколько кусочков цинка. Спустя 15 мин. вносят маленькую стеклянную лопаточку порошка реактива Грисса. Жидкость в пробирке взбалтывают.

Если через 5 мин. жидкость приобретает розовую окраску, это свидетельствует о наличии в воде нитрат-иона.

## 3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА ФЕНОЛДИСУЛЬФОКИСЛОТой

Метод основан на взаимодействии фенолдисульфокислоты с нитратами с образованием нитропроизводных фенола. Последние со щелочами дают соединения, окрашенные в желтый цвет.

Определению препятствует хлор-ион, который должен быть предварительно удален.

**Ход анализа.** Отмеривают исследуемую воду с таким расчетом, чтобы во взятом объеме содержалось не более 0,4 мг  $\text{NO}_3^-$ . Затем нейтрализуют воду 0,1 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по метловому оранжевому и прибавляют раствор сульфата серебра в количестве, немногим меньше того, которое требуется для осаждения хлор-иона. Осадок хлорида серебра отфильтровывают в том случае, когда содержание хлор-иона превышает 15 мг в определяемом объеме. Фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Одновременно в другой фарфоровой чашке выпаривают 10 мл стандартного раствора  $\text{KNO}_3$ .

К сухим остаткам в фарфоровых чашках прибавляют по 1 мл фенолдисульфокислоты и тщательно растворяют стеклянным пестиком до получения однородной массы. Через 10 мин. прибавляют в каждую чашку по 10 мл дистиллированной воды и нейтрализуют жидкость 10% раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  в присутствии лакмусовой бумаги. Если в исследуемой воде содержится нитрат-ион, раствор в момент нейтрализации приобретает желтую окраску, как и в стандартном растворе.

Окрашенные жидкости из чашек переливают в цилиндры Генера, разбавляя дистиллированной водой до 100 мл и уравнивают окраски.

Содержание нитрат-иона  $X$  вычисляют по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} V_0 \cdot 0,01 \cdot 1000}{h_x V_1} \text{ мг/л}$$

где  $h_{\text{ст}}$  — высота столба стандартного раствора, мм;

$h_x$  — высота столба испытуемого раствора, мм;

$V$  — объем стандартного раствора, взятый на определение, мл;

0,01 — содержание нитрат-иона в 1 мл стандартного раствора, мг;

$V_1$  — объем испытуемой воды, мл.

**Примечание** При содержании нитрит-иона в исследуемой воде более 2,5 мг/л его окисляют, для чего к воде прибавляют 0,5 мл 30% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и кипятят 10 мин. В найденное содержание нитрат-иона вносят поправку.

#### Реактивы

1. **Фенолдисульфокислота.** 25 г химически чистого фенола растворяют в 150 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают 6 час на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Хранят в банке темного стекла с притертой пробкой.

2. **Стандартный раствор нитрата калия** 0,1631 г химически чистого сухого  $\text{KNO}_3$  растворяют в 1 л дистиллированной воды. 10 мл этого раствора разбавляют водой до 100 мл. Последний раствор является стандартным и содержит в 1 мл 0,01 мг  $\text{NO}_3^-$ ; его готовят в день выполнения определения.

3. **Сульфат серебра** 4,397 г  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , не содержащего нитратов, растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл этого раствора осаждает 1 мг  $\text{Cl}^-$ .

#### 4. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА

Нитрат-ион восстанавливают до аммиака водородом, выделяющимся в щелочном растворе при действии на него сплавом Де-Варда (сплав 50 ч.  $\text{Cu}$ , 5 ч.  $\text{Zn}$  и 45 ч.  $\text{Al}$ ).

Раствор после восстановления подвергают перегонке. Отгоняющийся аммиак поглощается 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$ ; избыток последнего оттитровывают 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$ .

Определение производят в приборе (рис. 28), состоящем из круглодонной колбы 1 вместимостью 1 л, соединенной с насадкой Кьельдаля 2, которая в свою очередь присоединена к холодильнику 3. Нижний конец холодильника соединен с конической колбой 4 вместимостью 250 мл.

**Ход анализа.** В коническую колбу приливают из бюретки 5—10 мл 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$ , прибавляют 50 мл дистиллированной воды и соединяют колбу с нижним концом холодильника таким образом, чтобы последний был погружен в раствор.

В круглодонную колбу приливают 250 мл исследуемой воды, 50 мл 25% раствора  $\text{NaOH}$ , 5 мл спирта и 1 г порошка сплава

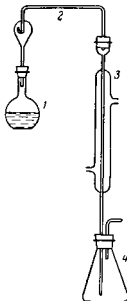


Рис. 28. Прибор для объемного определения  $\text{NO}_3^-$

<sup>1</sup> Раствор едкого натра должен быть предварительно прокипячен в течение 30 мин. для удаления аммиака.

Деварда. Колбу быстро соединяют с прибором, после прекращения бурной реакции (через 10—15 мин.) пускают в ход холодильник и нагревают колбу на слабом огне 20—30 мин., после чего усиливают нагревание и продолжают его до тех пор, пока в приемник не отгонится 30—40 мл дистиллата. Затем коническую колбу отключают от прибора, ополаскивают (сливая в колбу) из промывалки дистиллированной водой сперва внутреннюю поверхность холодильника, затем его конец, прибавляют 3 капли 0,1% метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую.

Содержание нитрат-иона  $X$  и  $X_1$  вычисляют по формулам

$$X = \frac{(V \cdot N - V_1 N_1) 62 \cdot 1000}{V_2} \text{ мг/л} \quad X_1 = \frac{(V \cdot N - V_1 N_1) 1000}{V_2} \text{ мг-экв/л}$$

где  $V$  — объем прибавленного раствора соляной кислоты нормальности  $N$ , мл;  
 $V_1$  — объем раствора едкого натра нормальности  $N_1$ , израсходованный на титрование избытка раствора соляной кислоты, мл;  
 $V_2$  — объем исследуемой воды, мл;  
 62 — количество нитрат-иона, отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl, мг.

## 5. ПОЛУМИКРОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА

Определение основано на восстановлении нитрат-иона до иона аммония и колориметрическом определении последнего реактивом Несслера [46].

Определение складывается из двух операций. Первая состоит в выделении аммиака, содержащегося в испытуемой воде и применяемых реактивах; вторая — в восстановлении нитрат-иона и колориметрическом определении образующегося иона аммония. Такой ход анализа позволяет избежать погрешности, связанной с внесением поправки в результаты анализа на содержание в воде иона аммония.

**Ход анализа.** В колбу 1 прибора (рис. 29) отмеривают 5 мл исследуемой воды, 1 мл 25% раствора NaOH и 2,5 мл дистиллированной воды. В пробирку-приемник 2 наливают 4 мл дистиллированной воды и 0,5 мл 0,1 н. раствора HCl. Пробирку-приемник помещают в стакан с водой 3, являющийся холодильником. Прибор соединяют с приемником, опуская его нижний конец 4 до дна пробирки. Раствор в колбе кипятят 2—3 мин.

При нагревании следят за тем, чтобы жидкость из приемника не перебросилась в колбу. Отключают приемник от прибора, присоединяют к нему другую пробирку с таким же количеством дистиллированной воды и 0,1 н. раствора HCl и снова кипятят раствор 1,5—2 мин. К дистиллату во второй пробирке прибавляют 3 капли реактива Несслера, если при этом не образуется желтой окраски, что будет свидетельствовать об отсутствии иона аммония, то после охлаждения раствора приступают ко второй операции — восстановлению нитрат-иона.

Для этого в чистую пробирку-приемник наливают 4 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 0,1 н. раствора HCl и соединяют ее с прибором. Затем вставляют в горло перегонной колбы воронку с длинным носиком и всыпают через нее 0,1—0,05 г сплава Декарда. Закрывают колбу пробкой и слабо нагревают на спиртовке до прекращения бурной реакции (на что обычно требуется 3—5 мин.), после чего раствор кипятят 4—5 мин. Дистиллата при этом должно быть получено примерно 1,5—2 мл.

Отключают приемник от прибора и присоединяют к нему новую пробирку с таким же количеством дистиллированной воды и 0,1 н. раствора HCl и снова кипятят раствор в колбе 2—3 мин. К каждому отгону в отдельности прибавляют по 3 капли реактива Несслера и сравнивают образовавшуюся окраску в цилиндрах Генера со стандартным раствором хлорида аммония.

В полевых условиях окраску испытуемого раствора сравнивают в компараторе со стандартной окрашенной шкалой на пленке. Во вторую пробирку компаратора вносят 4 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 0,1 н. раствора HCl и 3 капли реактива Несслера.

Если окраски растворов будут находиться в пределах стандартной шкалы (содержание  $\text{NH}_4^+$  менее 4,5 мг/л), то вычисляют содержание нитрат-иона  $X$  по формуле

$$X = [(a + a_1) - b] 3,44 \text{ мг/л}$$

где  $a$  и  $a_1$  — содержание иона аммония в пробирках с отогнанной жидкостью, мг/л;

$b$  — содержание иона аммония в холостой пробе, мг/л;

3,44 — переводный множитель с иона аммония на нитрат-ион.

Если в пробирке с отогнанной жидкостью содержание иона аммония больше чем 4,5 мг/л, разбавляют раствор дистиллированной водой или повторяют определение с предварительно разбавленной пробой воды.

Разбавление ведут в мерном цилиндре емкостью 100 мл, в который переносят растворы из пробирок; последние ополаскивают несколько раз водой, присоединяют эту воду к раствору в цилиндре и доливают воду до метки 25 мл, т. е. разбавляют раствор в 5 раз. Перемешивают раствор, отбирают из него 5 мл в пробирку,

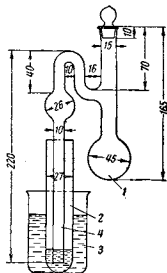


Рис. 29. Прибор для полумикроколориметрического определения  $\text{NO}_3^-$

прибавляют 3 капли реактива Несслера и сравнивают окраску со стандартной окрасочной шкалой на пленке.

Если при сравнении окраска раствора вновь окажется ярче крайнего эталона, раствор разбавляют еще в 4 раза. Для этого 5 мл раствора из пробирки присоединяют к оставшимся 20 мл в цилиндре, добавляют воды до 100 мл, перемешивают раствор, отбирают из него 5 мл, прибавляют 3 капли реактива Несслера и снова сравнивают окраску со стандартной шкалой.

Если и такого разбавления оказалось недостаточно, определение нитрат-иона повторяют, отбирая в колбу прибора 5 мл разбавленной в 100 раз испытуемой воды. Разбавление производят в мерной колбе емкостью 100 мл, куда при помощи точно градуированной пипетки вносят 1 мл испытуемой воды и доливают до черты дистиллированную воду, не содержащую иона аммония.

В тех случаях, когда производилось разбавление, применяют следующую формулу для вычисления содержания нитрат-иона  $X$

$$X = \left[ (a + a_1) - \frac{b}{A} \right] A 3,44 \text{ мг/л}$$

где  $A$  — число, показывающее, во сколько раз вода была разбавлена (остальные обозначения те же, что и в ранее приведенной формуле)

Для вычисления содержания нитрат-иона в мг-экв/л найденное содержание в мг/л умножают на коэффициент 0,016

**Примечания 1** Для получения удовлетворительных результатов определения необходимо, чтобы все реактивы не содержали ионов нитрата и аммония. Воздух помещения, в котором производится определение, должен быть свободен от аммиака

**2** Для очистки 25% раствора NaOH от ионов аммония и нитрата к 0,5 л его в стакане прибавляют 0,1 г сплава Дебарда и слабо нагревают до прекращения бурной реакции, затем кипятят в течение часа. Раствор после охлаждения отделяют от сплава Дебарда, сливая в склянку с притертой пробкой, предварительно тщательно промытую дистиллированной водой, не содержащей аммиака

**3** Дистиллированную воду, применяющуюся для разбавления испытуемой воды, проверяют на содержание иона аммония. Если дистиллированная вода его содержит то к 1 л ее прибавляют 1-2 мл 25% раствора NaOH не содержащего иона аммония, и кипятят в течение часа. Воду сохраняют в хорошо закупоренной склянке

**4** Сляную кислоту, применяющуюся для определения, готовят из дистиллированной воды, не содержащей иона аммония

**5** Сплав Дебарда всыпают в колбу через воронку с трубкой, доходящей до середины колбы. При отсутствии такой воронки к обыкновенной воронке присоединяют стеклянную трубку с помощью резиновой трубки

**6** Необходимо определить ион аммония в хлористой пробе со всеми применяющимися реактивами. Это определение, так же как и определение в испытуемой воде, складается из двух операций, описанных выше. Вначале отгонку иона аммония ведут без сплава Дебарда и в расчет не принимают. Найденное во второй операции количество  $\text{NH}_4^+$  при отгонке со сплавом Дебарда вычитают из количества  $\text{NH}_4^+$ , найденного в испытуемой воде.

## XXXIV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНА

Нитрит-ион определяют колориметрическим методом с реактивом Грисса. При действии нитритов на этот реактив, состоящий из равных объемов уксусноокислых растворов  $\alpha$ -нафтиламина и сульфаниловой кислоты, образуется азокраска красного цвета.

Для экспрессного и полевого определений применяют сухой реактив Грисса и стандартную окрашенную шкалу на пленке. Колориметрическое определение нитрит-иона возможно при его содержании 0,005—0,5 мг/л. При больших содержаниях нитрит-иона воду разбавляют.

1. ПОЛЕВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНА  
С СУХИМ РЕАКТИВОМ ГРИССА

**Ход анализа.** Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл и прибавляют таблетку реактива Грисса, а в случае отсутствия таблеток — маленькую

стеклянную лопаточку порошка реактива Грисса. Раствор взбалтывают до растворения реактива. Через 15 мин. помещают пробирку в гнездо компаратора, в другое гнездо ставят пробирку с испытуемой водой без реактива и сравнивают окраску раствора со стандартной

окрашенной шкалой на пленке, рассматривая окраску раствора в пробирке сверху. Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона, раствор колориметрируют, рассматривая пробирку сбоку. В этом случае полученный результат утраивают. Если и при рассмотрении сбоку окраска окажется ярче крайнего эталона, воду разбавляют и определение повторяют.

Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона, раствор колориметрируют, рассматривая пробирку сбоку. В этом случае полученный результат утраивают. Если и при рассмотрении сбоку окраска окажется ярче крайнего эталона, воду разбавляют и определение повторяют.

Примерное содержание нитрит-иона может быть определено с помощью табл. 36.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНА С РАСТВОРОМ РЕАКТИВА ГРИССА

**Ход анализа.** 50 мл исследуемой прозрачной воды отмеривают в цилиндр Генера, прибавляют 4 мл раствора  $\alpha$ -нафтиламина, 4 мл раствора сульфаниловой кислоты и доводят раствор дистиллированной водой до 100 мл. Одновременно в другой цилиндр Генера прибавляют 5 мл стандартного раствора нитрита, 4 мл раствора

ТАБЛИЦА 36

Окраска растворов реактивом Грисса и содержание нитрит-иона

| Цвет раствора при рассмотрении сверху | Содержание $\text{NO}_2^-$ , мг/л |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Весьма слабо-розовый                  | 0,005                             |
| Слабо-розовый . . .                   | 0,01                              |
| Светло-розовый . . .                  | 0,05                              |
| Розовый . . . . .                     | 0,1                               |
| Сильно-розовый . . .                  | 0,2                               |
| Красный . . . . .                     | 0,5                               |
| Ярко-красный . . . .                  | 1,0                               |

$\alpha$ -нафтиламина, 4 мл раствора сульфаниловой кислоты и доводят дистиллированной водой до объема 100 мл.

Растворы в цилиндрах перемешивают и оставляют на 20 мин., после чего уравнивают полученные окраски.

Содержание нитрит-иона  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} V_{0.01} \cdot 1000}{h_{\text{в}} V_1} \text{ мг/л}$$

$h_{\text{ст}}$  — высота столба стандартного раствора, мм;

$h_{\text{в}}$  — высота столба испытуемого раствора, мм;

$V$  — объем стандартного раствора, взятый для определения, мл;

0,01 — количество нитрит-иона в 1 мл стандартного раствора, мг;

$V_1$  — объем испытуемой воды, мл.

#### Реактивы

1. *Раствор сульфаниловой кислоты.* 0,5 г х. ч. сульфаниловой кислоты растворяют в 150 мл 12% раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

2. *Раствор  $\alpha$ -нафтиламина.* 0,25 г  $\alpha$ -нафтиламина кипятят 5 мин. с 20 мл дистиллированной воды (под тягой) и отфильтровывают через фильтр, хорошо промытый горячей дистиллированной водой, в колбу, содержащую 150 мл 12% раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

3. *Стандартный раствор нитрита.* 0,150 г х. ч.  $\text{NaNO}_2$  растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг  $\text{NO}_2^-$ . 10 мл раствора переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют дистиллированной водой до метки. 1 мл последнего раствора содержит 0,001 мг  $\text{NO}_2^-$ , он является стандартным. Приготавливают его в день выполнения анализа.

4. *Сухой реактив Грисса.* Тщательно смешивают растертые в ступке до порошкообразного состояния 89 г чиннокаменной или лимонной кислоты, 10 г сульфаниловой кислоты и 1 г  $\alpha$ -нафтиламина.

### XXXV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

Определение выполняется для характеристики общего содержания органических веществ в природных водах.

Степень окисления органических веществ обычными химическими окислителями весьма различна, и величина окисляемости не вполне пропорциональна общему содержанию органических веществ.

Наиболее распространенным методом определения окисляемости воды является перманганатный метод, основанный на окислении органических веществ перманганатом калия при нагревании. Эта так называемая «перманганатная» окисляемость составляет 40—50% от истинной окисляемости органических веществ, т. е. окисляемости до углекислого газа. Однако и этот условный метод можно применять при анализе вод, содержащих легко окисляемые вещества, для получения сравнительных данных.

Наиболее точно общее содержание органических веществ в воде определяется иодатным методом [30], так как в этих условиях все органические вещества окисляются до углекислого газа.

Так как в природных водах наряду с органическими веществами могут содержаться и неорганические восстановители, то для сужде-



ния о содержании органических веществ следует из количества перманганата калия, израсходованного на окисление органических и неорганических веществ, вычесть количество его, расходуемое на окисление неорганических восстановителей, содержание которых было определено в общем ходе анализа. Однако большинство неорганических восстановителей окисляется перманганатом калия на холоду и поэтому может быть оттитровано перед определением окисляемости воды.

### 1. ПЕРМАНГАНАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

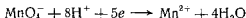
В зависимости от содержания в воде хлор-иона определение производят в кислой или щелочной среде: при содержании хлор-иона до 300 мг/л — в кислой среде, при 300—1000 мг/л — в щелочной среде, а при содержании более 1000 мг/л — в щелочной среде с иодометрическим окончанием определения [63].

Последний метод исключает мешающее действие хлоридов.

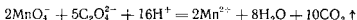
Для получения достоверных и сравнимых между собою результатов необходимо строго придерживаться условий определения.

#### Определение в кислой среде

Реакция окисления перманганатом калия в кислой среде происходит по схеме



Не вошедший в реакцию перманганат калия восстанавливают щавелевой кислотой



Избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия.

**Ход анализа.** В коническую колбу емкостью 250 мл опускают несколько стеклянных капилляров, отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавляют 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 3) и быстро титруют на холоду 0,01 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления слабо-розовой окраски. При этом окисляются лишь легко окисляющиеся минеральные вещества ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и т. д.).

Далее к раствору прибавляют из бюретки 10 мл 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , закрывают колбу часовым стеклом и кипятят раствор ровно 10 мин., считая с момента начала кипения. Затем снимают колбу с нагревательного прибора, вносят в нее 10 мл 0,01 н. раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и сразу титруют обесцветившийся горячий раствор 0,01 н. раствором  $\text{KMnO}_4$ , прибавляя последний по каплям до слабо-розовой окраски.

Результаты определения выражают в миллиграммах кислорода, израсходованного на окисление органических веществ, или в миллиграммах израсходованного перманганата калия.

Величину окисляемости рассчитывают по формуле

$$X = \frac{[V - (V_1 + V_2)] N \cdot 1000}{V_3}$$

где  $X$  — число миллиграммов кислорода, израсходованного на окисление органических веществ, содержащихся в 1 л исследуемой воды;

$V$  — объем перманганата калия, прибавленный к пробе воды, мл;

$V_1$  — объем перманганата калия, расходуемый на окисление органических веществ в дистиллированной воде, введенной в пробу исследуемой воды для разбавления, мл;

$V_2$  — объем перманганата калия, расходуемый на окисление 10 мл 0,01 н. раствора  $H_2C_2O_4$ , мл;

$V_3$  — объем исследуемой воды, мл;

$N$  — нормальность раствора перманганата калия;

8 — количество кислорода, отвечающее 1 мл 1 н. раствора  $KMnO_4$ , мг.

Примечания 1. При прозрачности воды, определенной по стандартному шрифту в 15 см и менее, дополнительно устанавливают окисляемость воды, профильтрованной через плотный бумажный фильтр.

2. Если при титровании жидкости после введения в исследуемую воду раствора щавелевой кислоты расход 0,01 н. раствора  $KMnO_4$  будет более 5 мл, определение следует повторить, предварительно разбавив исследуемую воду дистиллированной водой.

При разбавлении воды необходимые для определения окисляемости растворы вносят в коническую колбу в следующем порядке: 1) дистиллированная вода; 2) раствор  $H_2SO_4$  (1:3); 3) 0,01 н. раствор  $KMnO_4$ ; 4) исследуемая вода.

Так как дистиллированная вода может содержать некоторое количество окисляющихся веществ необходимо предварительно определить объем 0,01 н. раствора  $KMnO_4$ , идущий на их окисление.

Расход 0,01 н. раствора  $KMnO_4$ , идущего на окисление органических веществ, содержащихся в дистиллированной воде, определяют так, как описано выше.

3. Серную кислоту (1:3), применяющуюся для определения, окисляют на холоду раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски.

4. Нормальность раствора перманганата калия устанавливают непосредственно после определения окисляемости.

К 100 мл дистиллированной воды прибавляют 5 мл  $H_2SO_4$  (1:3), 1 мл 0,01 н. раствора  $H_2C_2O_4$ , нагревают до кипения и титруют 0,01 н. раствором  $KMnO_4$  до появления очень слабой розовой окраски. Затем добавляют еще 10 мл 0,01 н. раствора  $H_2C_2O_4$  и вновь титруют 0,01 н. раствором  $KMnO_4$  до появления бледно-розовой окраски.

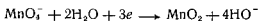
Нормальность раствора перманганата калия вычисляют по формуле

$$N = \frac{10N_1}{V}$$

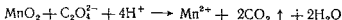
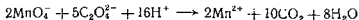
где  $V$  — объем раствора  $KMnO_4$ , израсходованный на титрование 10 мл раствора  $H_2C_2O_4$  нормальности  $N_1$ .

### Определение в щелочной среде

В щелочной среде перманганат калия взаимодействует с восстановителями по схеме



Избыток перманганата калия и выделившуюся двуокись марганца восстанавливают щавелевой кислотой в кислой среде



Избыток щавелевой кислоты в свою очередь оттитровывают перманганатом калия.

**Ход анализа.** В коническую колбу емкостью 250 мл опускают несколько стеклянных капилляров, отмеривают пипеткой 100 мл воды, прибавляют 0,5 мл конц. раствора NaOH или KOH и 10 мл 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Колбу закрывают часовым стеклом и кипятят раствор ровно 10 мин., считая с момента начала кипения, после чего охлаждают до 50—60° и прибавляют 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 3) и точно 10 мл 0,01 н. раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Раствор после обесцвечивания титруют 0,01 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин.

Величина окисляемости рассчитывается так же, как и при определении в кислой среде.

**Примечание** Едкий натр не должен содержать нитритов и органических веществ. Для очистки его прокалывают в серебряной чашке. Контроль чистоты препарата производят определением окисляемости в дистиллированной воде, перетянутой с перманганатом калия. Если окисляемость дистиллированной воды в кислой среде не превышает 0,2 мг  $\text{O}_2$  в 1 л, а в щелочной 0,3 мг  $\text{O}_2$  в 1 л, то щелочь можно считать пригодной для определения. В расчет определения окисляемости природной воды вносят соответствующую поправку.

#### Определение в щелочной среде с иодометрическим окончанием

**Ход анализа.** В коническую колбу емкостью 250—300 мл помещают несколько стеклянных капилляров, 100 мл исследуемой воды, 0,5 мл 33% раствора NaOH и 10 мл 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Колбу присоединяют к обратному холодильнику и ставят на сетку нагревательного прибора. Кипятят точно 10 мин., считая с момента начала кипения; окраска жидкости должна быть фиолетово-красной или сине-фиолетовой. Для охлаждения колбу помещают на 30 мин. в воду (последнюю дважды сменяют). По истечении указанного времени прибавляют в раствор 0,5 г KI, по стенке вливают 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 3), перемешивают раствор и титруют выделившийся иод 0,01 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии 1 мл 0,5% раствора крахмала, прибавляемого в конце титрования.

Нормальность тиосульфата натрия устанавливают по 0,02 н. раствору  $\text{KIO}_3$ , для чего в коническую колбу всыпают 0,5 г KI, растворяют в 10 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл раствора HCl (1 : 5), 10 мл 0,02 н. раствора  $\text{KIO}_3$  и 200 мл дистиллированной воды. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия.

Для вычисления окисляемости отдельно устанавливают объем раствора тиосульфата натрия (в мл), расходуемый на титрова-

ние иода, выделившегося от прибавления 10 мл 0,01 н. раствора  $KMnO_4$ . Для этого в колбу вносят 0,5 г  $KJ$ , 100 мл дистиллированной воды, 2 мл  $H_2SO_4$  (1:3), 10 мл 0,01 н. раствора  $KMnO_4$  и титруют выделившийся иод тиосульфатом натрия.

Величину окисляемости рассчитывают по формуле

$$X = (V - V_1) N \cdot 8 \cdot 10$$

где  $X$  — количество кислорода, необходимое для окисления органических веществ в 1 л исследуемой воды, мг;

$V$  — объем раствора тиосульфата натрия нормальности  $N$ , израсходованного на титрование иода, выделившегося от прибавления 10 мл 0,01 н. раствора  $KMnO_4$  к 100 мл дистиллированной воды, мл;

$V_1$  — объем раствора тиосульфата натрия нормальности  $N$ , израсходованный на титрование иода, выделившегося в 100 мл исследуемой воды, мл.

## 2. ИОДАТЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

Иодат калия в сернокислом растворе при определенной концентрации серной кислоты количественно окисляет органические вещества. При этом углерод органических соединений переходит в углекислый газ, азот превращается в сульфат аммония, сера — в серную кислоту, фосфор — в фосфорную кислоту.

Количество израсходованного на окисление иодата калия показывает общую окисляемость воды.

Ниже приводится определение окисляемости воды по Ю. Ю. Лурье и А. И. Рыбниковой [30].

**Ход анализа.** В круглодонную колбу емкостью 300 мл с длинным горлышком наливают от 1 до 10 мл 5% или 10% раствора  $KJO_3$  в зависимости от предполагаемой величины окисляемости воды. Прилив 25 мл конц.  $H_2SO_4$ , хорошо перемешивают осторожным покачиванием колбы ее содержимое. Затем вносят пипеткой 10 мл исследуемой воды и все опять осторожно перемешивают. Присоединив колбу к обратному холодильнику, постепенно нагревают ее на песчаной бане, пока не начнется выделение фиолетовых паров иода. После этого нагревание продолжают, не повышая сильно температуры, в течение 1—2 час., пока не прекратится выделение паров иода и содержимое колбы не станет прозрачным. Затем колбу отключают от холодильника и осторожно вливают в нее 75 мл дистиллированной воды. Раствор при этом должен стать желтым от растворенного иода. Для удаления последнего раствор кипятят без холодильника до исчезновения желтой окраски и запаха иода. После этого колбу охлаждают, содержимое ее количественно переносят в мерную колбу емкостью 200—500 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Если окисляемость исследуемой воды ниже 70 мг (в расчете на кислород), то разбавления не производят.

В коническую колбу, снабженную притертой пробкой, вносят 1 г кристаллического КJ, прибавляют 50 мл дистиллированной воды и аликвотную часть анализируемого раствора из мерной колбы. Закрыв колбу притертой пробкой, перемешивают и оставляют стоять на 10—15 мин. в темном месте. Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Таким же образом производят контрольное определение, заменив исследуемую воду равным объемом дистиллированной воды.

Окисляемость  $X$  и  $X_1$  выражается в миллиграммах иодата калия или в миллиграммах кислорода, требуемого для полного окисления всех восстановителей в исследуемой воде, и рассчитывается по следующим формулам:

$$X = \frac{(b - a) N 35,67 V_1 1000}{V V_2} \quad \text{мг KJO}_3 \text{ на 1 л}$$

$$X_1 = \frac{(b - a) N 6,667 V_1 1000}{V V_2} \quad \text{мг O}_2 \text{ на 1 л}$$

где  $b$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  
 $a$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование исследуемой воды, мл;  
 $N$  — нормальность применявшегося раствора тиосульфата натрия;  
 35,67 и 6,667 — количества иодата калия и кислорода, эквивалентные 1 мл 1 н. раствора тиосульфата натрия, мг;  
 $V$  — объем исследуемой воды, взятый для анализа, мл;  
 $V_1$  — емкость мерной колбы, в которой производилось разбавление, мл;  
 $V_2$  — объем аликвотной части, взятый для титрования, мл.

**Примечания 1** Процесс окисления органических соединений начинается при 17° поэтому температура бани должна быть не ниже 180—200°, но не выше 275° во избежание разложения иодата калия

2 Содержание серной кислоты в общей смеси должно быть 65—80 вес %.

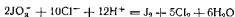
3 Наименьшая окисляемость, которую можно определить иодатным методом без предварительного концентрирования анализируемой жидкости, — 5 мг O<sub>2</sub> на 1 л. При окисляемости 5—20 мг O<sub>2</sub> на 1 л следует брать 12—15 мг KJO<sub>3</sub> (0,2—0,3 мл 5% раствора) и титровать 0,01 н. раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

4 При окисляемости 20—150 мг O<sub>2</sub> на 1 л надо брать на окисление 50—100 мг KJO<sub>3</sub> (1—2 мл 5% раствора) и титровать 0,05 н. раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5 При окисляемости выше 150 мг O<sub>2</sub> на 1 л прибавляют, в зависимости от содержания органических веществ, от 1 до 10 мл 10% раствора KJO<sub>3</sub> и титруют 0,1 н. раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ошибка определения в этих случаях ±1,5 %.

6 Для анализа вод, имеющих окисляемость меньше 5 мг O<sub>2</sub> на 1 л, большие объемы воды предварительно упаривают. При этом теряются все летучие органические вещества.

7 При определении окисляемости иодатным методом мешают хлориды, они реагируют с иодатом калия по уравнению



1 мг Cl<sup>-</sup> соответствует 1,207 мг KJO<sub>3</sub> или 0,255 мг O<sub>2</sub>.

Хлориды определяют в отдельной пробе анализируемой воды; найденное количество хлоридов в мг/л умножают на приведенные коэффициенты и вычитают из результата определения окисляемости.

## Реактивы

1 *Иодат калия* — 10% раствор В мерную колбу вносят 10 г  $KIO_3$ , 30 мл дистиллированной воды и 20 мл конц.  $H_2SO_4$ . По растворении объем доводят до 100 мл водой.

2 *Иодат калия* — 0,1 н. раствор. 3,567 г х. ч.  $KIO_3$  растворяют в воде, переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л, разбавляют до метки и хорошо перемешивают.

3 *Тиосульфат натрия* — 0,1 н. раствор. 25 г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. Титр этого раствора устанавливают по раствору иодата калия. В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают 10 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (5 мл конц.  $H_2SO_4$  смешивают с 95 мл дистиллированной воды) и прибавляют 1 г кристаллического KI. Затемвливают точно отмеренные 20 мл 0,1 н. раствора  $KIO_3$ , покрывают колбу часовым стеклом, дают постоять в темном месте 5 мин., разбавляют до 100 мл дистиллированной водой и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия сначала до светложелтой окраски, потом добавляют 1—2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до полного исчезновения синей окраски.

## XXXVI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Нафтеновые кислоты являются существенным гидрохимическим показателем признаком месторождений нефти.

Нафтеновые кислоты могут быть определены весовым, объемным и турбидиметрическим методами.

Для определения относительно больших количеств нафтеновых кислот применяют весовой или объемный метод. Весовой метод основан на извлечении из воды нафтеновых кислот петролейным эфиром, отделении их от неомыляемых нефтяных продуктов и взвешивании после отгонки эфира. Объемный метод заключается в нейтрализации нафтеновых кислот титрованной щелочью и определении избытка последней 0,1 н. раствором  $HCl$  в присутствии фенолфталеина. Этот метод применим для вод, содержащих большое количество нафтеновых кислот (не менее 10—20 мг/л).

Для определения малых количеств нафтеновых кислот разработан турбидиметрический метод, позволяющий определить  $2 \cdot 10^{-4}$  г нафтеновых кислот в исследуемом объеме воды [38, 52].

## I. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

500—1000 мл прозрачной испытуемой воды наливают в делительную воронку, прибавляют несколько капель 0,1% раствора метилового оранжевого, серной кислоты (1:10) до красной окраски раствора и экстрагируют выделившиеся нафтеновые кислоты 25 мл петролейного эфира. После отстаивания отделяют эфирный слой и переносят его в перегонную колбу. Экстракцию повторяют еще два раза, беря каждый раз по 25 мл петролейного эфира. Эфир из соединенных вытяжек отгоняют при 50—60°.

После отгонки эфира в колбу прибавляют 50 мл 1% спиртового раствора  $KOH$ , присоединяют колбу к обратному холодильнику и кипятят 15 мин. Охладив раствор, переносят его в маленькую дели-

тельную воронку и извлекают неомыляемые нефтепродукты тремя порциями петролейного эфира, по 10—25 мл каждая. Эфирные вытяжки соединяют, промывают двумя порциями спирта по 10 мл, присоединяя промывные растворы к основному спиртовому раствору. Спиртовой раствор помешают в фарфоровую чашку, добавляют к нему 20—25 мл дистиллированной воды и отгоняют спирт на водяной бане. Водный раствор калиевых солей нефтяных кислот переносят в маленькую делительную воронку; ополоснув чашку несколькими порциями насыщенного раствора хлорида натрия, подкисляют раствор серной кислотой (1 : 10) в присутствии метилового оранжевого и выделившиеся нефтяные кислоты экстрагируют петролейным эфиром тремя порциями по 25 мл.

Соединенные эфирные вытяжки промывают три раза насыщенным раствором хлорида натрия, переносят в коническую колбочку и всыпают 5—10 г безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Через несколько часов или на другой день эфирный раствор фильтруют в высушенную и взвешенную колбочку. Остаток сульфата натрия промывают несколькими порциями сухого петролейного эфира и присоединяют к основному раствору, пропуская через тот же фильтр. Затем отгоняют эфир при 50—60° и колбочку с остатком взвешивают. Увеличение веса колбочки соответствует содержанию нефтяных кислот во взятом объеме воды.

## 2. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ

В делительную воронку емкостью 250 мл отмеривают 100 мл воды, прибавляют хлорид натрия до насыщения, несколько капель 0,1% метилового оранжевого и серной кислоты (1 : 10) до красной окраски жидкости. Затем прибавляют 20 мл петролейного эфира и энергично встряхивают раствор в делительной воронке. Отделяют слой петролейного эфира с нефтяными кислотами и вновь повторяют два раза экстракцию петролейным эфиром. Эфирные вытяжки соединяют, переносят в другую делительную воронку и промывают их насыщенным раствором хлорида натрия до нейтральной реакции промывной жидкости.

К промытой эфирной вытяжке прибавляют 10 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$  и 15 мл спирта. Энергично взбалтывают раствор в воронке 2—3 мин., отделяют щелочно-спиртовой раствор соли нефтяных кислот от эфирной вытяжки, промывают последнюю 2—3 раза дистиллированной водой и затем титруют раствор вместе с промывными водами 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  в присутствии фенолфталеина.

Результат объемного определения выражают в миллиграмм-эквивалентах нефтяных кислот.

Содержание нефтяных кислот  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(VN - V_1N_1) 1000}{V_2} \text{ мг-экв/л}$$

где  $V$  — объем прибавленного раствора едкого натра нормальности  $N$ , мл;  
 $V_1$  — объем раствора  $\text{HCl}$  нормальности  $N_1$ , израсходованный на определение избытка едкого натра, мл;  
 $V_2$  — объем исследуемой воды, мл.

### 3. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

**Ход анализа.** 500—1000 мл прозрачной испытуемой воды<sup>1</sup> помещают в делительную воронку, подкисляют раствором серной кислоты (1 : 10) в присутствии метилового оранжевого, прибавляют 25—30 мл петролейного эфира, предварительно обработанного раствором щелочи,<sup>2</sup> и встряхивают раствор 2—3 мин. Дают хорошо разделиться слоям эфира и водного раствора, отделяют водный раствор от петролейного эфира, переносят последний в делительную воронку емкостью 100 мл и вновь повторяют экстракцию петролейным эфиром. К эфирным вытяжкам прибавляют 10 мл 0,5% раствора  $\text{NaOH}$ , встряхивают их 2—3 мин., дают разделиться слоям эфира и водного раствора и отделяют последний в стаканчик емкостью 25 мл.<sup>3</sup> Затем фильтруют раствор через фильтр (белая лента), предварительно обработанный щелочью,<sup>4</sup> в пробирку диаметром 12 мм и емкостью 15 мл.

Фильтрат должен быть совершенно прозрачным; в противном случае его вновь переносят в стаканчик и повторяют фильтрование. К прозрачному фильтрату прибавляют 10 капель  $\text{HCl}$  (1 : 1) и через 15 мин. сравнивают образовавшуюся муть с одновременно приготовленной шкалой стандартных растворов нафтеновых кислот.

#### Приготовление шкалы стандартных растворов<sup>5</sup>

0,5 г нафтеновых кислот отвешивают на аналитических весах в тарированную мерную колбу емкостью 100 мл с притертой пробкой, прибавляют 25 мл воды, несколько капель 1% раствора фенолфталеина и нейтрализуют 0,5% раствором  $\text{NaOH}$  порциями по 0,5 мл; после добавления каждой порции раствор избалтывают. Щелочь прибавляют до устойчивой розовой окраски раствора, после чего доводят раствор до метки дистиллированной водой 2 мл полученного раствора переносят в колбу емкостью 100 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки В 1 мл этого раствора, являющегося стандартным, содержится 0,1 мг нафтеновых кислот.

Для приготовления шкалы отмеривают 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора в 4 пробирки диаметром 12 мм и емкостью 15 мл и доводят объем до 10 мл

<sup>1</sup> Мутную воду фильтруют. Фильтр на воронке предварительно смачивают 0,5% раствором  $\text{NaOH}$  и затем тщательно промывают дистиллированной водой.

<sup>2</sup> В делительную воронку емкостью 100 мл помещают 50 мл петролейного эфира и 10 мл 0,5% раствора  $\text{NaOH}$ , энергично встряхивают 5 мин., дают разделиться слоям и, отделяя щелочной раствор от эфира, промывают последний 2—3 раза 10—15 мл дистиллированной воды.

<sup>3</sup> Отработанный петролейный эфир вновь используют для определения нафтеновых кислот. Для этого его обрабатывают 0,5% раствором  $\text{NaOH}$  и затем промывают дистиллированной водой.

<sup>4</sup> Фильтр на воронке смачивают 5 мл 0,5% раствора  $\text{NaOH}$  и промывают дистиллированной водой.

<sup>5</sup> Для приготовления шкалы стандартных растворов берут нафтеновые кислоты со средним молекулярным весом 180—200.



дистиллированной водой. В каждую пробирку прибавляют по 5 капель HCl (1:1) и раствор перемешивают.

**Примечание.** При определении нафтеновых кислот в водах, содержащих сероводород, испытуемую воду подкисляют серной кислотой (1:10) в присутствии метилового оранжевого и продувают через нее воздух с помощью резиновой груши в течение 5 мин., после чего прибавляют к раствору 1 мл свежереприготовленного 1% раствора крахмала и 0.1 н раствор  $J_2$  до появления синей окраски. Раствор обесцвечивают добавкой небольшого количества кристаллического сульфита натрия, приливают 20–25 мл 10% раствора NaOH и хорошо размешивают. После отстаивания осадка раствор отфильтровывают через фильтр, промытый 0.5% раствором NaOH и затем дистиллированной водой. Фильтрат подкисляют серной кислотой (1:10) и поступают как описано выше.

### Выделение нафтеновых кислот в чистом виде<sup>1</sup>

5–10 г сырых нафтеновых кислот или мылонафта помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, и добавляют 50 мл 1% спиртового раствора KOH. Затем содержимое колбы кипятят 40–60 мин., следя за равномерным кипением жидкости, после чего разбавляют его 50 мл дистиллированной воды и переносят в делительную воронку, в которой взбалтывают 3 раза с петролейным эфиром (по 50 мл) для полного извлечения неомыляемых веществ (масел). Отгоняют спирт из спирто-щелочного раствора, остаток (нафтеновые мыла) разбавляют водой и прибавляют серную или соляную кислоту до кислой реакции по метилому оранжевому. При этом выделяются свободные нафтеновые кислоты в виде эмульсии.

Выделившиеся нафтеновые кислоты из водного раствора петролейным эфиром (3 раза по 50 мл). После короткого отстаивания прозрачный эфирный раствор кислот отделяют от водного раствора и промывают насыщенным раствором хлорида натрия до тех пор, пока промывная вода не даст отрицательной реакции на минеральную кислоту, а затем промывают 1 раз 15–20 мл дистиллированной воды. Эфирный раствор обезвоживают над безводным сульфатом натрия, отгоняют эфир и высушивают нафтеновые кислоты в течение 45 мин. при 120°.

## XXXVII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Количественное определение борной кислоты выполняют колориметрическим и объемным методами.

Колориметрический метод с кармином применяют для определения малых количеств борной кислоты. Метод выполняем в полевых условиях и позволяет быстро определить в колориметрируемом объеме  $5 \cdot 10^{-6}$  г  $HBO_2$ .

Объемный метод применяют для определения борной кислоты при ее содержаниях от 10 и более мг/л.

Объемный метод с предварительной отгонкой бора применяют в случаях, связанных с необходимостью отделения борной кислоты от мешающих примесей.

<sup>1</sup> Для выделения чистых нафтеновых кислот берут сырые нафтеновые кислоты или мыла нафтеновых кислот, выделенные из керосинового дистиллята нефти.

## 1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Определение основано на взаимодействии борной кислоты с кармином, растворенным в концентрированной серной кислоте. При этом красный цвет кармина приобретает фиолетово-синий оттенок. Изменение окраски реагента в присутствии бора объясняется образованием сложных внутрикмоплексных эфиров борной кислоты.

**Ход анализа.** К 5 мл испытуемой воды прибавляют 2—3 капли 0,1 н. раствора NaOH и, если вода содержит менее 5 г Cl<sup>-</sup> в 1 л, — 1 мл 10% раствора NaCl. Раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха. Сухой остаток не должен быть больше 1 г, в противном случае берут для определения меньший объем воды.

К остывшему сухому остатку прибавляют 15 мл 0,005% раствора кармина в серной кислоте и стеклянной палочкой помешивают реактив в чашке, пока не прекратится выделение хлористого водорода и весь осадок не растворится.

После растворения осадка переливают раствор в пробирку и на другой день сравнивают окраску испытуемого раствора со шкалой стандартных растворов.

Содержание бора  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \text{ мг HBO}_2 \text{ в 1 л}$$

где  $a$  — содержание HBO<sub>2</sub> в стандартном растворе, совпавшем по окраске с испытуемым раствором, мг;

$V$  — объем испытуемой воды, мл.

### Приготовление раствора кармина

0,05 г кармина вносят в колбу емкостью 1 л, заливают 500—700 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и оставляют до полного растворения, после чего разбавляют раствором серной кислотой до метки. Серная кислота должна быть бесцветна.

### Приготовление шкалы стандартных растворов

1,411 г H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, перекристаллизованной из воды и высушенной над серной кислотой растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 л. 1 мл этого раствора соответствует 1 мг HBO<sub>2</sub>. При разбавлении в 10 раз получают стандартный раствор, 1 мл которого соответствует 0,1 мг HBO<sub>2</sub>.

В 10 фарфоровых чашек емкостью 25 мл отмеривают 3, 2,4, 1, 0,8, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 и 0,1 мл стандартного раствора, прибавляют по 3—4 капли 0,1 н. раствора NaOH и выпаривают досуха.

К сухим остаткам добавляют по 15 мл сернокислого раствора кармина и при помешивании через 5 мин переносят в ряд сухих пробирок.

Дополнительно еще в одну пробирку отмеривают 15 мл сернокислого раствора кармина для холостой пробы.

Полученная шкала стандартных растворов отвечает содержанию в определенном объеме 0,3, 0,01 мг HBO<sub>2</sub>. Шкала в пробирках с пришлифованными пробками сохраняется в течение месяца. В полевых условиях пользуются окрашенной шкалой на пленке.

При пробе с 5 мл испытуемой воды минимальное количество HBO<sub>2</sub> определяемое в 1 л воды соответствует 1 мг HBO<sub>2</sub>. Чтобы увеличить чувствительность определения берут объем испытуемой воды больше 5 мл с таким расчетом, чтобы сухой остаток не превышал 1 г.

**Примечание** Если вода окрашена или содержит сероводород, то к отмеренному объему воды в фарфоровой чашке прибавляют 0,5 мл 0,1 н раствора NaOH, 5—10 капель 3% раствора  $H_2O_2$  и затем воду выпаривают досуха.

## 2. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Определение основано на способности борной кислоты образовывать с маннитом или инвертным сахаром относительно сильную комплексную кислоту, которая может быть количественно оттитрована щелочью в присутствии фенолового красного в качестве индикатора.

Количественное титрование борной кислоты начинают при pH раствора, равном 7,6, что устанавливают сравнением окраски испытуемого раствора с окраской стандартного буферного раствора, и после прибавления инвертного сахара вновь титруют раствор щелочью до pH = 7,6.

**Ход анализа.** В коническую колбу отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавляют 2—3 капли 0,1% метилового оранжевого и нейтрализуют 0,1 н. раствором HCl до розовой окраски. Раствор кипятят с обратным холодильником в течение 10 мин, для удаления углекислого газа, затем охлаждают в холодной воде, соединив верхний конец холодильника с колонкой, содержащей натронную известь. После этого нейтрализуют избыток соляной кислоты 0,05 н. раствором  $Ba(OH)_2$  или 0,05 н. раствором NaOH, не содержащим карбоната (по метиловому оранжевому). Далее к раствору прибавляют 8 капель 0,4% раствора фенолового красного и нейтрализуют его 0,05 н. раствором  $Ba(OH)_2$  или 0,05 н. раствором NaOH до окраски, соответствующей окраске буферного раствора,<sup>1</sup> после чего прибавляют 5 мл раствора инвертного сахара (стр. 285) или 0,5 г маннита. Если розовая окраска раствора исчезнет, продолжают титрование до появления ее вновь и снова прибавляют 5 мл инвертного сахара или 0,5 г маннита. Титрование продолжают до тех пор, пока после новой порции инвертного сахара розовая окраска раствора не перестанет изменяться.

Для вычисления содержания  $HBO_2$  во взятом для определения объеме воды число миллилитров 0,05 н. раствора  $Ba(OH)_2$  или NaOH, израсходованное на титрование после прибавления инвертного сахара или маннита, умножают на титр едкого барита или едкого натра, установленный по борной кислоте в тех же условиях. Для этого отмеренный объем стандартного раствора борной кислоты доводят дистиллированной водой до 100 мл, переносят в коническую колбу и далее поступают точно так же, как описано для определения борной кислоты.

<sup>1</sup> Приготовление буферного раствора — см «Клориметрический метод определения pH» (стр. 897) 100 мл этого раствора переносят в коническую колбу емкостью 250 мл и прибавляют 8 капель 0,4% раствора фенолового красного. Этот раствор сохраняется в колбе, закрытой резиновой пробкой, снабженной трубкой с натронной известью. Раствор фенолового красного готовят в 20% спирте.

Взятое число миллиграммов  $\text{HBO}_2$  делят на число миллилитров 0,05 н. раствора  $\text{NaOH}$  или  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , израсходованных на определение, и получают таким образом практическую величину  $\text{HBO}_2$ , отвечающую 1 мл 0,05 н. раствора  $\text{NaOH}$  или  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

### 3. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ОТГОНКОЙ БОРА

При перегонке сухого остатка исследуемой воды, содержащей борную кислоту, с метиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты отгоняется борнометиловый эфир, который омыляется едким натром. Выделившийся метиловый спирт удаляется при нагревании, а оставшийся борат натрия и избыток едкого натра нейтрализуются соляной кислотой. Выделяющаяся при этом борная кислота определяется титрованием 0,05 н. раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии фенолового красного и маннита. Отгонка борнометилового эфира производится в приборе, приведенном на стр. 278.

Прибор состоит из круглодонной колбы емкостью 200 мл, установленной на песчаной бане и снабженной капельной воронкой с отводной трубкой, соединенной с холодильником, нижний конец которого проходит через отверстие в пробке колбы, служащей приемником. Второе отверстие в пробке приемника соединяется с отводной трубкой.

**Ход анализа.** Отмеренный объем воды слабо подщелачивают 2% раствором  $\text{NaOH}$  и выпаривают почти досуха в платиновой чашке. Содержимое чашки переносят в колбу и выпаривают на хлоркальциевой бане досуха. Далее колбу соединяют с холодильником и прибавляют из капельной воронки 10 мл метилового спирта и затем осторожно, по каплям, 1 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Закрыв кран капельной воронки и пустив в ход холодильник, нагревают колбу на песчаной бане и отгоняют борнометиловый эфир до появления белых паров серного ангидрида; дав остыть прибору, прибавляют через капельную воронку еще 10 мл метилового спирта и повторяют перегонку еще раз. Во время перегонки взбалтывают время от времени содержимое колбы, не разъединяя прибора.

После окончания перегонки разъединяют прибор, нейтрализуют дистиллат в присутствии фенолового красного 5 н. раствором  $\text{NaOH}$  и прибавляют еще 1 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Жидкость из колбы выливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Осадок растворяют в воде, переносят в коническую колбу и нейтрализуют в присутствии метилового оранжевого 1 н. раствором  $\text{HCl}$ . Далее раствор, объем которого не должен превышать 70 мл, кипятят с обратным холодильником 10 мин. для удаления углекислого газа и определяют содержание борной кислоты, как указано на стр. 1022.

## XXXVIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА

Содержание мышьяка в природных водах колеблется в пределах  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  г/л. В природных водах некоторых месторождений содержание мышьяка доходит до нескольких миллиграммов в 1 л.

Определяют мышьяк колориметрическим методом [19, 51]. При действии мышьяковистого водорода на бумажку, пропитанную сулемой, получают окраску, которую сравнивают с окраской шкалы стандартных растворов. Чувствительность метода позволяет определить в объеме 50 мл 0,001 мг  $\text{HAsO}_4^{2-}$ .

Определение выполняют в приборе (рис. 30),<sup>1</sup> состоящем из колбы 1 емкостью 100 мл, делительной воронки 2, трубки 3, заполненной мелкими кусочками фильтровальной бумаги, пропитанной 5% раствором ацетата свинца, и трубки 4 с внутренним диаметром верхнего конца 5 мм.

Вначале для испытания чистоты применяющихся реактивов выполняют холостой опыт. Для этого в колбу прибора помещают 8–10 г х. ч. гранулированного цинка, вливают 1 мл 1% раствора  $\text{CuSO}_4$  и закрывают прибор пробкой, через которую проходят воронка 2 и трубка 3. На трубку 4 плотно закрепляют резиновым кольцом бумажку, пропитанную сулемой. Через воронку 2 вливают в колбу прибора 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 2). Спустя 30 мин. после начала опыта, убедившись в чистоте реактивов (отсутствии окраски на бумаге), приступают к определению мышьяка в воде.

В зависимости от предполагаемого содержания мышьяка берут для анализа 50 мл или больший объем воды, в последнем случае предварительно концентрируя ее выпариванием до объема 50 мл, добавив на каждые 100 мл воды 3 мл 1% раствора  $\text{KOCr}$ .

В колбу прибора через воронку 2 вливают 1 мл 1% раствора  $\text{CuSO}_4$ , 50 мл воды и 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4). Закрывают кран воронки 2 и спустя 30 мин. считают определение законченным. Окрашенное пятно сравнивают со шкалой, полученной тем же путем со стандартным раствором мышьяка.

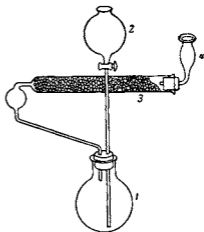


Рис. 30. Прибор для определения мышьяка

<sup>1</sup> Несколько иная конструкция прибора приведена в разделе «Мышьяк».

### Приготовление шкалы стандартных растворов

Для получения шкалы отмеривают в колбу прибора микробюреткой от 0,1 до 1 мл стандартного раствора мышьяка с интервалом в 0,1 мл. К каждому раствору прибавляют по 50 мл дистиллированной воды и выполняют определение как описано выше.

В случае необходимости стандартный раствор разбавляют в несколько раз.

Стандартная шкала довольно быстро выцветает; для того чтобы ее каждый раз не делать заново, готовят рисованную шкалу, т. е. на бумаге воспроизводят краской цвет пятен шкалы, полученной экспериментально.

### Реактивы

1. *Бумага, пропитанная раствором сулемы.* Кусочки плотной фильтровальной бумаги погружают на полчаса в теплый насыщенный раствор хлорида ртути и сушат в сушильном шкафу при 20–30°. Сохраняют в банке с притертой пробкой.

2. *Стандартный раствор мышьяка.* 141,4 мг  $As_2O_3$  растворяют в фарфоровой чашке в возможно малом количестве 5 н раствора  $NaOH$ . Затем перешют раствор в колбу емкостью 1 л, прибавляют каплю фенолфталеина и разбавленной серной кислоты до исчезновения окраски от фенолфталеина и доводят объем до метки дистиллированной водой. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой в 10 раз, он является стандартным и содержит в 1 мл 0,02 мг  $HAAsO_3^-$ .

Разбавленный раствор употребляют каждый раз свежеприготовленным.

## XXXIX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ

Весьма небольшое количество фосфатов, не превышающее десятых долей миллиграмма в 1 л.

Для определения фосфатов применяют колориметрический метод [16, 51]. Принцип его основан на образовании комплексной фосфорномолибденовой кислоты  $H_4P(Mo_7O_{21})_2$ , которая в сильноокислом растворе восстанавливается хлористым оловом до голубого фосфорномолибденового комплекса, отчего раствор окрашивается в интенсивно голубой цвет.

Так же ведет себя и комплексная мышьяковомолибденовая кислота. Сама молибденовая кислота, а также и кремнемолибденовая кислота восстанавливаются до продуктов, окрашенных в синий цвет. Однако в сильноокислой среде это восстановление протекает значительно труднее, чем восстановление фосфорно- и мышьяково-молибденовых кислот.

Метод позволяет определить без разбавления и концентрирования  $2 \cdot 10^{-3}$  —  $3 \cdot 10^{-1}$  мг  $HPO_4^-$  в 1 л воды.

**Ход анализа.** В один из цилиндров Генера наливают 50 мл исследуемой воды, в другой (в зависимости от количества фосфатов в ней) 1–3 мл стандартного раствора и доводят объемы до 90 мл дистиллированной водой. В оба цилиндра прибавляют по 2 мл сернокислого раствора  $(NH_4)_2MoO_4$  и дистиллированную воду до 100 мл, тщательно перемешивают, прибавляют по 2 капли раствора  $SnCl_2$  и снова тщательно перемешивают. По истечении 10 мин уравнивают окраски растворов, наблюдая их на белом фоне.

Содержание фосфатов  $X$  рассчитывают по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} \cdot 0,001 V \cdot 100,0}{h_x \cdot V_1} \text{ мг/л}$$

где  $h_{\text{ст}}$  — высота столба стандартного раствора, мм;

$h_x$  — высота столба испытуемого раствора, мм;

0,001 — содержание  $\text{HPO}_4^{2-}$  в 1 мл стандартного раствора, мг;

$V$  — объем стандартного раствора, взятый для определения, мл;

$V_1$  — объем исследуемой воды, мл.

#### Реактивы

1. *Раствор молибдата аммония в серной кислоте.* 25 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  при нагревании (до  $60^\circ$ ) растворяют в 200 мл воды и фильтруют. В другом стакане разбавляют 280 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  свободной от мышьяковой и фосфорной кислот, до 800 мл дистиллированной водой. По охлаждению сливают оба раствора вместе в колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки дистиллированной водой.

2. *Раствор хлористого олова.* 2 г Sn растворяют при нагревании на водяной бане в 30–40 мл конц. HCl. Для ускорения растворения прибавляют 2–4 капли 4% раствора  $\text{CuSO}_4$ . Раствор выпаривают досуха и растворяют хлористое олово в 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1/5). Полученный раствор сохраняется в склянке с притертой пробкой без изменения в течение 1 месяца. Для колориметрирования берут 1 мл этого раствора и прибавляют к нему 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1/5) и до 20 мл дистиллированной воды. Такой раствор сохраняется несколько дней. Испортившийся раствор мутнеет или желтеет.

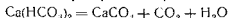
3. *Стандартный раствор фосфата.* 0,1417 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  растворяют в дистиллированной воде до объема до 1 л. Затем 10 мл раствора разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Такой раствор содержит в 1 мл 0,001 мг  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Примечание. Необходимо проверить реактивы на содержание фосфорной кислоты, для чего следует провести холостой опыт с дистиллированной водой.

### XL. КОНТРОЛЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Как указывалось выше, в правильно выполненном анализе воды сумма найденных эквивалентов катионов должна равняться сумме найденных эквивалентов анионов.

Если щелочные металлы экспериментально не определялись, то критерием правильности выполненного анализа может служить сравнение суммы минеральных составных частей воды, найденных анализом (вместе с вычисленным количеством  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ), с сухим остатком, определенным выпариванием воды с содой при  $180^\circ$ . При подсчете суммы минеральных веществ необходимо учитывать только половину найденного количества гидрокарбоната, так как при определении сухого остатка гидрокарбонат переходит в карбонат



В правильно выполненном анализе расхождение между суммой минеральных веществ и сухим остатком не должно превышать:

| При сухом остатке, | %  |
|--------------------|----|
| г/л                |    |
| до 0,1 . . . . .   | 10 |
| 0,1—0,5 . . . . .  | 5  |
| 0,5—1 . . . . .    | 3  |
| 1—10 . . . . .     | 2  |
| более 10 . . . . . | 1  |

Пример контроля анализа гидрокарбонатно-кальциевой воды

|   | мг/л  | мг-экв/л |
|---|-------|----------|
| K <sup>+</sup> . . . . .                  | 0,8   | 0,02     |
| Na <sup>+</sup> . . . . .                 | 22,7  | 0,98     |
| Mg <sup>2+</sup> . . . . .                | 31,6  | 2,60     |
| Ca <sup>2+</sup> . . . . .                | 148,0 | 7,40     |
| <hr/>                                     |       |          |
| Сумма . . . . .                           | 203,1 | 11,00    |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . . . . .   | 44,0  | 0,92     |
| Cl <sup>-</sup> . . . . .                 | 3,0   | 0,08     |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . . . . .   | 610,0 | 10,00    |
| <hr/>                                     |       |          |
| Сумма . . . . .                           | 657,0 | 11,00    |
| H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . . | 22,0  |          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .  | 0,8   |          |
| Сухой остаток . . . . .                   | 583,0 |          |

Сумма минеральных веществ (без половины гидрокарбоната) — 578 мг/л. Расхождение между суммой минеральных веществ и сухим остатком — около 1%.

Пример контроля анализа купоросной воды

|   | мг/л         | мг-экв/л |
|---|--------------|----------|
| H <sup>+</sup> . . . . .                  | 4,7          | 4,70     |
| K <sup>+</sup> . . . . .                  | 13,8         | 0,35     |
| Na <sup>+</sup> . . . . .                 | 66,8         | 2,90     |
| Mg <sup>2+</sup> . . . . .                | 228,7        | 18,81    |
| Ca <sup>2+</sup> . . . . .                | 396,3        | 19,78    |
| Ni <sup>2+</sup> . . . . .                | 2,4          | 0,08     |
| Mn <sup>2+</sup> . . . . .                | 132,1        | 4,87     |
| Fe <sup>2+</sup> . . . . .                | 1027,0       | 36,80    |
| Fe <sup>3+</sup> . . . . .                | 29,2         | 1,57     |
| Al <sup>3+</sup> . . . . .                | Не обнаружен | —        |
| <hr/>                                     |              |          |
| Сумма . . . . .                           | 1901,0       | 89,86    |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . . . . .   | 4312,0       | 89,76    |
| Cl <sup>-</sup> . . . . .                 | 1,4          | 0,04     |
| <hr/>                                     |              |          |
| Сумма . . . . .                           | 4313,4       | 89,80    |
| H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . . | 25,8         |          |
| Сульфатный сухой остаток . . . . .        | 6904,0       |          |

Общее содержание катионов вычисляют простым сложением, вычитая содержание водорода; в приведенном примере оно равно 1896 мг/л.



Для вычисления общего содержания анионов необходимо произвести следующий расчет. Закисное железо в сульфатном сухом остатке находится в окисной форме и вследствие этого с ним будет связано  $36,8 \cdot 1,5 = 55,2$  мг-экв  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Натрий в сульфатном сухом остатке, высушенном при  $360-380^\circ$ , будет находиться в виде бисульфата натрия ( $\text{NaHSO}_4$ ), поэтому число эквивалентов  $\text{SO}_4^{2-}$ , связанное с натрием, при расчете удваивается. Кроме того, учитывая, что свободная серная кислота улетучивается при получении сульфатного сухого остатка, находим:

$$89,80 - 36,80 + 55,20 - 4,70 + 2,90 = 106,4 \text{ мг-экв } \text{SO}_4^{2-},$$

связанных с катионами сульфатного сухого остатка.

$$106,4 \text{ мг-экв } \text{SO}_4^{2-} \text{ отвечают по весу } 106,4 \cdot 48 \text{ мг} = 5107 \text{ мг } \text{SO}_4^{2-};$$

тогда вычисленный сульфатный сухой остаток будет равен:

$$1896 \text{ мг катионов} + 5107 \text{ мг анионов} + 20 \text{ мг } \text{SiO}_2 = 7023 \text{ мг}$$

Экспериментально найденный сульфатный сухой остаток равен 6904 мг. Расхождение между вычисленным сухим остатком и экспериментально найденным равно 1,7%.

## АНАЛИЗ РАССОЛОВ

Рассолами или рапами называют природную воду с содержанием солей от 50 г/л и выше.

По составу растворенных солей рассолы могут быть самых разнообразных типов. Все типы их, охватывает химическая классификация М. Г. Валяшко [11], по которой соляные воды и рассолы делятся на три типа: карбонатный, сульфатный и хлоридный. Каждый из этих типов характеризуется определенными равновесными системами, коэффициентами метаморфизации и определенным, присутствующим ему составом гипотетических солей.

В рассоле карбонатного типа могут быть лишь следы кальция и магния и высокое содержание карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

В рассолах сульфатного типа содержание кальция больше, чем в рассолах карбонатного типа, но относительно невелико.

В рассолах хлоридного типа нельзя ждать большого количества карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

В табл. 37 приведен солевой состав рассолов и прочие характеристики классификации.

### 1. ОТБОР ПРОБЫ РАССОЛА

Пробу рассола отбирают, соблюдая все предосторожности и правила взятия пробы для анализа воды (стр. 874).

Рассол следует отбирать прозрачным. Если он содержит кристаллы солей во взвешенном состоянии или муть, то их следует отделить, профильтровав рассол на месте взятия пробы через сухой фильтр. Эта операция дает уверенность в том, что соли, выделившиеся при хранении пробы рассола, связаны только с жидкой фазой.

Этикетка для пробы рассола оформляется так же, как для проб воды (стр. 875). Помимо этого отмечается степень прозрачности пробы при отборе, а также произведено ли ее фильтрование.

### 2. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ К АНАЛИЗУ РАССОЛОВ

При анализе рассолов большое значение имеют:

- 1) выбор количества рассола для отдельных определений;
- 2) точное его отмеривание.

ТАБЛИЦА 37

Солевой состав рассолов минеральных озер (по М. Г. Валишко)

| Типы озер           | Типотермический состав солей рассола озера                 | Основная система равновесия солей                           | Характерный коэффициент металлогенизации                                       | 46 наиболее распространенных солей рассолов озер                       |
|---------------------|--|---|--|--|
| Карбонатный         | $\text{NaHCO}_3$   | $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 -$                    | $K_1 = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ | $\text{NaCl}$  |
|                     | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                                   | $-\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 -$                |  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$   |
|                     | $\text{NaCl}$  | $-\text{H}_2\text{O}$                                       | $K_2'' = \infty$   | $\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                             |
|                     | $\text{Na}_2\text{SO}_4$                                   |   |  | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$                    |
|                     | $\text{CaCO}_3$<br>$\text{MgCO}_3$                         |   |  | Лед  |
| Сульфатно-натриевый | $\text{Na}_2\text{SO}_4$                                   |   | $K_2' = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{MgSO}_4}$                          | $\text{Na}_2\text{SO}_4$   |
|                     | $\text{MgSO}_4$  |   |  | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$                    |
|                     | $\text{CaSO}_4$  | $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons$           | $K_1'' = 0$  | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
|                     | $\text{NaCl}$  | $\rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ | $K_2'' = \infty$   | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                              |
|                     | $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$<br>$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ |   |  | $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                              |
| Сульфатно-магниевый | $\text{MgSO}_4$  |   | $K_2'' = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$                                  | $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$             |
|                     | $\text{CaSO}_4$  |   | $K_3'' = 0$  | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                              |
|                     | $\text{MgCl}_2$  |   | $K_3'' = \infty$   |  |
|                     | $\text{NaCl}$  |   |  |  |
|                     | $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$<br>$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ |   |  |  |
| Хлоридный           | $\text{NaCl}$  | $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 -$                             | $K_3 = \frac{\text{MgCl}_2}{\text{CaCl}_2}$                                    | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                              |
|                     | $\text{MgCl}_2$  | $-\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$          | $K_2'' = 0$  | $\text{NaCl}$  |
|                     | $\text{CaCl}_2$  |   |  | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                              |
|                     | $\text{CaSO}_4$  |   |  | $\text{Na}_2\text{SO}_4$   |
|                     | $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$                                |   |  | $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$        |

Для выбора количества рассола для отдельных определений необходимо предварительно ориентировочно установить содержание главнейших компонентов:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Определение  $\text{SO}_4^{2-}$  выполняют турбидиметрическим методом (стр. 983);  $\text{Cl}^-$  — объемным методом из 1 мл (стр. 987);  $\text{Ca}^{2+}$  — турбидиметрическим методом (стр. 955);  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  — объемным, пальмитатным методом (стр. 948). В рассолах, богатых калием, следует произвести ориентировочное турбидиметрическое определение калия (стр. 968).

Анализ рассолов выполняют методами, принятыми для анализа воды. В настоящем разделе приведены лишь особенности, имеющие существенное значение для анализа рассолов. Те определения, методика которых, рекомендованная для вод, не требует изменений, не упоминаются.



Рис. 31. Весовая пипетка для взятия навески рассола

Количество рассола для каждого отдельного определения необходимо брать навесками. Для этой цели рекомендуется весовая пипетка (рис. 31). Прибор портативен и очень удобен в обращении. Для взятия навески рассол наливают в прибор, закрывают его пробкой и взвешивают; записав вес, снимают прибор с весов, с носика снимают колпачок и поворачивают пробку, имеющую сбоку отверстие, так, чтобы оно совпало с отверстием в горлышке прибора и таким образом воздух внутри

прибора оказался бы сообщенным с внешним воздухом. Слив в стакан необходимое количество жидкости, надевают колпачок и взвешивают прибор с оставшимся рассолом. Разность в весе равна весу взятого для анализа рассола.

Брать рассол для анализа пипеткой нельзя, так как при большом удельном весе рассола при этом могут произойти большие ошибки (очевидно, что точность отмеривания пипеткой не выше 1 капли; при большой концентрации солей в рассоле 1 капля содержит уже такое их количество, что навеска, взятая пипеткой, является лишь ориентировочно точной).

В некоторых случаях, когда не требуется особой точности (технический анализ), поступают следующим образом: 50—100 мл рассола разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 1 л до метки, хорошо перемешивают раствор, а затем уже берут соответствующие объемы разбавленного рассола для отдельных определений.

Так как в рассоле может быть одних солей очень много, а других очень мало, то естественно, что для анализа первых необходимо разбавление, а для анализа вторых оно может и не потребоваться.

Результаты анализа рассолов выражают в граммах на 100 г рассола (т. е. в %), в миллиграмм-эквивалентах на 100 г и в виде рассчитанного содержания отдельных солей. Если для анализа брались отвешенное количество рассола, расчет производят как обычно; если для анализа брались объемы, то полученный результат для перечисления в весовые проценты нужно разделить на удельный вес рассола.

### 3. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ РАССОЛА К АНАЛИЗУ

Если проба, поступившая в лабораторию, прозрачна, то можно непосредственно приступить к анализу.

Если в пробе произошло выпадение солей и желательно произвести анализ последних, — рассол с бутылкой взвешивают (взвешивание производят для того, чтобы в дальнейшем рассчитать, из какого количества рассола выпали соли) и фильтруют (под разрежением, чтобы по возможности отделить рассол от соли). Соль растворяют в определенном объеме воды.

Если анализа выпавшей соли не требуется, надо ее перевести в раствор. В ряде случаев это достигается нагреванием бутылки с рассолом в теплой воде с периодическим взбалтыванием. Если этот способ не дает желаемых результатов, поступают следующим образом.

Взвешивают бутылку с рассолом на технических весах с точностью до 0,1 г (бутылку предварительно снаружи очищают и вытирают). Осторожно, не взмучивая, переливают рассол в бутылку в два раза большего объема. К оставшемуся в бутылке осадку приливают отмеренный объем дистиллированной воды в количестве, которое позволило бы свободно взбалтывать жидкость. Бутылку, в которой был рассол, чисто вымывают, сушат и взвешивают. При подсчете результатов анализа учитывают вес рассола и вес прибавленной для растворения осадка дистиллированной воды.

Для пересчета результатов анализа на неразбавленный рассол пользуются формулой

$$a = \frac{b \cdot 100}{100 - c}$$

где  $a$  — содержание солей в неразбавленном рассоле, %;

$b$  — содержание солей в разбавленном растворе, %;

$c$  — количество добавленной воды, %.

### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Удельный вес рассола определяют так же, как удельный вес природной воды (стр. 891).

Ориентировочное определение производят ареометром, точное — пикнометрическим методом.

Особенность пикнометрического определения удельного веса концентрированных рассолов состоит в том, что удаление последних капель с горла пикнометра над мениском лучше всего осуществляется с помощью слегка влажной фильтровальной бумаги, так как сухая фильтровальная бумага не впитывает концентрированных рассолов.

Удельный вес дает возможность судить о примерной минерализации воды или рассола. В табл. 38 показана зависимость между удельным весом воды и ее примерной минерализацией в градусах Боме.

ТАБЛИЦА 38

| Удельный вес при 15° | Градусы Боме (Be) или примерная минерализация, ‰ (г/л) | Удельный вес при 15° | Градусы Боме (Be) или примерная минерализация, ‰ (г/л) | Удельный вес при 15° | Градусы Боме (Be) или примерная минерализация, ‰ (г/л) |
|----------------------|--|----------------------|--|----------------------|--|
| 1,001                | 0,2  | 1,037                | 5,2  | 1,091                | 12,0   |
| 1,002                | 0,4  | 1,040                | 5,5  | 1,095                | 12,5   |
| 1,003                | 0,6  | 1,042                | 5,7  | 1,099                | 13,0   |
| 1,005                | 0,8  | 1,043                | 6,0  | 1,107                | 14,0   |
| 1,007                | 1,0  | 1,046                | 6,2  | 1,116                | 15,0   |
| 1,008                | 1,2  | 1,048                | 6,4  | 1,125                | 16,0   |
| 1,010                | 1,5  | 1,049                | 6,6  | 1,134                | 17,0   |
| 1,012                | 1,7  | 1,051                | 7,0  | 1,143                | 18,0   |
| 1,014                | 2,0  | 1,053                | 7,2  | 1,152                | 19,0   |
| 1,016                | 2,2  | 1,055                | 7,4  | 1,161                | 20,0   |
| 1,018                | 2,5  | 1,056                | 7,6  | 1,170                | 21,0   |
| 1,020                | 2,7  | 1,058                | 7,8  | 1,180                | 22,0   |
| 1,021                | 3,0  | 1,059                | 8,0  | 1,190                | 23,0   |
| 1,023                | 3,2  | 1,063                | 8,5  | 1,200                | 24,0   |
| 1,025                | 3,5  | 1,067                | 9,0  | 1,210                | 25,0   |
| 1,027                | 3,7  | 1,071                | 9,5  | 1,220                | 26,0   |
| 1,029                | 4,0  | 1,074                | 10,0   | 1,230                | 27,0   |
| 1,030                | 4,2  | 1,079                | 10,5   | 1,241                | 28,0   |
| 1,032                | 4,5  | 1,083                | 11,0   | 1,252                | 29,0   |
| 1,033                | 4,7  | 1,087                | 11,5   | 1,262                | 30,0   |
| 1,036                | 5,0  |                      |  |                      |  |

### 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

Для определения сухого остатка берут от 1 до 20 г рассола (в зависимости от концентрации). Сода для определения берут в три раза больше, чем предполагаемая навеска сухого остатка; после взвешивания в чашке соду растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, а затем из весовой пипетки вливают в чашку определенное количество рассола. Далее определение производят так, как описано на стр. 927.

## 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Кремневую кислоту в рассолах определяют по преимуществу колориметрическим методом, как при анализе воды (стр. 930). Крепкие рассолы перед определением разбавляют в несколько раз дистиллированной водой.

Весовое определение производят редко. В основном оно выполняется так же, как при анализе воды. Отличия состоят в следующем:

- 1) на определение берут объем не более 100 мл;
- 2) для ускорения выпаривания раствор в чашке помешивают платиновой проволокой, чтобы разрушить образующуюся пленку, задерживающую испарение; проволоку не извлекают из чашки до конца определения;
- 3) сухой остаток после обработки соляной кислотой нагревают до исчезновения запаха хлористого водорода, на что требуется 2—3 часа.

## 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Вследствие незначительности содержания железа в рассолах его определяют только колориметрическим методом. Рассол перед определением разбавляют в несколько раз дистиллированной водой и в дальнейшем определении ведут так же, как в водах.

В содовых рассолах может содержаться алюминий. Его определяют по разности между суммой полуторных окислов и железом.

Для определения суммы полуторных окислов из рассола вначале выделяют основную массу солей.

К навеске рассола 0,5—1 кг прибавляют 50 мл конц. HCl и 10 мл конц. HNO<sub>3</sub>. Рассол выпаривают до значительного выпадения солей, фильтруют через бюchnerовскую воронку и выделившиеся соли промывают 10% раствором HCl. Фильтрат снова выпаривают и снова удаляют выделившиеся соли. Эту операцию повторяют до тех пор, пока в растворе не останется небольшое количество солей. Затем отделяют двуокись кремния, как обычно, а в фильтрате определяют полуторные окислы (стр. 929).

Для определения железа сумму полуторных окислов сплавляют с бурой и сплав выщелачивают водой.

## 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Определение производят из отдельной навески, величина которой зависит от содержания кальция в рассоле. При выборе навески следует исходить из расчета, чтобы при титровании 0,1 н. раствором KMnO<sub>4</sub> последнее уходило максимум 10—20 мл. Навеску рассола разбавляют дистиллированной водой до 200 мл и в дальнейшем поступают как описано на стр. 953. При этом следует обратить внимание на достаточное прибавление хлорида аммония (5—10 г).

В случае незначительных количеств иона кальция и больших количеств иона магния кальций осаждают вначале в виде сульфата, не растворимого в спирте (стр. 955).

Если в рассоле мало магния и много кальция, то в навеске в 100—200 *мл* осаждают кальций с двойным переосаждением и осадок его не анализируют. Для непосредственного определения иона кальция берут значительно меньше рассола или поступают следующим образом: осадок оксалата кальция промывают вначале водой, содержащей оксалат аммония, потом чистой водой, растворяют в серной кислоте (1:4), переносят раствор в колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой; далее берут часть раствора и титрованием перманганатом калия определяют кальций.

Фильтрат после отделения кальция упаривают и определяют в нем ион магния, как указано на стр. 959.

Если магния много, а кальция сравнительно мало, берут навеску рассола соответственно величине кальция, фильтрат после определения иона кальция и все промывные воды доводят в колбе емкостью 1 л до метки и оттуда берут известные объемы для осаждения иона магния, который в дальнейшем определяют как описано на стр. 959.

#### 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ХЛОРА, БРОМА И ИОДА

Определение хлора в рассолах лучше всего производить весовым путем. Для выбора навески предварительно ориентировочно определяют его из 1 *мл* титрованием 0,1 н. раствором  $\text{AgNO}_3$ . Взятую для весового определения навеску разбавляют дистиллированной водой и хлор осаждают 5% раствором  $\text{AgNO}_3$ . Ход определения описан на стр. 987. При наличии в рассоле ионов брома и иода сумму последних вычитают из цифры содержания хлор-иона (производство расчета см. стр. 987).

Примерное содержание бром-иона в рассолах, богатых последним, устанавливают колориметрическим флуоресценциновым методом (стр. 996). Точное определение больших количеств брома производят иодометрическим, потенциометрическим или полярографическим методом (стр. 992, 998, 999).

Определение иод-иона производят в рассолах колориметрическим или иодометрическим методом (стр. 1000—1002). Если рассол содержит большое количество иода, его предварительно разбавляют дистиллированной водой.

#### 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ШЕЛОЧНОСТИ И ГИДРОКАРБОНАТ-И КАРБОНАТ-ИОНОВ

Общую щелочность определяют из 50 г рассола титрованием 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  в присутствии метилового оранжевого. Навеску рассола перед титрованием обязательно разбавляют дистиллиро-



ванной водой до 200—300 мл и в дальнейшем определение производят как описано на стр. 974.

Ионы гидрокарбоната и карбоната в содовых рассолах обязательно определяют методом, основанным на переведении иона  $\text{HCO}_3^-$  в  $\text{CO}_3^{2-}$  титрованным раствором едкого натра и определении избытка последнего после осаждения  $\text{CO}_3^{2-}$  в виде  $\text{BaCO}_3$  (стр. 976).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О. А. Химический анализ вод суши. Гидрометеиздат, 1954.
2. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеиздат, 1953.
3. Алимарин И. П., Зверев В. С. Колориметрическое определение малых количеств кремневой кислоты в растворах, минералах и технических продуктах. Труды Института прикладной минералогии, вып. 63 (1934).
4. Бахман В. И. Полярнографическое определение  $\text{Vg}^-$  и  $\text{J}^-$  в минеральных водах. Гидрохимические материалы, XVIII (1950).
5. Бельков Г. И. Полярнографическое определение  $\text{Vg}^-$  и  $\text{J}^-$  в хлоркальциевых и щелочных водах. Труды ВНИГРИ. Геохимический сборник, № 2 (1951).
6. Берг Р. Применение *o*-оксихинолина в аналитической химии. ОНТИ, 1937.
7. Бруевич С. В. Методика химической океанографии. Изд. ЦУЕГМС, 1933.
8. Бруевич С. В., Скопинцев Б. А. Температурные и солевые поправки при определении pH морской воды. Бюлл. Океанографического института, № 14 (1933).
9. Бриттон Х. Т. Водородные ионы. ОНТИ, 1936.
10. Бутырин П. Н. Полевой количественный химический гидроанализ пробирно-капельным методом. Гостехиздат, 1931.
11. Валяшко М. Г. Методика комплексного изучения минеральных озер. ОНТИ, 1935. См. также Труды ВНИИГ, в XXIII Госхимиздат, 1952.
12. Верещагин Г. Ю. Методы полевого гидрохимического анализа в их применении к гидрологической практике. Изд. Ленинградского гидрологического института, 1933.
13. Гороян В. И. Методы исследования пластовых нефтей. Гостехиздат, 1947.
14. Губарева Е. М. К вопросу об определении небольших содержаний кальция в присутствии больших магния. Гидрохимические материалы, IV (1928).
15. Гусев Н. Колориметрическое определение кремниескислоты в естественных водах по желтому кремнемолибденовому комплексу. Гидрохимические материалы, XII (1941).
16. Гусев Н. А. Колориметрическое определение фосфатов по голубому восстановленному фосфорномолибденовому комплексу. Гидрохимические материалы, XVII (1950).
17. Драчев С. М., Разумов А. С., Бруевич С. В., Скопинцев Б. А., Голубева М. Т. Методы химического и бактериологического анализа воды. Медгиз, 1950.
18. Евланова А. В., Штуковская Л. А. Технический и санаторный анализ воды в условиях экспедиций. Госстройиздат, 1952.
19. Еременко В. Я. К определению мышьяка в водах. Гидрохимические материалы, XVI (1949).
20. Еременко В. Я. К методике определения агрессивной углекислоты. Гидрохимические материалы, XVIII (1950).
21. Иевиньш А. Ф., Гудринице Э. Ю. Определение калия тетрафенилборатом натрия. Ж. анал. хим., IX (1954).
22. Инструкция к пользованию прибором ЛП-5. МПП, 1952.

- 23 Калер Г. М. Микрхимические методы анализа вытяжек из почв. Труды Поленного института им В. В. Докучаева, XXXIII (1950).
- 24 Кляйт Г. Исследование воды на месте ОГИЗ, 1931.
- 25 Кольтгоф И. М., Лайтнин Г. А. Определение концентрации водородных ионов и экстритрование ИЛ, 1951.
- 26 Краткое руководство по химическому анализу воды в экспедиционных условиях. Изд. АН СССР, 1946.
- 27 Крюков П. А. Об окислительно-восстановительном состоянии вод группы кавказских минеральных вод. Гидрохимические материалы, XIV (1948).
- 28 Лаптев Ф. Ф. Анализ воды. Госгеолгиздат, 1955.
- 29 Лавченко В. М. Определение свободного сероводорода по величине рН. Гидрохимические материалы, XIII (1947).
- 30 Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Методы химического анализа производственных сточных вод. Гостройиздат, 1953.
- 31 Малюга Д. П. К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере. Труды биохимической лаборатории АН СССР, VIII (1946).
- 32 Малюга Д. П. Полярографическое определение меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта в породах, почвах, природных водах и организмах (метод). Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943.
- 33 Мисловнищер Е. Определение концентрации водородных ионов. Госхимтехиздат, 1930.
- 34 Медведев Ю. Л., Гусьянская Э. В., Данилова З. И., Карякина М. М., Маркова А. И., Падкина И. М., Попова Т. П. Полевая лаборатория для гидрохимических поисков рудных месторождений типа ВСЕГЕИ. Госгеолгиздат, 1956.
- 35 Михлин С. Г. Полярографическое определение анионов хлора, брома, йода и циана. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943.
- 36 Муликковская Е. П. Определение суммы минеральных веществ в купоросных водах. Материалы ЦНИИРИ, Геохимия, № 2 (1936).
- 37 Муликковская Е. П. Анализ и химическая характеристика рудничных вод сульфидных месторождений. Материалы ВСЕГЕИ, Геохимия, № 6 (1947).
- 38 Муликковская Е. П. Поведение нафтеновых кислот в природных водах различного состава. Материалы ВСЕГЕИ, Новая серия. Вопросы нефтепоисковой гидрогеологии. Госгеолтехиздат, 1956.
- 39 Никольский Б. П., Гуртиков В. М. Значение рН для анализа природных вод. Современные физико-химические методы химического анализа, вып. II. Госхимиздат, 1935.
- 40 Орлов И. Е. Методы анализа раны, буровых вод и контроль производства йода и брома. ГОИИ, 1939.
- 41 Приклонский В. А., Лаптев Ф. Ф. Физические свойства и химический состав подземных вод. Госгеолгиздат, 1949.
- 42 Резников А. А. Полярографическое определение в природных водах меди и цинка. Материалы ЦНИИРИ, Геохимия, № 3 (1938).
- 43 Резников А. А. Полярографическое определение меди, висмута, свинца, кадмия и цинка в природных водах. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943.
- 44 Резников А. А. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1950 г. Госгеолгиздат, 1950.
- 45 Резников А. А. Полевое определение малых количества меди в природных водах. Бюллетень ВНИМС, № 10 (1954).
- 46 Резников А. А. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1954 г. Госгеолтехиздат, 1954.
- 47 Резников А. А. Полевая лаборатория для определения неустойчивых компонентов в природных водах. Госгеолтехиздат, 1954.
- 48 Резников А. А. Полевые гидрохимические лаборатории ВСЕГЕИ в практике гидрогеологических работ. Гидрохимические материалы, XXIV (1955).

- 49 Резников А. А., Муликовская Е. П. Химический анализ природных вод на месте ГГРУ ОНТИ, 1935.
- 50 Резников А. А., Муликовская Е. П. Колориметрическое определение кремневой кислоты в природных водах. Материалы ЦНИГРИ, Геохимия, № 2 (1936).
- 51 Резников А. А., Муликовская Е. П. Методы анализа природных вод. Гостеолтехиздат, 1954.
- 52 Резников А. А., Муликовская Е. П. Полевая лаборатория для определения специфических компонентов нефтяных вод. Гостеолтехиздат, 1954.
- 53 Резников А. А., Муликовская Е. П. Полевое трилонометрическое определение магния в природных водах. Бюллетень ВИМС, № 11 (1954).
- 54 Резников А. А., Муликовская Е. П. Трилонометрическое определение иона  $SO_4^{2-}$  в природных водах. Бюллетень ВИМС, № 4 (1955).
- 55 Резников А. А., Муликовская Е. П. Полевое экспрессное определение карбонатности горных пород. Материалы ВСЕГЕИ, Новая серия, вып. 1, 1956.
- 56 Резников А. А., Нечаева А. А. Тетрафенилборатный метод определения калия в природных водах. Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 4 (1956).
- 57 Резников А. А., Нечаева А. А. Полевые методы определения калия в природных водах. Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 5 (1956).
- 58 Резников А. А., Нечаева А. А. Определение молибдена в природных водах. Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 6 (1956).
- 59 Резников А. А., Соколов И. Ю. Походная лаборатория для анализа воды в пеших маршрутах. Гостеолтехиздат, 1955.
- 60 Резников А. А., Соколов И. Ю. Походная лаборатория для гидрохимических поисков рудных месторождений типа ВСЕГЕИ. Гостеолтехиздат, 1956.
61. Рождественский Е. Д. Полевой химический анализ воды и ее оценка для различных целей Труды СРЕДАЗНИИ ирригации, вып. 39 (1937).
- 62 Рыководство по химическому анализу морских вод. Составлено П. П. Вирюковым, А. А. Мусиной и А. И. Святешевым. Гидрометеоиздат, 1950.
- 63 Скопинцев Б. А. Перманганатный метод определения органического вещества в морской воде — определение окисляемости. Труды Океанографического института, вып. 10 (1918).
- 64 Славянов Н. Н. Эквивалентная форма выражения анализов воды и ее применение. ОНТИ, 1932.
- 65 Современные методы химического анализа воды. Изд. АН СССР, 1955.
- 66 Соколов И. Ю. Полевые гидрохимические лаборатории. Советская геология, № 21 (1947).
- 67 Соколов И. Ю., Комарова А. И. Колориметрическое определение малых количеств вод-иона в природных водах. Бюллетень ВИМС, № 3 (1953).
- 68 Стюкель Г. Б., Якимев Е. М., Санниковский Д. А. О поведении некоторых катионов при комплексонометрическом методе определения жесткости воды. Ж. анал. хим., VIII (1953).
- 69 Фесенко Н. Г. Определение кальция в природных водах комплексонометрическим методом в присутствии мурексида как индикатора. Гидрохимические материалы, XXIII, 1955.
- 70 Формы документации гидрохимического анализа. Гостеолтехиздат, 1951.
- 71 Хлопкин Г. В. Методы санитарных исследований. Т. 1, вып. 1. Анализ питьевых и сточных вод. Изд. Всесоюзного ВСНХ СССР, 1930.
- 72 Хлопкин Г. В. Методы санитарных исследований. Т. 1, вып. II. Анализ минеральных вод. Госхимиздат, 1932.
- 73 Шидловская-Овчинникова Ю. С. Стабилизация закисного железа в природных водах с целью раздельного определения закисного и окисного железа. Гидрохимические материалы, XX (1953).
- 74 Шимяновский С. В. Методы измерения температур горных пород. Изд. АН СССР, 1952.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ТАБЛИЦА 1

Удельный вес и концентрация сильных кислот

| Уд. вес<br>(15°/4°) | Нормальность раствора |                  |                                | Содержание кислоты, г |                  |                                |         |                  |                                |
|---------------------|-----------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------|--------------------------------|---------|------------------|--------------------------------|
|                     |                       |                  |                                | в 1 л                 |                  |                                | в 100 г |                  |                                |
|                     | HCl                   | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HCl                   | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HCl     | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 1,010               | 0,593                 | 0,305            | 0,324                          | 21,6                  | 19,2             | 15,9                           | 2,14    | 1,90             | 1,57                           |
| 1,020               | 1,155                 | 0,599            | 0,634                          | 42,1                  | 37,8             | 30,9                           | 4,13    | 3,70             | 3,03                           |
| 1,030               | 1,737                 | 0,899            | 0,951                          | 63,3                  | 56,7             | 46,2                           | 6,15    | 5,50             | 4,49                           |
| 1,040               | 2,328                 | 1,197            | 1,264                          | 84,9                  | 75,4             | 62,0                           | 8,16    | 7,26             | 5,96                           |
| 1,050               | 2,929                 | 1,497            | 1,578                          | 106,8                 | 94,3             | 77,4                           | 10,17   | 8,99             | 7,37                           |
| 1,100               | 6,037                 | 2,985            | 3,219                          | 220,1                 | 188,1            | 157,9                          | 20,01   | 17,10            | 14,35                          |
| 1,110               | 6,673                 | 3,287            | 3,556                          | 243,3                 | 207,1            | 174,4                          | 21,92   | 18,66            | 15,71                          |
| 1,120               | 7,317                 | 3,594            | 3,885                          | 266,8                 | 226,5            | 190,6                          | 23,82   | 20,22            | 17,01                          |
| 1,130               | 7,981                 | 3,902            | 4,219                          | 291,0                 | 245,9            | 206,9                          | 25,75   | 21,76            | 18,31                          |
| 1,180               | 11,45                 | 5,499            | 5,958                          | 417,5                 | 340,5            | 292,2                          | 35,38   | 29,37            | 24,76                          |
| 1,190               | 12,15                 | 5,828            | 6,319                          | 443,1                 | 367,3            | 309,9                          | 37,23   | 30,87            | 26,04                          |

| Уд. вес<br>(15°/4°) | Нормальность раствора |                                | Содержание кислоты, г |                                |                  |                                |
|---------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
|                     |                       |                                | в 1 л                 |                                | в 100 г          |                                |
|                     | HNO <sub>3</sub>      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub>      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 1,210               | 6,490                 | 7,052                          | 409,0                 | 345,8                          | 33,80            | 28,52                          |
| 1,230               | 7,175                 | 7,803                          | 452,1                 | 382,6                          | 36,76            | 31,11                          |
| 1,250               | 7,894                 | 8,521                          | 497,5                 | 417,9                          | 39,80            | 33,43                          |
| 1,270               | 8,635                 | 9,248                          | 544,1                 | 453,5                          | 42,85            | 35,71                          |
| 1,290               | 9,401                 | 10,00                          | 592,4                 | 490,4                          | 45,93            | 38,03                          |
| 1,320               | 10,62                 | 11,17                          | 669,4                 | 547,8                          | 50,71            | 41,50                          |
| 1,340               | 11,49                 | 11,95                          | 724,5                 | 586,2                          | 54,07            | 43,74                          |
| 1,360               | 12,42                 | 12,72                          | 783,0                 | 624,0                          | 57,57            | 45,88                          |
| 1,380               | 13,42                 | 13,51                          | 845,5                 | 662,4                          | 61,27            | 48,00                          |
| 1,400               | 14,51                 | 14,31                          | 914,2                 | 701,6                          | 65,30            | 50,11                          |
| 1,420               | 15,73                 | 15,10                          | 991,3                 | 740,5                          | 69,80            | 52,15                          |
| 1,430               | 16,38                 | 15,49                          | 1032                  | 759,5                          | 72,17            | 53,11                          |
| 1,440               | 17,06                 | 15,88                          | 1075                  | 778,6                          | 74,68            | 54,07                          |
| 1,480               | 20,21                 | 17,45                          | 1274                  | 855,9                          | 86,05            | 57,83                          |
| 1,520               | 24,04                 | 19,09                          | 1515                  | 936,2                          | 99,67            | 61,59                          |

Продолжение

| Уд. вес<br>(15°/4°) | Нормальность<br>раствора | Содержание кислоты, г          |                                | Уд. вес<br>(15°/4°) | Нормальность<br>раствора | Содержание кислоты, г          |                                |
|---------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                     |                          | в 1 л                          | в 100 г                        |                     |                          | в 1 л                          | в 100 г                        |
|                     |                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                     |                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 1,560               | 20,74                    | 1017                           | 65,20                          | 1,800               | 31,89                    | 1564                           | 86,92                          |
| 1,600               | 22,41                    | 1099                           | 68,70                          | 1,820               | 33,42                    | 1630                           | 90,05                          |
| 1,640               | 24,10                    | 1182                           | 72,12                          | 1,830               | 34,39                    | 1686                           | 92,10                          |
| 1,680               | 25,86                    | 1268                           | 75,50                          | 1,840               | 35,87                    | 1759                           | 95,60                          |
| 1,720               | 27,67                    | 1357                           | 78,92                          | 1,8410              | 36,17                    | 1774                           | 96,38                          |
| 1,760               | 29,59                    | 1451                           | 82,44                          | 1,8415              | 36,54                    | 1792                           | 97,35                          |

ТАБЛИЦА II

Приготовление разбавленных растворов кислот  
(данные относятся к комнатной температуре)

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |                                 | HNO <sub>3</sub>  |                                 | HCl  |                                 |
|---|---------------------------------|---|---------------------------------|--|---------------------------------|
| 100 мл воды смешивают с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(уд. вес 1,84).<br>мл | получают<br>кислоту<br>уд. веса | 100 мл воды смешивают с HNO <sub>3</sub><br>(уд. вес 1,42).<br>мл | получают<br>кислоту<br>уд. веса | 100 мл воды смешивают с HCl<br>(уд. вес 1,19).<br>мл | получают<br>кислоту<br>уд. веса |
| 15  | 1,15                            | 23  | 1,10                            | 24   | 1,04                            |
| 21  | 1,20                            | 39  | 1,15                            | 41   | 1,06                            |
| 28  | 1,25                            | 61  | 1,20                            | 65   | 1,08                            |
| 36  | 1,30                            | 94  | 1,25                            | 99   | 1,10                            |
| 46  | 1,35                            | 150   | 1,30                            | 151  | 1,12                            |
| 57  | 1,40                            | 281   | 1,35                            | 250  | 1,14                            |
| 70  | 1,45                            |   |                                 |  |                                 |
| 85  | 1,50                            |   |                                 |  |                                 |
| 104   | 1,55                            |   |                                 |  |                                 |
| 128   | 1,60                            |   |                                 |  |                                 |

ТАБЛИЦА III

Удельный вес и концентрация сильных щелочей

| Уд. вес<br>(15°/4°) | Нормальность раствора |        | Содержание щелочи, г |       |         |       |
|---------------------|-----------------------|--------|----------------------|-------|---------|-------|
|                     |                       |        | в 1 л                |       | в 100 г |       |
|                     | KOH                   | NaOH   | KOH                  | NaOH  | KOH     | NaOH  |
| 1,010               | 0,213                 | 0,239  | 12,0                 | 9,6   | 1,18    | 0,96  |
| 1,050               | 1,032                 | 1,182  | 57,9                 | 47,3  | 5,51    | 4,50  |
| 1,100               | 2,128                 | 2,472  | 119,4                | 98,9  | 10,85   | 8,99  |
| 1,110               | 2,356                 | 2,744  | 132,2                | 109,8 | 11,92   | 9,89  |
| 1,150               | 3,292                 | 3,878  | 184,6                | 155,1 | 16,05   | 13,49 |
| 1,200               | 4,523                 | 5,397  | 253,8                | 215,9 | 21,15   | 17,99 |
| 1,250               | 5,811                 | 7,032  | 326,0                | 281,3 | 26,08   | 22,50 |
| 1,300               | 7,153                 | 8,795  | 401,3                | 351,8 | 30,87   | 27,07 |
| 1,310               | 7,423                 | 9,166  | 416,5                | 366,7 | 31,79   | 27,99 |
| 1,320               | 7,704                 | 9,542  | 432,2                | 381,7 | 32,74   | 28,92 |
| 1,330               | 7,981                 | 9,921  | 447,8                | 396,9 | 33,67   | 29,84 |
| 1,340               | 8,264                 | 10,312 | 463,6                | 412,5 | 34,60   | 30,78 |

ТАБЛИЦА IV

## Удельный вес и концентрация растворов аммиака

| Уд. вес<br>(15°/15°) | Нормальность<br>раствора | Содержание NH <sub>3</sub> , г |         | Уд. вес<br>(15°/15°) | Нормальность<br>раствора | Содержание NH <sub>3</sub> , г |         |
|----------------------|--------------------------|--------------------------------|---------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|---------|
|                      |                          | в 1 л                          | в 100 г |                      |                          | в 1 л                          | в 100 г |
| 0,992                | 1,07                     | 18,2                           | 1,84    | 0,928                | 10,49                    | 178,6                          | 19,25   |
| 0,984                | 2,20                     | 37,4                           | 3,80    | 0,920                | 11,75                    | 200,1                          | 21,75   |
| 0,976                | 3,32                     | 56,6                           | 5,80    | 0,912                | 13,03                    | 221,9                          | 24,33   |
| 0,968                | 4,44                     | 75,7                           | 7,82    | 0,904                | 14,32                    | 243,9                          | 26,98   |
| 0,960                | 5,58                     | 95,1                           | 9,91    | 0,900                | 14,97                    | 255,0                          | 28,33   |
| 0,952                | 6,81                     | 115,9                          | 12,17   | 0,896                | 15,82                    | 266,0                          | 29,69   |
| 0,944                | 8,01                     | 136,5                          | 14,46   | 0,892                | 16,27                    | 277,0                          | 31,05   |
| 0,936                | 9,24                     | 157,4                          | 16,82   |                      |                          |                                |         |

ТАБЛИЦА V

## Константы диссоциации некоторых кислот и оснований при 25°

(по Кольгофу и Стенгеру [16])

| Название                 | Формула   | Константа диссоциации                   |
|--------------------------|---|---|
| Борная кислота           | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                              | K <sub>1</sub> 5,8 · 10 <sup>-10</sup>  |
|                          |   | K <sub>2</sub> 1,8 · 10 <sup>-13</sup>  |
|                          |   | K <sub>3</sub> 1,6 · 10 <sup>-14</sup>  |
| Винная кислота           | H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> | K <sub>1</sub> 1,04 · 10 <sup>-8</sup>  |
|                          |   | K <sub>2</sub> 4,55 · 10 <sup>-6</sup>  |
| Лимонная кислота         | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (OH)(COOH) <sub>3</sub>       | K <sub>1</sub> 8,7 · 10 <sup>-4</sup>   |
|                          |   | K <sub>2</sub> 1,8 · 10 <sup>-5</sup>   |
|                          |   | K <sub>3</sub> 4 · 10 <sup>-8</sup>     |
| Муравьиная кислота       | HCOOH   | 1,77 · 10 <sup>-4</sup>                 |
| Сернистая кислота        | H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                              | K <sub>1</sub> 1,72 · 10 <sup>-2</sup>  |
|                          |   | K <sub>2</sub> 6,24 · 10 <sup>-8</sup>  |
| Сероводородная кислота   | H <sub>2</sub> S  | K <sub>1</sub> 3,3 · 10 <sup>-7</sup>   |
|                          |   | K <sub>2</sub> 2 · 10 <sup>-14</sup>    |
| Синильная кислота        | HCN   | 7,2 · 10 <sup>-10</sup>                 |
| Угольная кислота         | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                              | K <sub>1</sub> 3,72 · 10 <sup>-7</sup>  |
|                          |   | K <sub>2</sub> 5,73 · 10 <sup>-11</sup> |
| Уксусная кислота         | CH <sub>3</sub> COOH  | 1,75 · 10 <sup>-5</sup>                 |
| Фосфорная кислота (орто) | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                              | K <sub>1</sub> 7,51 · 10 <sup>-8</sup>  |
|                          |   | K <sub>2</sub> 6,23 · 10 <sup>-8</sup>  |
|                          |   | K <sub>3</sub> 4,8 · 10 <sup>-13</sup>  |
| Щавелевая кислота        | (COOH) <sub>2</sub>   | K <sub>1</sub> 6,5 · 10 <sup>-2</sup>   |
|                          |   | K <sub>2</sub> 6,1 · 10 <sup>-5</sup>   |
| Аммиак                   | NH <sub>3</sub> OH  | 1,79 · 10 <sup>-5</sup>                 |
| Пиридин                  | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N                             | 1,4 · 10 <sup>-9</sup>                  |
| Хинолин                  | C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N                             | 3,6 · 10 <sup>-10</sup>                 |

ТАБЛИЦА VI

## Произведения растворимости некоторых труднорастворимых соединений

| Формула  | Произведение растворимости при 25° | Формула   | Произведение растворимости при 25° | Формула  | Произведение растворимости при 25° |
|--|------------------------------------|---|------------------------------------|--|------------------------------------|
| Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>                   | 1,0 · 10 <sup>-19</sup>            | Cd(OH) <sub>2</sub>                                     | 1,2 · 10 <sup>-14</sup>            | Mg(OH) <sub>2</sub>                                | 5,5 · 10 <sup>-12</sup>            |
| AgBr   | 3,3 · 10 <sup>-13</sup>            | CdS   | 7,1 · 10 <sup>-28</sup>            | MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>                  | 2,5 · 10 <sup>-13</sup>            |
| AgSCN  | 1,16 · 10 <sup>-12</sup>           | Ce(CeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O | 2,5 · 10 <sup>-29</sup>            | Mn(OH) <sub>2</sub>                                | 7,1 · 10 <sup>-12</sup>            |
| AgCl   | 1,7 · 10 <sup>-10</sup>            | Co(OH) <sub>2</sub>                                     | 2,0 · 10 <sup>-16</sup>            | MnS  | 7,0 · 10 <sup>-16</sup>            |
| Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                   | 1,1 · 10 <sup>-12</sup>            | CoS   | 1,9 · 10 <sup>-27</sup>            | Ni(OH) <sub>2</sub>                                | 1,6 · 10 <sup>-14</sup>            |
| Ag <sub>3</sub> I                                  | 8,5 · 10 <sup>-17</sup>            | CuS   | 4 · 10 <sup>-38</sup>              | NiS  | 1,4 · 10 <sup>-24</sup>            |
| Ag <sub>2</sub> S                                  | 1,0 · 10 <sup>-54</sup>            | Cu <sub>2</sub> S                                       | 2,5 · 10 <sup>-50</sup>            | (при 18°)  |                                    |
| Al(OH) <sub>3</sub>                                | 1,9 · 10 <sup>-33</sup>            | Fe(OH) <sub>2</sub>                                     | 3,8 · 10 <sup>-38</sup>            | PbClF  | 2,8 · 10 <sup>-9</sup>             |
| As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                     | 4,0 · 10 <sup>-29</sup>            | FeS   | 1,0 · 10 <sup>-19</sup>            | PbCrO <sub>4</sub>                                 | 1,8 · 10 <sup>-14</sup>            |
| BaCO <sub>3</sub>                                  | 4,9 · 10 <sup>-9</sup>             | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                         | 1,1 · 10 <sup>-18</sup>            | PbF <sub>2</sub>                                   | 3,7 · 10 <sup>-8</sup>             |
| BaCrO <sub>4</sub>                                 | 2,0 · 10 <sup>-10</sup>            | Hg <sub>2</sub> S                                       | 1,0 · 10 <sup>-45</sup>            | PbS  | 1,1 · 10 <sup>-29</sup>            |
| BaF <sub>2</sub>                                   | 1,7 · 10 <sup>-6</sup>             | HgS   | 3 · 10 <sup>-51</sup>              | PbSO <sub>4</sub>                                  | 2,2 · 10 <sup>-8</sup>             |
| BaSO <sub>4</sub>                                  | 1,08 · 10 <sup>-10</sup>           | KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>          | 3,8 · 10 <sup>-4</sup>             | SnS  | 8 · 10 <sup>-29</sup>              |
| Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                     | 1,6 · 10 <sup>-72</sup>            | (при 18°)   |                                    | SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O | 5,6 · 10 <sup>-8</sup>             |
| CaCO <sub>3</sub>                                  | 4,8 · 10 <sup>-9</sup>             | K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>                        | 4,9 · 10 <sup>-5</sup>             | SrCrO <sub>4</sub>                                 | 3,6 · 10 <sup>-5</sup>             |
| CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O | 2,3 · 10 <sup>-9</sup>             |   |                                    | SrF <sub>2</sub>                                   | 3,4 · 10 <sup>-9</sup>             |
| CaF <sub>2</sub>                                   | 3,95 · 10 <sup>-11</sup>           |   |                                    | SrCO <sub>3</sub>                                  | 9,4 · 10 <sup>-10</sup>            |
| CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O              | 6,1 · 10 <sup>-5</sup>             |   |                                    | SrSO <sub>4</sub>                                  | 2,8 · 10 <sup>-7</sup>             |
|  |                                    |   |                                    | ZnS  | 4,5 · 10 <sup>-24</sup>            |

ТАБЛИЦА VII

## Множители (факторы) весового анализа

| Определяют                       | Найдено   | Множитель                      | Мантисса | Определяют                     | Найдено                                       | Множитель                                     | Мантисса |
|----------------------------------|---|--------------------------------|----------|--------------------------------|---|---|----------|
| Ag                               | AgCl  | 0,7526                         | 8766     | Ba                             | BaCrO <sub>4</sub>                            | 0,5421  | 7341     |
| Al                               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 0,5291                         | 7236     | BaO                            | BaSO <sub>4</sub>                             | 0,5884  | 7697     |
|                                  | Al(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON) <sub>3</sub><br>(оксиднолят) | 0,05874                        | 7687     |                                | BaCrO <sub>4</sub>                            | 0,6053  | 7820     |
|                                  | AlPO <sub>4</sub>   | 0,2212                         | 3447     | BaSO <sub>4</sub>              | 0,6570  | 8176  |          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Al(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON) <sub>3</sub><br>(оксиднолят) | 0,1109                         | 0451     | Be                             | BeO   | 0,3602  | 5569     |
|                                  | AlPO <sub>4</sub>   | 0,4180                         | 6211     |                                | Be <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 0,0940  | 9729     |
|                                  | As  | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,7575   | 8794                           | BeO   | Be <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 0,2607   |
| As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   |   | 0,6521                         | 8143     | Bi                             |   | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 0,8970   |
| Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> |   | 0,1619                         | 2094     |                                | BiPO <sub>4</sub>                             | 0,6875  | 8373     |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                    | 0,8608                         | 9349     | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Bi  | 1,115   | 0472     |
|                                  | Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>                                  | 0,4277                         | 6311     |                                | BiPO <sub>4</sub>                             | 0,7665  | 8845     |
| B                                | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0,3107                         | 4924     | C                              | CO <sub>2</sub>                               | 0,2729  | 4360     |
|                                  | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                    | 0,1744                         | 2414     |                                | CO <sub>2</sub>                               | 1,3636  | 1347     |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                    | 0,5611                         | 7490     | Ca                             | CaO   | 0,7147  | 8541     |
|                                  |   |                                |          |                                | CaSO <sub>4</sub>                             | 0,2944  | 4689     |

Продолжение

| Определают   | Найдено   | Множителъ | Миллисс | Определяют                     | Найдено  | Множителъ | Миллисс |
|--|---|-----------|---------|--------------------------------|--|-----------|---------|
| CaF <sub>2</sub>                                     | CaO   | 1,3923    | 1437    | H <sub>2</sub> S               | BaSO <sub>4</sub>  | 0,1460    | 1644    |
|  | CaSO <sub>4</sub>   | 0,5735    | 7585    |                                | S  |           | 1,063   |
| CaO  | CaSO <sub>4</sub>   | 0,4119    | 6148    | Hg                             | HgO  | 0,9261    | 9667    |
| CaSO <sub>4</sub>                                    | BaSO <sub>4</sub>   | 0,5832    | 7658    |                                | HgS  |           | 0,8620  |
|  | CaO   | 2,4276    | 3852    | J                              | AgJ  | 0,5406    | 7328    |
| Cd   | (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CdJ <sub>4</sub><br>(соль β-нафтохинолина) | 0,1140    | 0593    | K                              | KN(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br>(дипикриламминат) | 0,08191   | 9134    |
|  | CdO   | 0,8754    | 9422    |                                | KCl  |           | 0,5244  |
| CdO  | Cd  | 1,142     | 0578    | KClO <sub>4</sub>              |  | 0,2822    | 4305    |
|  | (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CdJ <sub>4</sub><br>(соль β-нафтохинолина) | 0,1310    | 1171    | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |  | 0,4487    | 6520    |
| Ce   | CeO <sub>2</sub>  | 0,8141    | 9107    | KCl                            | K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>   | 0,1603    | 2049    |
|  | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,5536    | 9313    |                                | Pt   |           | 0,3993  |
| Cl   | AgCl  | 0,474     | 3934    | KClO <sub>4</sub>              | KClO <sub>4</sub>  | 0,5381    | 7309    |
|  | Co  | 0,7866    | 8957    |                                | K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>   |           | 0,3056  |
| Co   | CoO   | 0,3803    | 5801    | K <sub>2</sub> O               | Pt   | 0,7614    | 8816    |
|  | Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | 0,1306    | 1166    |                                | KCl  |           | 0,6317  |
| CoO  | K <sub>3</sub> Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>  | 1,2712    | 1043    | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KClO <sub>4</sub>  | 0,3399    | 5314    |
|  | Co  | 0,9335    | 9702    |                                | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   |           | 0,5405  |
| Cr   | CoSO <sub>4</sub>   | 0,4855    | 6842    | K                              | K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>   | 0,1931    | 2858    |
|  | K <sub>3</sub> Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>  | 0,1657    | 2193    |                                | Pt   |           | 0,4810  |
| Cr   | BaCrO <sub>4</sub>  | 0,2053    | 3123    | Li                             | K  | 2,229     | 3480    |
|  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,6843    | 8352    |                                | KCl  |           | 1,169   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | BaCrO <sub>4</sub>  | 0,3000    | 4771    | K <sub>2</sub> O               | K <sub>2</sub> O   | 1,850     | 2672    |
|  | PbCrO <sub>4</sub>  | 0,2352    | 3715    |                                | LiCl   |           | 0,1637  |
| Cu   | Cu[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (SCN) <sub>4</sub> ]   | 0,1636    | 2138    | Li <sub>2</sub> O              | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0,1262    | 1012    |
|  | CuO   | 0,7969    | 9025    |                                | LiCl   |           | 0,3524  |
| CuO  | Cu  | 1,2517    | 0975    | Mg                             | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0,2718    | 4342    |
|  | CaF <sub>2</sub>  | 0,4867    | 6873    |                                | MgO  |           | 0,6032  |
| F  | CaSO <sub>4</sub>   | 0,2791    | 4158    | MgO                            | Mg(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ON) <sub>2</sub><br>(оксихинолит)                                   | 0,0778    | 8910    |
|  | PbFCl   | 0,0710    | 8610    |                                | Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  |           | 0,2185  |
| Fe   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,6994    | 8447    | MgO                            | Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | 0,3623    | 5590    |
|  | FeO   | 0,7773    | 8906    |                                | MnO  |           | 0,7744  |
| FeO  | Fe  | 1,2853    | 1094    | MnO                            | Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | 0,3871    | 5878    |
|  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,8996    | 9542    |                                | Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  |           | 0,4996  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | Fe  | 1,4298    | 1553    | Mo                             | MoO <sub>3</sub>   | 0,6665    | 8238    |
|  | FeO   | 1,1113    | 0458    |                                | MoS <sub>3</sub>   |           | 0,5994  |
| H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1,033     | 0149    | MoS <sub>2</sub>               | PbMoO <sub>4</sub>   | 0,2613    | 4172    |
|  | Pt  | 2,651     | 4239    |                                | MoO <sub>3</sub>   |           | 1,112   |
|  |   |           |         | Na                             | NaCl   | 0,3934    | 5949    |
|  |   |           |         |                                | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0,3238    | 5103    |



Продолжение

| Определитель                  | Найдено  | Множитель | Матрица | Определитель                   | Найдено                                       | Множитель | Матрица |
|-------------------------------|--|-----------|---------|--------------------------------|---|-----------|---------|
| Na <sub>2</sub> O             | NaCl   | 0,5303    | 7245    | SO <sub>3</sub>                | BaSO <sub>4</sub>                             | 0,3430    | 5353    |
|                               | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                      | 0,4364    | 6399    | SO <sub>4</sub>                | BaSO <sub>4</sub>                             | 0,4115    | 6144    |
| Nb                            | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                       | 0,6990    | 8445    | Sb                             | Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                | 0,7919    | 8987    |
|                               | NiO  | 0,7858    | 8953    |                                | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                | 0,7169    | 8554    |
| Ni                            | NiC <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>       | 0,2031    | 3078    | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                | 0,9480    | 9768    |
|                               | NiC <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>       | 0,2586    | 4126    |                                | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                | 0,8582    | 9336    |
| P                             | Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                        | 0,2783    | 4446    | SeO <sub>2</sub>               | Se  | 1,4058    | 1478    |
|                               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 21MoO <sub>3</sub>                   | 0,01723   | 2362    | Sn                             | SnO <sub>2</sub>                              | 0,7877    | 8963    |
|                               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12MoO <sub>3</sub> | 0,01639   | 2146    | Ta                             | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                | 0,8189    | 9135    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                        | 0,6377    | 8046    | V                              | V <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                 | 0,5602    | 7483    |
|                               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 24MoO <sub>3</sub>                   | 0,03947   | 5762    | W                              | WO <sub>3</sub>                               | 0,7930    | 8993    |
|                               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12MoO <sub>3</sub> | 0,03753   | 5744    |                                |   |           |         |
| Pb                            | PbO  | 0,9283    | 9677    | Zn                             | ZnHg(CN) <sub>4</sub>                         | 0,1312    |         |
|                               | PbSO <sub>4</sub>  | 0,6833    | 8346    |                                | ZnO   | 0,8034    | 9049    |
|                               | PbCrO <sub>4</sub>   | 0,6411    | 8069    |                                | Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 0,4291    | 6326    |
|                               | PbMoO <sub>4</sub>   | 0,5644    | 7516    | ZnO                            | Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 0,5341    | 7277    |
| PbO                           | PbSO <sub>4</sub>  | 0,7360    | 8669    | Zr                             | ZrO <sub>2</sub>                              | 0,7403    | 8694    |
|                               | PbCrO <sub>4</sub>   | 0,6906    | 8392    |                                | ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>               | 0,3440    | 53655   |
| Rb                            | RbCl   | 0,7066    | 8492    | ZrO <sub>2</sub>               | ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>               | 0,518     | 7143    |
|                               | Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                      | 0,6402    | 8084    |                                |   |           |         |
| S                             | BaSO <sub>4</sub>  | 0,1373    | 1378    |                                |   |           |         |

ТАБЛИЦА VIII

## Шкалы сит

## 1. Шкала с характеристикой сита размером отверстий

| № сита | Размер отверстий, мм | № сита | Размер отверстий, мм |
|--------|----------------------|--------|----------------------|
| 40     | 0,420                | 100    | 0,149                |
| 50     | 0,297                | 140    | 0,105                |
| 70     | 0,210                | 200    | 0,074                |

2. Шкала с характеристикой сита числом отверстий в 1 см<sup>2</sup>

| № сита | Число отверстий в 1 см <sup>2</sup> | № сита | Число отверстий в 1 см <sup>2</sup> |
|--------|-------------------------------------|--------|-------------------------------------|
| 75     | 900                                 | 225    | 8 100                               |
| 100    | 1600                                | 250    | 10 000                              |
| 150    | 3600                                | 275    | 16 900                              |
| 200    | 6400                                |        |                                     |

3. Шкала с характеристикой сита в мешах  
(число отверстий на 1 пог. дюйм)

| Меш | Размер отверстий,<br>мм | Меш | Размер отверстий,<br>мм |
|-----|-------------------------|-----|-------------------------|
| 48  | 0,295                   | 100 | 0,147                   |
| 60  | 0,246                   | 150 | 0,124                   |
| 65  | 0,208                   | 170 | 0,088                   |
| 80  | 0,175                   | 200 | 0,074                   |

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алюминий**  
 безводные окислы, анализ 581  
 выделение купфером 337  
 — оксихинолином 337  
 — танином 707  
 определение 334  
 — весовое по разности 90, 163, 379, 585  
 — — фосфатным методом 339  
 — — фторидным методом 338  
 — — через алюминат 394  
 — колориметрическое 253, 937  
 — объемное 576, 583  
 отделение железа на ртутном катоде 334
- Алюмосиликаты**  
 анализ 581, 587  
 методы разложения 582
- Амальгамы**  
 восстановление металлов 749  
 приготовление 752
- Аммиак**  
 испытание на чистоту 59  
 очистка 60  
 удельный вес и концентрация 1042
- Аммоний**  
 карбонат, приготовление 62  
 молибдат, приготовление 65  
 роданид, титрованный раствор 51  
 хлорид, приготовление 62
- Аммоний-ион, определение в водах** 972
- Аммонийные соли, разрушение** 94, 667
- Андалузит, анализ** 587
- Аскарит** 126
- Барий**  
 определение в виде сульфата 130, 225, 228  
 отделение от кальция и стронция 132  
 поведение в ходе анализа 131
- Барий-сульфат**  
 определение 228  
 растворимость 227
- Барит едкий, титрованный раствор** 50
- Барит и целестин, анализ** 227
- Баритовые руды, анализ** 227
- Бериллиевые минералы и руды, полный анализ** 642
- Бериллий**  
 аналитическая характеристика 629  
 определение весовое 635  
 — — в виде окиси 633, 635  
 — — в виде оксихинолята 634  
 — — в виде фосфата 632  
 — колориметрическое с бериллоном 640  
 — — с хиализарином 638  
 — объемное трилоно-арсенатным методом 636  
 — танниновым методом 635  
 отделение оксихинолином 634  
 — содовым методом 633
- Бокситы**  
 анализ 573  
 содержащие хром, анализ 579
- Бор**  
 качественные реакции 274  
 определение весовое 279  
 — колориметрическое с кармином 280, 1021  
 — — по окраске иода 282  
 — объемное 283  
 отгонка борнометилового эфира 278  
 отделение от железа и алюминия 277  
 подготовка раствора 276  
 разложение пород 277  
 удаление из растворов 84, 122, 238
- Бораты, полный анализ** 285
- Борная кислота, определение в водах** 1021
- Бромат калия, титрованный раствор** 495
- Бром-ион**  
 определение иодометрическое 209, 992  
 — колориметрическое 991, 996  
 — электрохимическое 210, 992, 998

**Ванадиевые руды, разложение 784****Ванадий**

- аналитическая характеристика 783
- выделение ванадата свинца 786
- с гидроокисями 786
- определение весовое 793, 794
- колориметрическое 787, 788
- — в присутствии хрома 789
- объемное 790, 791
- потенциометрическое 792
- отделение едким натром 785
- купфером 786
- от тяжелых металлов 785
- электролизом с ртутным катодом 786

поведение в ходе анализа 794

схемы определения 795

**Винная кислота, разрушение 706****Висмут**

- выделение в виде бромоксида 524
- внутренним электролизом 527
- карбонатом аммония 526
- с гидроокисью железа 527
- сероводородом 523
- определение весовое 530, 531
- в водах 938
- внутренним электролизом 531
- колориметрическое 528
- полярографическое 938
- таблица свойств соединений 437

**Висмутовые руды, разложение 522****Вода**

- гигроскопическая, определение 127, 168, 205, 221, 232, 579
- дистиллированная, испытание на чистоту 54
- определение в солях 205
- по Пенфильду 39
- сжиганием 41
- сплавлением с бихроматом 41
- с вольфрамом 39

**Воды**

- купоросные, анализ 927
- природные, контроль результатов анализа 1027
- определение физических свойств 887
- отбор проб 876
- форма выражения результатов анализа 873

**Вольфрам**

- аналитическая характеристика 817
- определение весовое 825
- колориметрическое 819
- сопутствующих элементов 831
- осаждение органическими реагентами 828

**Вольфрам**

- осаждение с применением желатинны 830
- отделение от молибдена 835
- от олова 835

**Вольфрамовые минералы, полный анализ 838****Вольфрамовые руды, разложение 818****Гипохлорит калия см. Калня гипохлорит****Гипс и ангидрит, анализ 217****Глины, анализ 141****Двуокись углерода см. Углерода двуокись****Дипикриламины**

приготовление 63

регенерация 65

**Дитизон, выделение металлов 939****Железные руды**

определение примесей 318

полный анализ 342

разложение 298

**Железо**

влияние мешающих элементов 308

восстановление амальгамами 936

— висмутом 307

— сероводородом 307

— хлоридом олова 303, 305

выделение электролизом на ртутном катоде 334

определение колориметрическое, роданидным методом 346

— — сульфосалициловым методом 347, 934

— объемное 302

— — комплексометрическое 309

— — меркуриметрическое 310

— — перманганатометрическое 100, 231, 306, 396

— — хроматометрическое 303, 305, 307

отделение в виде сульфида 660

таблица свойств соединений 289

**Железо закисное**

определение колориметрическое 254, 932

— объемное в разлагаемых рудах 312

— — в силикатных породах 98, 314

— — разложением кислотой под давлением 389

— — разложением фосфорной кислотой 391

**Железо металлическое, определение 316**

- Железо** общее, определение 299  
растворимое, определение 311  
**Жесткость** воды, определение 946
- Золото**, определение мокрым путем 867
- Золото и серебро**  
анализ королька 863  
плавка на капелях 858  
пробирный анализ 850  
тигельная плавка 855  
шерберная плавка 856
- Индикаторы** 61  
для колориметрического определения pH 895  
для комплексометрических определений 950
- Иод**, титрованный раствор 54, 549  
**Иод-ион**, определение в водах 1000
- Кадмий**  
определение в водах 939  
— весовое в виде сульфата 488  
— с  $\beta$ -нафтохинолином 486  
— колориметрическое 488  
— полярографическое 607, 611, 620, 939  
переведение в раствор 445, 449  
таблица свойств соединений 437
- Калий**  
определение дипикриламиновым методом 112, 199  
— кобальтинитритным методом 113, 967  
— при малом содержании в солях 200  
— тетрафенилборатным методом 970  
— хлорным методом 198  
— хлороплатинатным методом 113
- Калий и натрий** см. **Металлы щелочные**
- Калия**  
бромат, титрованный раствор 495  
бисульфат, приготовление 66  
бифторид, приготовление 66  
бихромат, приготовление 52  
глюкохлорит, приготовление 71  
перманганат, титрованный раствор 51  
роданид, титрованный раствор 51  
хлоростаннат, приготовление 468
- Кальций**  
определение весовое 92, 195  
— объемное комплексометрическое 165, 957  
— — перманганатометрическое 93, 165, 377
- Кальций**  
определение после совместного осаждения с фосфатом магния 166  
— при высоком содержании магния 97, 195  
— ускоренным методом 250, 378, 578  
отделение от стронция и бария 132
- Кальция**  
карбонат для определения агрессивной двуокиси углерода при приготовлении 67  
— для определения щелочных металлов, приготовление 61  
фторид, определение содержания в флюорите 269 и сл.
- Карбонат и гидрокарбонат-ионы**, определение 974
- Карбонат-ион**, определение объемное 204
- Карбонатные породы**  
анализ термонесовой 169  
— технический 149, 155  
— фазовый 173  
— экспрессный 151  
диагностика
- Касситерит**, схема анализа 566
- Кварциты**, анализ 142
- Киванит**, анализ 587
- Кислород**  
определение в водах 921  
активный, определение 370
- Кислота**  
азотная, испытание на чистоту 56  
— приготовление кислоты уд. веса 1,5 56  
— титрованный раствор 48  
минеральная свободная, определение 977  
пальмитиновая, приготовление из говяжьего жира 67  
плавиковая, испытание на чистоту 57  
— очистка 58  
серная, испытание на чистоту 56  
— очистка 57  
— титрованный раствор 48  
соляная, испытание на чистоту 55  
— титрованный раствор 48  
фосфорная, испытание на чистоту 57
- Кислоты**  
нафтеновые, определение 1018  
разбавленные растворы, приготовление 1041  
удельный вес и концентрация 1040
- Кобальт**  
выделение  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом 421

- Кобальт**  
 выделение в виде сульфида 422  
 — нитритным методом 418  
 — электролизом 422  
 обзор методов выделения 416  
 определение весовое в виде металла 425  
 — — в виде окиси 424  
 — — нитритным методом 424  
 — колориметрическое роданидным методом 425, 427  
 — — с нитрозо-Р-солью 427  
 — полярографическое 616, 940  
 — потенциометрическое 429  
 отделение гидролизом ацетатов 420  
 — окисью цинка 421  
 — пиридином 420  
 — сероводородом 419  
 поведение в ходе анализа 433  
 таблица свойств соединений 288
- Кобальтовые руды**  
 разложение 416  
 схемы анализа 432
- Кобальто-марганцовые минералы, схема анализа 434**
- Кобальто-мышьяковые минералы, схема анализа 433**
- Константы диссоциации кислот и оснований 1042**
- Концентрация водородных ионов, определение 892**
- Корунд**  
 анализ 583  
 „физический“, определение 586
- Крахмал, приготовление раствора 54**
- Кремниевая кислота**  
 определение в водах 929  
 — колориметрическое 161, 230, 833, 930
- Кремнезем**  
 выделение выпариванием с кислотами 81, 319, 574  
 — с применением желатини 83, 320
- Кремнезем**  
 определение весовое 80, 224, 270, 319, 372  
 — в присутствии бора и фтора 84, 265  
 — источники ошибок 85  
 — при его высоком содержании 84
- Кремнезем „дополнительный“, определение 83**
- Кулферон**  
 осаждение металлов 663  
 разрушение 706
- Лаборатории гидрохимические полевые 880**
- Литий**  
 определение весовое 115  
 — колориметрическое 117  
 отделение ацетоном 116  
 — изоамиловым спиртом 115
- Магний**  
 определение весовое в виде оксигидроксида 96, 956  
 — — в виде пирофосфата 95, 196, 251, 379, 585  
 — источники ошибок 98  
 — колориметрическое 96  
 — объемное 96, 153, 196, 956  
 — — комплексометрическое 165, 962  
 — осаждение совместно с кальцием 166
- Марганец**  
 выделение персульфатами 355  
 — хлоратом калия 354  
 определение в водах 937  
 — весовое 357  
 — колориметрическое периодатным методом 369  
 — — персульфатнокобальтовым методом 369  
 — — персульфатносеребряным методом 368  
 определение объемное висмутатным методом 359  
 — — в осадке двуокиси 366  
 — — перманганатным методом 364  
 — — персульфатно-серебряным методом 361  
 отделение сопутствующих элементов 352  
 таблица свойств соединений 288
- Марганцовые руды**  
 полный анализ 372  
 разложение 350
- Медные руды**  
 полный анализ 591  
 разложение 445, 449
- Медь**  
 выделение сероводородом 465  
 — солью Рейнеке 468  
 — тиосульфатом 463  
 — электролизом 468  
 определение в водах 939, 943  
 — весовое 467  
 — колориметрическое 469, 943  
 — объемное, нодомеретрическим методом 463  
 — — нодофтористым методом 466

- Медь**  
 определение полярнографическое 606, 616, 620, 940  
 таблица свойств соединений 437
- Медь, висмут, кадмий и др., выделенные дитизоном** 939
- Медь, кадмий, никель, кобальт, цинк**  
 выделение рубановодородной кислотой 941
- Металлы**  
 тяжелые, определение в водах 939, 942  
 цветные, поведение в ходе анализа 129  
 — таблица свойств соединений 437  
 черные, таблица свойств соединений 288  
 щелочные, определение в присутствии бора 122  
 — — в присутствии хрома 122  
 — — источники ошибок 119  
 — — специальные случаи 121  
 — — суммарное 102, 226  
 — — ускоренным методом 107  
 — переводение в раствор 102, 105, 107
- Молибден**  
 аналитическая характеристика 798  
 выделение 800  
 определение в водах 944  
 — весовое 810  
 — колориметрическое 804  
 — объемное 813  
 осаждение молибдата свинца 801, 810  
 — сероводородом 802  
 переводение в раствор 810
- Молибден окисленный, определение** 813
- Молибденовые руды, полный анализ** 814
- Муткомор** 956
- Мышьяк**  
 выделение гипофосфитом 495  
 — отгонкой 492  
 — сероводородом 498  
 определение в водах 1025  
 — колориметрическое 507  
 — — гипофосфитным методом 505  
 — — методом Марша 508  
 — — по Гутцейту 504, 506, 1029  
 — объемное 424, 496, 497, 500  
 — ускоренным методом 502, 503  
 таблица свойств соединений 437
- Мышьяковые руды**  
 полный анализ 593  
 разложение 490, 501, 502
- Натрий**  
 определение по разности 104, 200  
 — прямое 114, 963
- Натрий и калий см. Металлы щелочные**
- Натрий-ион, определение в водах** 946
- Натрия**  
 кобальтинитрит, приготовление 62  
 тиосульфат, титрованный раствор 53
- Нафтенновые кислоты, определение** 1018
- β-Нафтохинолин, синтез и регенерация** 68
- Никелевые минералы и руды, схемы полного анализа** 413
- Никелевые руды, разложение** 404
- Никель**  
 выделение 405, 406, 412  
 — диметилглиоксимом 405  
 — электролитическое 406, 412  
 определение весовое 410  
 — колориметрическое 406, 409  
 — полярнографическое 616, 941  
 — электролитическое 412  
 поведение в ходе анализа 413  
 таблица свойств соединений 288
- Ниобий**  
 определение роданидным методом 683, 702  
 отделение от тантала 676
- Ниобий и тантал**  
 аналитическая характеристика 647  
 выделение виннокислым гидродитизоном 662  
 — купфером 663  
 — с желатиной 694  
 — танином 665, 669, 694  
 — фениларсоновой кислотой 666  
 — фторидтантаниновым методом 670  
 — хлоридтантаниновым методом 669, 693  
 определение абсорбциометрическим методом 687  
 — в рудах 686  
 — — содержащих касситерит 699  
 — гидролитическим методом 703  
 — колориметрическими методами 683  
 — пирогалловотантаниновым методом 693  
 — пирогалловым методом 684, 687, 695  
 — хроматографическим методом 691  
 отделение от вольфрама 673  
 — от железа 660

- Ниобий и тантал  
   отделение от кремнезема 658  
   — от олова 659  
   — от титана 668  
   — от циркония 671  
   — от циркония и фосфора 672  
   поседение в ходе анализа пород 719  
   разделение гипофосфитным методом 676  
   — таниновым методом 678  
   — хроматографическим методом 680  
   разложение минералов в руд 652
- Ниоботанталаты  
   окислительная схема анализа 716  
   полный анализ 704  
   тарtratная схема анализа 705  
   фторидная схема анализа 708
- Нитрат-ион, определение 204, 1005  
 Нитрит-ион, определение 1011
- Объемный вес  
   определение гидростатическим взвешиванием 33  
   — с помощью объемомеров 35
- Объемомер Журавлева 36
- Окислы полоторные  
   определение 88, 156, 222, 376, 398, 575  
   отделение от марганца 376
- Окисляемость воды, определение 1012
- Олово  
   восстановление алюминием 549  
   — водородом 563  
   — железом 556  
   — свинцом 547  
   определение весовое 562, 564  
   — колориметрическое 559  
   — объемное 544, 549, 557  
   — полярнографическое 620, 625  
   — ускоренными методами 556  
   отделение от вольфрама 551, 553  
   — от кремнезема 551, 557, 564  
   — от мышьяка и сурьмы 551, 554, 564  
   — от титана 551, 555  
   — от фтора 555  
   — сероводородом 551, 554  
   таблица свойств соединений 437
- Оловянные руды  
   полный анализ 595  
   разложение 542, 544, 546;  
   фазовый анализ 568, 627
- Органические вещества, разрушение 667
- Пески, анализ 142
- Платина, колориметрическое определение 866
- Платиновые металлы, пробирийный анализ 862
- Потенциал окислительно-восстановительный, определение 914
- Потери при прокаливании, определение 168, 223, 232, 333, 380, 579
- Пробы  
   дробление 13  
   подсушка 12  
   разделка 7  
   сокращение 16
- Произведения растворимости, таблица 1043
- Рассолы  
   анализ 1030  
   определение удельного веса 103  
   отбор пробы 1030  
   подготовка пробы 1033
- Растворы  
   процентные, приготовление 46  
   титрованные, приготовление 47
- Редкоземельные элементы  
   анализ фосфатов 730, 743  
   — фторкарбонатов 728  
   аналитическая характеристика 722  
   определение в минералах и концентратах 728  
   — при малом содержании 731  
   отделение от тория 734  
   полный анализ минералов 742  
   разделение на группы 740  
   разложение минералов и руд 728  
   суммарное выделение в виде гидроокисей 727  
   — — в виде оксидов 710, 726  
   — — в виде фторидов 708
- Редуктор 751
- Ртуть  
   вогонка 535  
   определение весовое в виде амальгамы 538  
   — — в виде сульфида 536  
   — колориметрическое 539  
   — объемное 535, 537  
   — с солью Рейнеке 536  
   очистка 69  
   переведение в раствор 531  
   таблица свойств соединений 437
- Руссидаты металлов, выделение 941
- Рубидий, определение 119, 212
- Руды полиметаллические, полный анализ 589, 594
- Рутил, анализ 758
- Сахар инвертный, приготовление 285
- Свипец  
   выделение аммиачной перекисью водорода 455



## Свинец

- выделение в виде сульфата 451
- в виде сульфида 457
- в виде хромата 452, 454
- определение бариево-хроматным методом 454
- в ядах 938
- весовое 457, 458
- колориметрическое 459, 460
- объемное 451, 454
- полярографическое 618, 620, 938
- таблица свойств соединений 437

## Свинцовые руды

- полный анализ 592
- разложение 445, 449

## Селен и теллур

- аналитическая характеристика 840
- выделение 843
- определение весовое 845
- колориметрическое 846
- разделение 845, 847
- разложение навески 841
- схемы анализа 848

## Сера

- определение общего содержания 170, 177, 182, 380
- осаждение сульфата бария 179
- разложение пород 177
- сульфатная, определение весовое 184, 185, 218
- — объемное 219
- сульфидная, определение 185
- элементарная, определение 186

## Серебро, определение мокрым путем

- 592

## Серебро, азотнокислородное, титрованный раствор

- 50

## Серебро и золото см. Золото и серебро

## Сероводород, определение в водах

- 923

## Сидераты

- разложение 76 и сл.
- специальные случаи анализа 137

## Сплав, шкалы 1045

## Скандий, отделение и определение

- 741

## Слюда, анализ 140

## Соли природные

- анализ нерастворимого остатка 206
- общая схема анализа 192
- определение микрокомпонентов 209
- приготовление водной вытяжки 192

## Сплавление

- с бифторидом калия 673, 690, 766
- с бурой 582, 765
- с перекисью натрия 383, 766
- с пиросульфатами 386, 653
- с содой 77

## Стронций

- определение 131, 225, 231
- отделение от кальция и бария 132, 963

## поведение в ходе анализа 131

## Сульфат-ион, определение в водах 980

## Сульфаты

- алюминия и железа, анализ 232
- щелочноземельных металлов, анализ 216

## Сурьма

- определение колориметрическое 518, 520
- объемное 515
- отделение от меди и мышьяка 515, 517
- таблица свойств соединений 437
- трихлористая, приготовление 63

## Сурьмяные руды

- полный анализ 594
- разложение 511

## Сухой остаток, определение в водах

927

## Тантал

- определение пирогалловым методом 684, 687
- экстракционным методом 700

## Тантал и ниобий см. Ниобий и тантал

## Теллур см. Селен

## Титан

- аналитическая характеристика 745
- определение весовое 755
- колориметрическое 90, 100, 753
- объемное 749, 750
- отделение сопутствующих элементов 747
- переведение в раствор 747

## Титановые минералы, полный анализ

755

## Титаномагнетит, полный анализ 758

## Трилон Б 950

## Турмалин, анализ 139

## Углерод, определение 137, 257

## Углерода двуокись

- агрессивная, определение 919
- определение весовое 124, 381
- газометрическое 917
- объемное 151, 915
- сжиганием 41

## Удельный вес вод 890

- Удельный вес**  
 определение гидростатическим взвешиванием 31  
 — пикнометрическое 27, 31  
 расколов. определение 1034
- Факторы весового анализа** 1043
- Флюорит**  
 определение фторида кальция 269  
 полный анализ 270
- Фосфаты**  
 определение фосфора 239  
 — элементов, сопутствующих фосфору 250  
 полный анализ 257, 743
- Фосфор**  
 определение весовое в виде пирофосфата магния 240, 328  
 — — в виде фосфомолибдата 327  
 — — стандартным цитратным методом 239  
 — ионообменным методом 243  
 — колориметрическое в виде молибденовой соли 245, 311  
 — — в виде фосфорованадиемолибдата 126, 329, 380  
 — методом гидростатического взвешивания 247  
 — объемное в железных рудах 327  
 — — в фосфатах 241  
 сопоставление методов 249, 250
- Фтор**  
 выделение кремнефторида 261  
 1003  
 — фторида кальция 265  
 — фторхлористого свинца 268  
 определение 260  
 — весовое в виде фторида кальция 265  
 — — в виде фторхлористого свинца 264  
 — колориметрическое 133, 256, 263, 1004  
 — объемное 263, 264
- Фтор и кремнезем, определение из одной навески** 265
- Фторид кальция** определение в флюорите 269
- Фториды**, полный анализ 270
- Хлор**  
 определение весовое 136, 202, 256, 986  
 — объемное аргентометрическое 202, 98  
 — — меркуриметрическое 987
- Хром**  
 определение колориметрическое 401  
 — объемное 387  
 таблица свойств соединений 288  
 удаление из раствора 397
- Хромиты**  
 определение закисного железа 389, 391  
 полный анализ кислотным разложением 396  
 — — сплавлением 393
- Хромовые руды**, разложение 382
- Цезий**, определение весовое 118
- Целестин**, анализ 232
- Цериевая и иттриевая группы**, разделение 740
- Церий**  
 выделение броматным методом 738  
 — иодатным методом 736  
 определение весовое 737  
 — колориметрическое 740  
 — объемное 739
- Цинк**  
 определение весовое 479, 480  
 — объемное комплексометрическое 481  
 — — ферроцианидным методом 482  
 — полярографическое 608, 612, 620, 939  
 отделение аммиаком 478  
 — гидролитическим методом 477  
 — метиловым фиолетовым 473  
 — пиридином 477  
 — фосфатным методом 478  
 — экстрагированием 475  
 схемы анализа 482  
 таблица свойств соединений 437
- Цинк-уранил-ацетат**, приготовление 62
- Цинковые руды**  
 полный анализ 593  
 разложение 445, 449, 470
- Цинхонин**, регенерация 68
- Циркониевые минералы**, полный анализ 780
- Циркониевые руды**, методы обогащения 779
- Цирконий и гафний**  
 аналитическая характеристика 762  
 определение весовое в виде окиси 768, 770  
 — — в виде фосфата 772  
 — — в железистых рудах 780  
 — колориметрическое 774  
 — с мыдальной кислотой 773  
 отделение в виде арсената 771

- Цирконий и гафний  
— купферном 768  
— миндальной кислотой 773  
— фенидарсоновой кислотой 770  
переведение в раствор 764
- Щелочи едкие  
испытание на чистоту 58  
приготовление раствора 59  
удельный вес и концентрация 1041
- Щелочные металлы см. Металлы щелочные
- Электрод  
водородный 905  
каломельный 904  
стеклянный 909  
хингидронный 907
- Электролиз  
внутренний 469, 527, 531  
с ртутным катодом 334