

## Глава 4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

## АЗОТ

Определение нитратного азота  $\text{NO}_3^-$ *Осаждение нитроном*

*Ход анализа.* К нейтральному раствору нитрата добавляют 10 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавляют водой до 60—80 мл. Нагревают почти до кипения и добавляют 10 мл раствора ацетата нитрона. Выдерживают раствор с осадком в ванне с ледяной водой ( $0^\circ\text{C}$ ) 2 ч. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 с отсасыванием. Осадок промывают холодным фильтратом, затем 10—15 мл ледяной воды малыми порциями. Осадок с тиглем сушат 45 мин при  $110^\circ\text{C}$  и взвешивают нитрат нитрата ( $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ )· $\text{HNO}_3$ . Фактор пересчета нитроната на  $\text{HNO}_3$  — 0,1679; на  $\text{NO}_3^-$  — 0,1652.

**Мешают:**  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , так как они тоже дают труднорастворимые осадки.

**Р е а к т и в**

Ацетат нитрона. Смешивают 5 г нитрона с 5 мл ледяной уксусной кислоты и все растворяют в 100 мл воды. Раствор фильтруют через стеклянную фильтрующую воронку или фарфоровый фильтрующий тигель. Хранят на холоду в темном месте.

*Осаждение  $\alpha$ -динафтодиметиламино*

*Ход анализа.* К раствору пробы нитрата добавляют 10 мл 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают до кипения и добавляют 10 мл раствора  $\alpha$ -динафтодиметиламина. После охлаждения дают постоять 3 ч и затем фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 с отсасыванием, промывают холодной водой. Осадок с тиглем сушат при  $110^\circ\text{C}$  1 ч и взвешивают. Фактор пересчета осадка  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HNO}_3$  на  $\text{HNO}_3$ —0,1748; на  $\text{NO}_3^-$  — 0,1720. Определению мешают галогениды.

**Р е а к т и в**

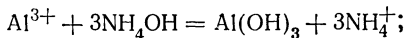
$\alpha$ -Динафтодиметиламин. Растворяют 10 г реактива в 50 мл ледяной уксусной кислоты при нагревании и добавляют 50 мл воды.

**АЛЮМИНИЙ****Определение  $\text{Al}^{3+}$  в растворе***Осаждение аммиаком*

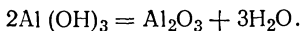
*Ход анализа.* К раствору пробы объемом  $\sim 150$  мл, содержащему  $\sim 50$  мг  $\text{Al}^{3+}$ , добавляют до 5 г сухого хлорида аммония (в зависимости от кислотности). Смесь перемешивают до растворения хлорида аммония и нагревают раствор до  $\sim 70^\circ\text{C}$ , затем добавляют по каплям разбавленный аммиак (1 : 1) до слабого запаха. Смесь хорошо перемешивают и кипятят короткое время, дают осадку осесть и декантируют

раствор через фильтр красная лента. Осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  промывают 2—3 раза декантацией 2 %-ным горячим раствором нитрата аммония с несколькими каплями аммиака. Промывают на фильтре 3—4 раза тем же раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Осадок завертывают в фильтр, помещают во взвешенный фарфоровый или платиновый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при  $1200^\circ\text{C}$  в муфельной печи или на газовой горелке с дутьем в течение 20—30 мин. Взвешивают оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Уравнение реакции осаждения:



реакции прокаливания:



Фактор пересчета  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $2\text{Al}$  равен 0,5292.

При осаждении следует избегать избытка аммиака, так как это ведет к некоторому повышению растворимости осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Лучше осаждение вести в присутствии 2—3 капель 0,2 %-ного раствора индикатора метилового красного до появления желтого окрашивания. К промывной жидкости — 2 %-ному раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  добавляют аммиак также до появления желтого окрашивания метилового красного. Полнота осаждения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  достигается при pH 5,2.

Для облегчения фильтрования и промывания осадка иногда к раствору с осадком добавляют фильтробумажную массу. Прокаливание при  $1200^\circ\text{C}$  ведут ~20 мин, чтобы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  перевести в негигроскопическую форму. Органические кислоты (щавелевая, винная, лимонная) должны отсутствовать, так как они повышают растворимость  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ . Промывание осадка раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с добавкой  $\text{NH}_4\text{OH}$  ведут для предотвращения перехода  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в коллоидный раствор.

*Осаждение уротропином [гексаметилентетрамином ( $\text{CH}_2$ )<sub>6</sub>N<sub>4</sub>]*

*Ход анализа.* К 500 мл раствора, содержащего ~80 мг  $\text{Al}^{3+}$ , добавляют 12 г сухого хлорида аммония и 2—3 капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого. Нагревают раствор до кипения и добавляют по каплям 10 %-ный раствор уротропина до перехода красной окраски индикатора в желтую. Нагревают смесь 1—2 ч на водяной бане, дают осадку отстояться, фильтруют и промывают осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , как описано выше. Прокаливают до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Осаждение о-оксихинолином в уксуснокислой среде*

*Ход анализа.* К 100—150 мл слабо минеральнокислого раствора, содержащего ~30 мг  $\text{Al}^{3+}$ , добавляют 15 мл 3 %-ного ацетатного раствора о-оксихинолина. Нагревают до кипения, снимают с плитки и при непрерывном перемешивании добавляют по каплям 2 н. раствор ацетата аммония. Если появилась муть, то добавление раствора ацетата прекращают, раствор нагревают и перемешивают до образования кристаллической пленки. Добавляют медленно еще 25 мл раствора ацетата аммония и кипятят еще 10 мин. Можно вместо кипячения оставить на 4—5 ч при  $60^\circ\text{C}$ . Горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 с отсасыванием, промывают осадок сначала горячей водой, затем холодной до исчезновения окрашивания фильтра. Осадок с фильтром сушат до постоянной массы при  $130^\circ\text{C}$ . Взвешивают оксинат алюминия  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_9\text{ON})_3$ . Фактор пересчета на  $\text{Al}$  — 0,05872.

Осадок можно отфильтровать через фильтр красная лента, затем прокалить его при  $1200^\circ\text{C}$  до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Фактор пересчета  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $2\text{Al}$  — 0,5292.

## Реактив

Раствор о-оксихинолина, ацетатный 3 %-ый. Растворяют 3 г о-оксихинолина в нескольких миллилитрах ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. К раствору добавляют по каплям разбавленный аммиак (1:1) до начала образования мути. Появившуюся муть растворяют добавлением по каплям разбавленной уксусной кислоты (1:1). Раствор устойчив в хранении.

### *Осаждение о-оксихинолином в виннокислой среде*

**Ход анализа.** К раствору пробы добавляют 2—3 г сухой винной кислоты (для отделения Al от Be, Mg и др.). Это предотвращает осаждение  $Al(OH)_3$  от действия аммиака. Далее добавляют 1—5 г сухого хлорида аммония и нейтрализуют раствор по метиловому красному аммиаком (1:1) по каплям до желтого окрашивания (до pH 4,5—9,5). Нагревают смесь до 70 °С, добавляют при перемешивании по каплям 3 %-ый ацетатный раствор о-оксихинолина до полного осаждения  $Al^{3+}$  (до исчезновения образования мути в месте падения капли в растворе над осадком). Добавляют 1 мл аммиака (1:1) и нагревают 5 мин. Избытка аммиака следует избегать. Осадок оксината алюминия, отфильтровывают, промывают и сушат при 130 °С, как описано выше.

Преимущество методики состоит в том, что осадок оксината алюминия получается кристаллический, легко фильтруемый и промываемый. Мешающие тяжелые металлы комплексуют цианидом.

### *Осаждение купференом*

**Ход анализа.** Из слобокислого раствора соли  $Al^{3+}$  осаждают на холоду (20 °С) полупрозрачным избытком 6 %-ного раствора купферона, хорошо перемешивают, дают осадку отстояться и сразу же фильтруют через фильтр красная лента. Промывают осадок 0,15 %-ным раствором купферона с добавлением той же кислоты, что и в исходном растворе, до той же кислотности. Влажный фильтр просушивают, озоляют и прокаливают при 1200 °С до  $Al_2O_3$ . Щелочные металлы ускоряют осаждение и не адсорбируются осадком. Осадок купфероната не имеет строго определенного состава и поэтому не может быть весовой формой. Фактор пересчета  $Al_2O_3$  на  $2Al$  — 0,5292.

### *Осаждение гидрофосфатом аммония*

**Ход анализа.** К солянокислому раствору  $Al^{3+}$  добавляют по каплям 2 н. раствор  $NH_4OH$  до нейтральной реакции по лакмусу или до появления первой мути. Добавляют 3 мл 10 %-ного раствора  $HCl$  для растворения мути. Разбавляют раствор до ~400 мл, добавляют 12 мл ледяной уксусной кислоты и 5 г сухого гидрофосфата аммония  $(NH_4)_2HPO_4$ . Смесь кипятят 15 мин и фильтруют с фильтробумажной массой через фильтр белая лента. Промывают горячим 5 %-ным раствором нитрата аммония или горячей водой. Осадок сушат, озоляют и прокаливают 30 мин при 1100 °С; заканчивают прокаливание при 1200 °С до постоянной массы. Взвешивают  $AlPO_4$ . Фактор пересчета  $AlPO_4$  на  $Al$  — 0,2212.

## **Определение алюминия в магниевых сплавах**

### *Осаждение бензоатом аммония*

**Ход анализа.** Помещают 0,25 г сплава в стакан вместимостью 300 мл, добавляют 20 мл воды и небольшими порциями 20 мл разбавленной  $HCl$  (1:1). По окончании бурной реакции и полного растворения спла-

ва прибавляют 8—10 капель концентрированной  $\text{HNO}_3$  и кипятят до удаления оксидов азота. Если раствор мутный, его фильтруют через фильтр белая лента в стакан вместимостью 300 мл. Фильтр промывают 6—8 раз горячим 2 %-ным раствором  $\text{HCl}$ .

Холодный раствор объемом  $\sim 120$  мл нейтрализуют добавлением аммиака (1 : 1) до появления слабой не исчезающей мути. К раствору добавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты и 25 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония. Затем медленно при перемешивании добавляют 30 мл 10 %-ного раствора бензоата аммония. Раствор с выпавшим осадком кипятят  $\sim 5$  мин при перемешивании и фильтруют через фильтр белая лента. Стенки стакана и осадок промывают на фильтре 10 раз промывной жидкостью (100 мл 10 %-ного раствора бензоата аммония смешивают с 80 мл воды, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 1 л водой).

Фильтр с осадком в платиновом тигле с крышкой осторожно просушивают, затем озоляют до полного сгорания фильтра и прокаливают при  $1000^\circ\text{C}$  до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В результате определения вводится поправка на железо. Содержание алюминия (%) вычисляют по формуле:

$$\text{Al} = \frac{A \cdot 100}{m - (\text{Fe} \cdot 1,430)} 0,5292,$$

где  $A$  — масса прокаленного осадка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , г;  $m$  — навеска, г; 1,430 — коэффициент пересчета железа на оксид железа (III); 0,5292 — фактор пересчета  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $2\text{Al}$ .

## Определение алюминия в феррохроме (от 0,5 до 1,5 %)

### Осаждение бензоатом аммония

*Ход анализа.* Берут 1,000 г феррохрома в стакан вместимостью 400 мл и растворяют при нагреве в 40 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1). После растворения добавляют по каплям 1—3 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  до прекращения вспенивания. Прибавляют к раствору 50 мл хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  (57 %-ной), накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до появления обильных паров хлорной кислоты и окрашивания раствора солями  $\text{Cr}$  (VI). Раствор с солями охлаждают, смывают осадок со стенок стакана водой и снова выпаривают до паров  $\text{HClO}_4$ . Прибавляют по каплям концентрированную  $\text{HCl}$  для отгона хрома в виде красно-бурых паров хлористого хромилла  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .

Выпаривание до паров  $\text{HClO}_4$  для окисления хрома до хромата и отгонки хлористого хромилла повторяют 2—3 раза до полного прекращения выделения паров хлористого хромилла.

После охлаждения добавляют 50 мл горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток ( $\text{SiO}_2$ ) на фильтр белая лента с фильтробумажной массой. Осадок промывают 2—3 раза горячей разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 20) и 3 раза горячей водой. Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, затем озоляют при  $500^\circ\text{C}$ . Остаток в тигле смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 2—3 капли разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и 3—5 мл концентрированной фтористоводородной кислоты. Содержимое тигла осторожно выпаривают до удаления паров серной кислоты. К сухому остатку в тигле добавляют 0,5—1,0 г безводного карбоната натрия и сплавляют при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. После охлаждения плав выщелачивают в 10—20 мл горячей воды и присоединяют к основному раствору.

После охлаждения раствор разбавляют до  $\sim 300$  мл водой, прибавляют 5 г сухого хлорида аммония, 1 мл тиогликолевой кислоты (для маскировки остатков хрома), 40 мл раствора ацетата аммония (100 г/л) и 20 мл 10 %-ного раствора бензоата аммония. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Затем раствор нагревают до  $80^\circ\text{C}$ , если при этом выделяется осадок, его растворяют добавлением по каплям разбавленной  $\text{HCl}$  (1:1). Нейтрализуют раствор аммиаком (1:1) по универсальной индикаторной бумажке до pH 3,5—4,0, кипятят 2—3 мин и оставляют на 30 мин в теплом месте. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 8—10 раз горячей промывной жидкостью (состав см. выше). Если осадок бензоата алюминия оказался не белым, то его переосаждают. Для этого его растворяют на фильтре в теплой разбавленной  $\text{HCl}$  (1:1), промывают фильтр 8—10 раз горячей водой и осаждают  $\text{Al}^{3+}$  бензоатом аммония, как и в первый раз.

Осадок с фильтром помещают во взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают при  $1100\text{—}1200^\circ\text{C}$  в течение 30—40 мин. После охлаждения в эксикаторе взвешивают  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Фактор пересчета  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $2\text{Al}$  — 0,5292.

## БАРИИ

### Определение $\text{Ba}^{2+}$ в растворе

#### *Осаждение сульфатом*

*Ход анализа.* Нагревают 50 мл раствора пробы до кипения. Одновременно нагревают в большом стакане 200 мл воды, содержащей полуторный расчетный избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Большого избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  следует избегать. Раствор пробы медленно вливают в раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , не прекращая нагревания, при непрерывном перемешивании. После смывания осадка со стенок стакана, раствор с осадком кипятят еще несколько минут при перемешивании стеклянной палочкой. При этом образуется крупнокристаллический осадок, пригодный к немедленному фильтрованию. Для того, чтобы убедиться в полноте осаждения, к отстоявшемуся прозрачному раствору над осадком добавляют каплю 0,2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в месте введения капли не должно появиться мути. Раствор декантируют через фильтр синяя лента, осадок переносят на фильтр, промывают горячей водой до удаления сульфат-иона. Осадок с фильтром помещают в фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при  $700\text{—}800^\circ\text{C}$  до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе взвешивают  $\text{BaSO}_4$ . Фактор пересчета  $\text{BaSO}_4$  на  $\text{Ba}$  — 0,5885.

Свободные кислоты  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  повышают растворимость осадка  $\text{BaSO}_4$ ; нитраты и хлориды соосаждаются, щелочные металлы также. Эта методика дает наиболее точные результаты; мешают: железо, стронций и кальций.

#### *Осаждение дихроматом калия*

*Ход анализа.* К 200 мл разбавленного раствора  $\text{Ba}^{2+}$  прибавляют 5 мл концентрированной  $\text{HCl}$ . После нагревания до  $\sim 80^\circ\text{C}$  добавляют 10 мл 40 %-ного раствора ацетата аммония. Для осаждения  $\text{Ba}^{2+}$  добавляют 25 мл 10 %-ного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (можно осаждают раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , но  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  применять нельзя!). Растворяют в полученной смеси 10 г мочевины (карбамида). Нагревают до кипения, если образовался осадок, закрывают стакан стеклом и кипятят 1 ч. Осадок имеет свойство подниматься вверх по стенкам стакана, поэтому его

время от времени смывают со стенок в раствор. После охлаждения раствор фильтруют и промывают осадок на фильтре синяя лента 0,5 %-ным раствором  $K_2Cr_2O_7$ , затем промывают 0,5 %-ным раствором ацетата аммония до удаления бихромат-иона и наконец малой порцией теплой воды. Фильтр с осадком сушат 1 ч при  $120^\circ C$ , озоляют и прокаливают при  $500-600^\circ C$ . Взвешивают  $BaCrO_4$ . Фактор пересчета  $BaCrO_4$  на Ba — 0,5421.

Для разложения фторида бария навеску пробы помещают в платиновый тигель, смачивают 10 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной  $HCl$  и 6 мл концентрированной  $HClO_4$ . Смесь выпаривают до появления густых белых паров.

После охлаждения остаток растворяют в воде и ведут анализ, как описано выше.

Навеску сульфата бария для анализа сплавляют с 10 г карбоната натрия  $Na_2CO_3$ . Охлажденный плав выщелачивают в 200 мл воды в течение 45 мин при  $95^\circ C$ , фильтруют и промывают горячим 0,2 %-ным раствором карбоната натрия. Фильтрат выбрасывают. Остаток ( $BaCO_3$ ) растворяют в разбавленной  $HCl$  (1:1), кипятят (для удаления  $CO_2$ ), нейтрализуют аммиаком (1:1) по лакмусу, далее ведут анализ, как описано выше.

Соли бария органических кислот выпаривают с 6 мл концентрированной  $HClO_4$  и 25 мл концентрированной  $HNO_3$ . Охлажденный остаток растворяют в воде и нейтрализуют аммиаком (1:1) по лакмусу и осаждают  $Ba^{2+}$  по описанному выше.

Методику применяют для отделения Ba от Ca и Sr.

## Определение бария в магниевых сплавах

### Осаждение сульфатом

*Ход анализа.* Растворяют 1—2 г сплава в 40 мл разбавленной (1:5)  $H_2SO_4$ , прибавив предварительно 10 мл воды. Раствор нагревают до полного растворения сплава, добавляют 50 мл воды и снова нагревают до кипения, снимают с плитки и оставляют стоять на 4—5 ч. Раствор декантируют через двойной фильтр синяя лента. Осадок промывают в стакане 2—3 раза теплым 0,5 %-ным (по объему) раствором  $H_2SO_4$ , переводят на фильтр и еще промывают 12—15 раз тем же раствором до полного удаления  $Mg^{2+}$ . Осадок сушат, озоляют и прокаливают при  $950^\circ C$  в течение 1—2 ч. Взвешивают  $BaSO_4$ , фактор пересчета  $BaSO_4$  на Ba — 0,5885. Определяют 0,1—1,0 % Ba.

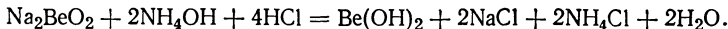
## БЕРИЛЛИЙ

### Определение $Be^{2+}$ в растворе

#### Осаждение аммиаком

*Ход анализа.* К слабокислому горячему раствору добавляют аммиак (1:1) до слабощелочной реакции. Осадок  $Be(OH)_2$  отфильтровывают через фильтр красная лента и хорошо промывают водой. Фильтр в платиновом тигле сушат, озоляют и 30 мин прокаливают при  $800^\circ C$ . Полученный  $BeO$  гигроскопичен и после охлаждения в эксикаторе должен взвешиваться в тигле, закрытом крышкой.

Уравнение реакции осаждения:



Фактор пересчета  $BeO$  на Be — 0,3605.

## Определение бериллия в бинарном сплаве алюминий — бериллий

### Осаждение аммиаком

*Ход анализа.* Растворяют 0,25 г сплава в 25—30 мл разбавленной HCl (1 : 1). После полного растворения добавляют 2—3 капли пероксида водорода (30 %-ного  $H_2O_2$ ) и выпаривают раствор почти досуха. Колбу с раствором охлаждают в воде со льдом и вливают в нее 50 мл концентрированной HCl, тоже охлажденной льдом. Выпавшему осадку  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  дают отстояться, не вынимая колбу из ванны со льдом. Холодный раствор быстро фильтруют через тампон из стеклянной ваты. Сначала декантируют раствор, осадок в колбе промывают 5—6 раз небольшими порциями охлажденной концентрированной HCl, собирая кислоту в фильтрат.

Промывание ведут до полного обесцвечивания осадка и стекающей промывной кислоты; промывают фильтр с осадком еще 2—3 раза и выбрасывают.

Фильтрат выпаривают до 50—60 мл, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления мути, которую растворяют добавлением нескольких капель разбавленной HCl (1 : 1). Добавляют к раствору 30—40 мл 5 %-ного раствора *o*-оксихинолина, 7 г сухого ацетата аммония, нагревают до 60—70 °C и выдерживают при этой температуре 15—20 мин, изредка перемешивая. Если раствора *o*-оксихинолина было добавлено достаточно, то раствор над осадком окрасится в золотисто-желтый цвет. Осадок оксинатов алюминия и железа отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают водой до обесцвечивания промывных вод и выбрасывают.

Фильтрат с промывными водами, содержащий бериллий, выпаривают до 15—16 мл, прибавляют 20 мл концентрированной  $HNO_3$  и снова выпаривают. Операцию выпаривания с  $HNO_3$  повторяют 2—3 раза до полного обесцвечивания раствора. Затем к раствору прибавляют 100 мл воды, 2—3 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного и по каплям аммиак (1 : 1) до желтого окрашивания. Кипятят 1—2 мин, осадок  $Be(OH)_2$  отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 5—6 раз горячей водой. Фильтр с осадком сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °C до постоянной массы. Взвешивают  $BeO$ . Фактор пересчета  $BeO$  на  $Be$  — 0,3603.

## Определение бериллия в рудах (0,1—3 %)

### Осаждение 2,2-диметилгександионом-3,5

*Ход анализа.* Сплавляют 0,25—1,0 г руды в платиновой чашке с 2—5 г гидрофторида калия  $KHF_2$  в муфельной печи при 800—900 °C. К плаву добавляют 15 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1 : 1) и выпаривают раствор до прекращения выделения паров серной кислоты.

Содержимое чашки переводят в стакан вместимостью 400 мл, добавляют 10 мл разбавленной HCl (1 : 1), воды до ~ 100 мл и нагревают до полного растворения солей. Если раствор оказался мутным, его фильтруют через фильтр белая лента. После охлаждения к раствору добавляют 35—40 мл 5 %-ного раствора ЭДТА (для маскировки мешающих элементов), нейтрализуют раствором аммиака (1 : 1) до pH 7—8 по универсальной индикаторной бумажке и прибавляют раствор 2,2-диметилгександиона-3,5 (20—30 мл на 1 мг бериллия). Перемешивают раствор стружкой воды из промывалки (15—20 мл).

При добавлении раствора реактива анализируемый раствор мутнеет; через 2—3 ч осадок формируется в крупные, рыхлые хлопья на дне стакана, раствор над ним становится совершенно прозрачным. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают несколько раз холодной водой, сушат при 45—55 °С до постоянной массы. Взвешивают:  $[\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Be}$ . Фактор пересчета на Ве — 0,03096.

В присутствии ЭДТА определению 1—2 мг Ве не мешают:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , РЗЭ, U (VI),  $\text{Ti}^{4+}$ ; не мешают также  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Мешает  $\text{Sn}^{2+}$ .

Реактив 2,2-диметилгександион-3,5, насыщенный раствор.

Готовят за 2—3 дня до применения, чтобы в нем установилось кетоенольное равновесие.

## Определение бериллия в сплавах

### Осаждение гексамминкобальтхлоридом

*Ход анализа.* Навеску сплава, содержащую ~2 мг Ве, растворяют при слабом нагревании в 10 мл разбавленной HCl (1:1), добавляют 3—5 капель концентрированной  $\text{HNO}_3$  и выпаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают HCl (1:1) и выпаривают досуха. Эту операцию обезвоживания кремниевой кислоты повторяют еще раз.

Остаток растворяют в разбавленной HCl (1:1), разбавляют водой до 10—20 мл, осадок кремниевой кислоты отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают и выбрасывают. Фильтрат выпаривают почти досуха, прибавляют к остатку 1 г сухого хлорида аммония, 10—15 мл насыщенного раствора ЭДТА, 5 мл 10 %-ного раствора винной кислоты и нагревают. К прозрачному раствору добавляют по каплям насыщенный раствор карбоната аммония до полного растворения выпавшего вначале осадка.

К раствору добавляют при перемешивании 1—2 мл насыщенного раствора гексамминкобальтхлорида и 2—5 капель этанола. Через 2—3 мин стакан покачивают, не смешивая слои жидкости, добавляют избыток раствора реактива до появления оранжевой окраски на границе раздела фаз, перемешивают и разбавляют водой до 2—3 %-ной концентрации по сумме солей.

Раствор с осадком оставляют на 1,5—2 ч, затем отфильтровывают осадок на фильтрующий тигель № 3 или 4, доведенный до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Осадок переносят в тигель с 0,2 %-ным раствором гексамминкобальтхлорида. Стенки стакана и тигель споласкивают 2—3 раза промывной жидкостью порциями по 3—4 мл, затем 3 раза по 3 мл 96 %-ного этанола и 2—3 раза диэтиловым эфиром.

Тигель с осадком помещают в вакуум-эксикатор и включают водоструйный насос на 25—30 мин; осторожно впускают через кран воздух в эксикатор. Взвешивают тигель с осадком  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Be}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Фактор пересчета на бериллий — 0,04100; на оксид бериллия — 0,1138.

### Реактивы

Гексамминкобальтхлорид  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .

В минимальном количестве воды растворяют 11 г хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , прибавляют 23 мл 25 %-ного аммиака, 7,4 г хлорида аммония и 1 г хорошо растертого активного угля. Смесь охлаждают на



лду, прибавляют небольшими порциями 4 мл 30 %-ного пероксида водорода, дают остыть до комнатной температуры, затем нагревают 5 мин на водяной бане. Добавляют к смеси HCl (1:1) до кислой реакции, охлаждают, выделившийся осадок отфильтровывают и растворяют на фильтре в горячей воде. Раствор нагревают до 80 °С, прибавляют к нему концентрированную HCl до сильнокислой реакции, охлаждают раствор, осадок  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  отфильтровывают, промывают и высушивают на воздухе. Готовят насыщенный раствор  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  и, разбавляя его, получают 0,2 %-ный раствор.

Раствор для промывания. 60 %-ный этанол, на 100 мл которого прибавлен 1 мл 2 %-ного раствора гексамминкобальтхлорида.

## БОР

### Определение бора в растворе

*Определение в виде бората кальция  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$*

*Ход анализа.* Раствор объемом 30—50 мл, содержащий ~300 мг  $\text{B}_2\text{O}_3$ , нейтрализуют по метиловому красному до слабо-красного окрашивания, затем добавляют еще несколько капель ледяной уксусной кислоты.

Раствор бората переводят в дистилляционную колбу 2 (рис. 17), в колбу 1 на 1/3 вместимости наливают абсолютированный метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

В большом платиновом тигле прокаливают и взвешивают ~1 г чистого оксида кальция. В колбу-приемник 4 пересыпают часть навески оксида кальция и смачивают 10 мл воды. Тигель с прокаленным остатком CaO оставляют для дальнейшего использования.

Дистилляцию начинают с выпаривания раствора бората. Для этого колбу 2 нагревают до кипения, через колбу 1 с метанолом пропускают ток воздуха со скоростью 1—3 пузырька в 1 с. Выпаривание продолжают почти до полного отгона жидкости из дистилляционной колбы. Затем влажный остаток в колбе нагревают на воздушной бане до 140 °С и выдерживают при этой температуре 30 мин. В это время колбу 1 с метанолом нагревают на водяной бане до кипения. Температура кипения метанола 64,5 °С. Через 30—50 мин вся борная кислота будет отогнана, в колбе останется слабо-уксуснокислый остаток.

По окончании дистилляции колбу-приемник 4 с известковым молоком хорошо перемешивают и малыми порциями переводят в платиновый тигель с остатком CaO. Тигель со смесью нагревают

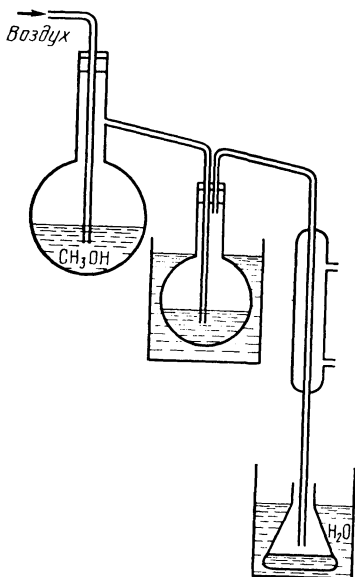
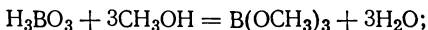


Рис. 17. Аппарат для дистилляции борно-метилового эфира

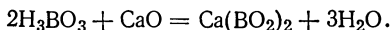
на кипящей водяной бане. Остаток СаО в колбе растворяют в малом количестве СН<sub>3</sub>СООН и переводят в тигель; колбу смывают уксусной кислотой в тигель. После выпаривания досуха тигель прокалывают при 900 °С в течение 30 мин. Охлажденный тигель с остатком взвешивают под крышкой. Остаток СаО в тигле содержит прирост массы вследствие образования Са(ВО<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Уравнение реакции этерификации (для отгона бора):



реакция омыления протекает в обратном направлении.

Реакция образования бората кальция:



Фактор пересчета метабората кальция Са(ВО<sub>2</sub>)<sub>2</sub> на борат-ион ВО<sub>3</sub><sup>3+</sup> равен 1,689.

Содержащие бор силикаты предварительно сплавляют с карбонатом натрия Na<sub>2</sub>СО<sub>3</sub>. Реакцию образования и отгона борнометилового эфира В(ОСН<sub>3</sub>)<sub>3</sub> проводят из слабокислого раствора.

Определение можно закончить титриметрически. Проводят дистилляцию В(ОСН<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, как описано выше, из 10—20 мл раствора, содержащего 5—200 мг В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, с 3 мл концентрированной Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В колбу-приемник помещают 10 мл 1 н. раствора NaOH. После окончания дистилляции содержимое колбы-приемника переводят в серебряный тигель и колбу смывают 10 мл 1 н. раствора NaOH. Выпаривают раствор на водяной бане почти досуха. Добавляют к остатку немного сухого КОН и несколько крупинок Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, затем нагревают, при этом ограниченные вещества окисляются до СО<sub>2</sub>, а сульфит до SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

К щелочному плаву добавляют 10 мл воды, нейтрализуют 2 н. раствором HCl по метиловому красному до явно кислой реакции и переводят в колбу для титрования. Кипятят раствор для удаления СО<sub>2</sub> и нейтрализуют после охлаждения 0,1 н. раствором NaOH (свободным от карбоната) до желтого окрашивания имеющегося метилового красного. Добавляют на каждые 10 мл жидкости по 1 г сухого маннита и по 1 капле 1 %-ного раствора фенолфталеина (в этаноле 70 : 30). Титруют 0,1 н. раствором NaOH до перехода окраски из желтой в розовую. Окраска должна оставаться при дальнейшем добавлении маннита.

1 мл 0,1 н. раствора NaOH соответствует 6,184 мг Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> или 3,482 мг В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>.

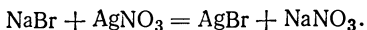
## БРОМ

### Определение бромида в растворе

#### Осаждение нитратом серебра

*Ход анализа.* К 150 мл раствора бромида добавляют несколько капель концентрированной HNO<sub>3</sub> до слабо-кислой реакции. Добавляют избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO<sub>3</sub> и нагревают до кипения при перемешивании. Когда осадок сформируется, проверяют полноту осаждения, горячий раствор декантируют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, переводят осадок на фильтр и промывают горячей водой с несколькими каплями HNO<sub>3</sub>. Тигель с осадком сушат при 120—130 °С в течение 30 мин. После охлаждения взвешивают AgBr.

Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{AgBr}$  на  $\text{Br}^-$  — 0,4255. Все операции проводят при затенении. Мешают:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .

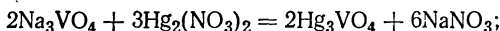
## ВАНАДИИ

### Определение ванадата в растворе

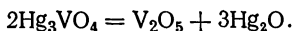
#### Осаждение нитратом ртути (I)

*Ход анализа.* Щелочной раствор ванадата нейтрализуют 2 н. раствором  $\text{HNO}_3$ . Затем раствор нагревают и добавляют избыток 0,1 н. раствора нитрата ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Образовавшийся осадок  $\text{Hg}_3\text{VO}_4$  отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 0,01 н. раствором нитрата ртути (I). Осадок с фильтром сушат во взвешенном тигле, озоляют и прокаливают при  $650^\circ\text{C}$ . Взвешивают  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Уравнение реакции осаждения:



реакции прокаливания:

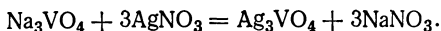


Фактор пересчета  $\text{V}_2\text{O}_5$  на ванадий — 0,5602; на ванадат  $\text{VO}_4^{3-}$  — 1,2639.

#### Осаждение нитратом серебра

*Ход анализа.* Щелочной раствор ванадата нейтрализуют 2 н. раствором  $\text{HNO}_3$ , нагревают и добавляют избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , перемешивают и после охлаждения фильтруют через стеклянный фильтр № 3, промывают холодной водой. Осадок  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  сушат при  $110^\circ\text{C}$  и взвешивают.

Уравнение реакции:



Фактор пересчета ванадата серебра  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  на ванадий — 0,1162; на ванадат  $\text{VO}_4^{3-}$  — 0,2621.

#### Осаждение купфером

*Ход анализа.* К раствору ванадата объемом ~200 мл, содержащему 15 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на холоду добавляют 6 %-ный раствор купферона. Фильтруют осадок через фильтр красная лента и промывают 15 %-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Осадок сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при  $650^\circ\text{C}$  до оксида ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Фактор пересчета  $\text{V}_2\text{O}_5$  на ванадий — 0,5602; на ванадат  $\text{VO}_4^{3-}$  — 1,2639. Мешают:  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$  и  $\text{Zr}$ .

#### Осаждение о-оксихинолином

*Ход анализа.* К нейтральному раствору ~100 мг ванадата в 200 мл добавляют 5 г сухого ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  и при перемешивании 4 %-ный раствор о-оксихинолина в ацетоне до появления желтого окрашивания раствора над осадком. Смесь нагревают до кипения и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой. Осадок сушат при  $130$ — $140^\circ\text{C}$  30—40 мин и взвешивают оксинат состава  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4\text{V}_2\text{O}_3$ . Фактор пересчета на ванадий — 0,1403; на ванадат  $\text{VO}_4^{3-}$  — 0,3164.

Осадок можно прокалить до  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Для этого оксинат отфильтро-

вывают через фильтр красная лента, промытый мокрый осадок в фарфоровом тигле засыпают 1—3 г безводной щавелевой кислоты и медленно поднимают температуру сначала до высушивания осадка, затем до 650 °С для прокаливания до оксида ванадия (V). Взвешивают  $V_2O_5$ . Фактор пересчета  $V_2O_5$  на ванадий — 0,5602; на ванадат  $VO_4^{3-}$  — 1,2639.

## Определение ванадия в феррованадии

### Осаждение диантипирилфенилметаном

*Ход анализа.* Растворяют 0,4 г феррованадия в 20 мл разбавленной  $HNO_3$  (1 : 1). Осаждают Fe(III) 10 %-ным раствором NaOH, осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают горячей водой. Фильтрат с промывными водами доводят в мерной колбе на 200 мл до метки. Отбирают 10,0—20,0 мл раствора, разбавляют водой до ~100 мл, прибавляют 25 мл 96 %-ного этанола и 15 капель 1 н. раствора  $HNO_3$ . Осаждают ванадий 2 %-ным этанольным раствором диантипирилфенилметана (4—5 мл на каждые 10 мг ванадия). Через 30 мин осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают водой с 2—3 каплями 1 н.  $HNO_3$  на 100 мл. Осадок сушат, озоляют и прокаливают в фарфоровом тигле при 650—700 °С в течение 30 мин. Взвешивают  $V_2O_5$ . Фактор пересчета  $V_2O_5$  на 2V — 0,5602. Мешают: Cr (VI) и  $BiI_4^-$ .

## ВИСМУТ

### Определение $Bi^{3+}$ в растворе

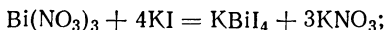
#### Осаждение иодидом калия

*Ход анализа.* К слабощелочному раствору нитрата висмута  $Bi^{3+}$  добавляют сухой иодид калия KI до образования черного осадка  $BiI_3$ , затем до растворения его с образованием  $KBiI_4$  желтого цвета. Иодид калия добавляют до полного растворения осадка  $BiI_3$ . Если исходный раствор был слишком кислым, то добавляют по каплям аммиак (1 : 1) до появления первой мути, которую устраняют каплей  $HNO_3$  (1 : 1).

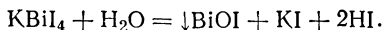
Раствор  $KBiI_4$  подвергают гидролизу. Для этого добавляют к нему 80 мл воды и нагревают на водяной бане. При этом из  $KBiI_4$  возникает осадок  $BiOI$ . Раствор разбавляют до 500—600 мл и кипятят до полного исчезновения окрашивания раствора над осадком. Добавляют 2—3 капли раствора метилового красного и из пипетки по каплям 2,5 %-ный раствор ацетата натрия  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  до нейтральной реакции (рН перехода 4,2—6,2).

Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают теплой водой и сушат при 105—110 °С. Взвешивают  $BiOI$ .

Уравнение реакции комплексования:



реакции гидролиза:



Фактор пересчета  $BiOI$  на висмут — 0,5939.

Этой методикой можно отделить  $\text{Bi}$  от  $\text{Pb}$ , если его содержание не превышает 5 % от содержаний висмута; при большем содержании  $\text{Pb}$  проводят переосаждение осадка  $\text{BiOI}$ .

### Осаждение фосфатом

*Ход анализа.* Разбавляют 20 мл сильно азотнокислого раствора  $\text{Bi}^{3+}$  водой до 300 мл. Если при этом, или последующем нагревании, появляется осадок, то его растворяют добавлением по каплям разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1 : 1). Раствор нагревают до кипения и при сильном перемешивании добавляют 2 мл 10 %-ного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 3 капли раствора метилового красного. Затем добавляют малыми порциями раствор 2,5 г гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 1 г  $\text{NaOH}$  в 50 мл воды — до перехода окраски индикатора в желтую. Смесь кипятят несколько минут и проверяют полноту осаждения в отстоявшемся прозрачном растворе над осадком. Через 1 ч фильтруют через фильтрующий тигель № 3, промывают осадок 1 %-ным раствором  $\text{HNO}_3$ . Длительного промывания следует избегать. Осадок  $\text{BiPO}_4$  сушат сначала при  $120^\circ\text{C}$ , затем 10 мин прокаливают на полном пламени бунзеновской горелки ( $600^\circ\text{C}$ ).

Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{BiPO}_4$  на  $\text{Bi}$  — 0,6878.

Осаждением в кислой среде можно провести отделение  $\text{Bi}$  от  $\text{Sn}$  и  $\text{Cd}$ , так как их фосфаты растворимы в кислотах. В отсутствие галогенидов отделяют  $\text{Bi}$  от  $\text{Ag}$  и  $\text{Hg}$ .

### Осаждение тиомочевинной

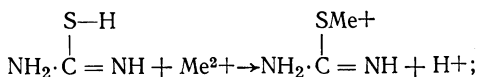
*Ход анализа.* К 25 мл раствора пробы, содержащей 50—300 мг  $\text{Bi}^{3+}$ , добавляют 15 мл 10 %-ного раствора тиомочевины  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . Образуется желтый растворимый комплекс с  $\text{Bi}^{3+}$ .

Нагревают смесь на водяной бане до образования темно-коричневого осадка сульфида висмута  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Реакцию считают законченной, когда раствор над осадком станет бесцветным, на что требуется ~2 ч.

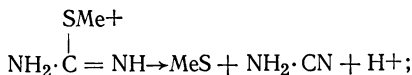
Осадок сульфида отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывают осадок горячей водой, затем этанолом и сушат при  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Температуру сушки нельзя превышать во избежание окисления сульфида. Следует избегать присутствия хлорида в растворе.

Взвешивают  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Фактор пересчета  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  на  $\text{Bi}$  — 0,8130.

Тиомочевина осаждает элементы сероводородной группы по общей схеме:



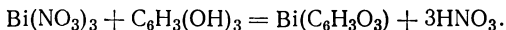
далее при нагревании:



образующийся при этом цианамид дальнейшему ходу анализа не мешает.

### Осаждение пирогаллолом

*Ход анализа.* К кислому раствору пробы добавляют 10 %-ный раствор пирогаллола  $C_6H_3(OH)_3$  в небольшом избытке. Нагревают раствор до кипения и прекращают нагревание. К горячему раствору добавляют по каплям аммиак (1 : 1) до появления первой мути, после этого добавляют еще 5 мл аммиака, чтобы рН раствора был не ниже 3. Появляется желтый кристаллический осадок пирогаллата висмута  $Bi(C_6H_3O_3)$ , который после краткого кипячения фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают осадок 0,01 н. раствором  $HNO_3$ , а затем водой. Осадок высушивают при 100—110 °С. Взвешивают  $Bi(C_6H_3O_3)$ . Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $Bi(C_6H_3O_3)$  на висмут — 0,6295. При осаждении пирогаллолом должна отсутствовать свободная  $HNO_3$ .

### Осаждение тионалидом

*Ход анализа.* Раствор может содержать  $HNO_3$ ,  $HCl$  или  $H_2SO_4$ . Нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1) или 2 н. раствором  $NaOH$  до начала образования мути. Добавляют 3—4 мл 2 н. раствора  $HNO_3$  и разбавляют водой до 100 мл.

Добавляют четырехкратный избыток 1 %-ного раствора тионалида  $C_{12}H_{11}ONS$  в этаноле или ледяной уксусной кислоте (раствор этот неустойчив, его готовят перед применением). Анализируемый раствор нагревают на водяной бане 30 мин изредка перемешивая. За это время образуется лимонно-желтый хлопьевидный осадок. Если после отстаивания раствор над осадком  $Bi(C_{12}H_{10}ONS)_3 \cdot H_2O$  оказался прозрачным, то горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают водой, сушат при 100 °С.

Фактор пересчета осадка  $Bi(C_{12}H_{10}ONS)_3 \cdot H_2O$  на висмут — 0,2386.

Если раствор содержит  $HCl$  или  $H_2SO_4$ , то его нейтрализуют аммиаком (1 : 1), как описано выше, добавляют 10 мл 2 н. раствора  $H_2SO_4$  и разбавляют до 100 мл. После добавления раствора тионалида сразу же добавляют 5 мл 2 н. раствора  $NaOH$  и ставят на водяную баню, далее ведут анализ, как описано выше.

При длительном нагревании на водяной бане может образоваться дитионамид. В этом случае осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают, сушат в фарфоровом тигле при 100 °С, затем озоляют фильтр. Добавляют к осадку 1—2 г сухой щавелевой кислоты и прокаливают осадок на слабом пламени горелки. После этого 5 мин прокаливают на полном пламени горелки (600 °С). Взвешивают  $Bi_2O_3$ . Фактор пересчета  $Bi_2O_3$  на  $Bi$  — 0,8970.

### Осаждение купферонам

*Ход анализа.* К 1 н. раствору минеральной кислоты, содержащему ~100 мг  $Bi^{3+}$ , добавляют полуторный избыток 6 %-ного холодного раствора купферона (~6 мл на каждые 100 мг  $Bi^{3+}$ ). Тяжелый, хлопьевидный светло-желтый осадок после короткого отстаивания фильтруют через фильтр красная лента и промывают 0,1 %-ным раствором купферона. Фильтр с осадком сушат, озоляют и прокаливают при 700 °С. При этом висмут частично восстанавливается органическими веществами до металла. Осадок после охлаждения смачивают несколькими каплями концентрированной  $HNO_3$ , выпаривают кислоту и затем снова прокаливают при 700 °С. Взвешивают  $Bi_2O_3$ . Фактор пересчета  $Bi_2O_3$  на вис-

мут — 0,8970. Этой методикой отделяют  $\text{Bi}$  от  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$ .

#### *Осаждение о-оксихинолином*

*Ход анализа.* К азотнокислому раствору  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , содержащему ~100 мг  $\text{Bi}^{3+}$ , добавляют достаточное количество винной кислоты для маскировки мешающих элементов. Раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по фенолфталеину, при этом осадка не должно образоваться. Добавляют 5—10 мл 2 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 2 г сухого  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (буфер). Нагревают раствор до 60—70 °С и добавляют избыток 4 %-ного этанольного (или в ацетоне) раствора о-оксихинолина. Нагревают до кипения, дают осадку отстояться и горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают осадок горячей водой. Осадок сушат при 100 °С до кристаллогидрата  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3\text{Bi} \cdot \text{H}_2\text{O}$  или сушат при 130 °С до безводного осадка  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3\text{Bi}$ . Фактор пересчета  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3\text{Bi} \cdot \text{H}_2\text{O}$  на  $\text{Bi}$  — 0,3171;  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3\text{Bi}$  на  $\text{Bi}$  — 0,3258.

#### *Осаждение меркаптобензтиазолом $\text{C}_7\text{H}_5\text{S}_2\text{N}$*

*Ход анализа.* К кислому раствору пробы добавляют избыток насыщенного (~5 %-ного) раствора меркаптобензтиазола и аммиак (1 : 1) до явного отчетливого запаха. Нагревают до созревания осадка; он состоит из  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{S}_2\text{N})_3\text{Bi}$  и содержит  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают 0,5 %-ным раствором реактива с 2,5 %-ным  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осадок переводят с фильтром в фарфоровый тигель, сушат при 110 °С, смачивают несколькими каплями разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) и снова высушивают осадок до полного удаления  $\text{HNO}_3$ . Затем тигель с осадком прокаливают сначала на слабом, а затем на полном пламени горелки (600 °С). Взвешивают  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Фактор пересчета  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на  $2\text{Bi}$  — 0,8970.

### **Определение висмута в легкоплавких сплавах Розе и Вуда**

#### *Осаждение дифенатом аммония*

*Ход анализа.* Растворяют 0,2—0,5 г сплава в 10—15 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) и полученный раствор дважды выпаривают с  $\text{HNO}_3$  почти досуха. Выделившийся осадок диоксида олова отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают горячей  $\text{HNO}_3$  (1 : 20) и выбрасывают.

Фильтрат с промывными водами разбавляют водой в мерной колбе до 200 мл. Отбирают аликвотную часть 20,0—25,0 мл, добавляют двойной избыток 0,3 %-ного водного раствора дифената аммония (4,0 мл на 10 мг  $\text{Bi}^{3+}$ ) и сухого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0,2 г на 10 мг  $\text{Bi}^{3+}$ ). Содержимое стакана разбавляют водой до ~100 мл и нагревают до кипения, добавляют 1 н. раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до помутнения и кипятят 10 мин. Добавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и к кипящему раствору добавляют 1 н. раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления желтого или оранжевого окрашивания. Раствор выдерживают на горячей плите 1 ч и охлаждают до 45 °С. Величина рН в растворе должна быть 3,6—4,0. Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают 0,1 %-ным раствором дифеновой кислоты (рН 3,5), нагретым до 45 °С до удаления нитрат-иона, а затем теплой водой. Осадок основного дифената висмута сушат, озоляют и прокаливают при 700—800 °С до постоянной массы. Взвешивают  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Фактор пересчета  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на висмут — 0,8970.

Раствор дифената аммония (Дифенил-2,2'-ди-карбоновая кислота, аммонийная соль), 0,3 %-ный.

Растворяют 0,3 г дважды перекристаллизованной дифеновой кислоты, марки ч. при добавлении по каплям 1 н. раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и разбавляют водой до 100 мл.

## Определение висмута в металлическом олове

### Осаждение дифенатом аммония

*Ход анализа.* Растворяют 5,0 г олова в 50 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , добавляют 30 мл воды, кипятят раствор с осадком основных солей олова 15 мин. Осадок отфильтровывают и промывают подкисленной  $\text{HNO}_3$  горячей водой. Фильтрат выпаривают до 20—25 мл и осаждают висмут четырехкратным избытком 0,3 %-ного раствора дифената аммония. Раствор с осадком выдерживают на горячей плите 4 ч и далее ведут анализ, как в случае сплавов Вуда или Розе.

## ВОЛЬФРАМ

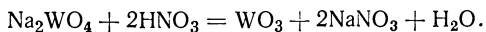
### Определение вольфрамата в растворе

#### Осаждение в виде оксида

*Ход анализа.* К 25 мл раствора пробы, не содержащей избытка ионов щелочных металлов, добавляют 2—3 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривают до паров серной кислоты. Смачивают остаток несколькими каплями концентрированной  $\text{HNO}_3$  и выпаривают досуха. Выпаривание с  $\text{HNO}_3$  повторяют. Растворяют остаток в 1 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавляют раствор водой до 100 мл и кипятят в течение 1—2 ч.

Осадку  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  дают отстояться, фильтруют на фильтр белая лента, промывают 1 %-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают при  $750^\circ\text{C}$  до  $\text{WO}_3$ .

Если исходный раствор сильно щелочной, то его нейтрализуют концентрированной  $\text{HCl}$ , добавляют еще 20 мл  $\text{HCl}$  и 1 г сухого  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на каждые 10 мг W. Смесь выпаривают досуха и слегка прокаливают. Остаток растворяют в 50 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и выпаривают до малого объема. Разбавляют раствор горячей водой и кипятят. Далее анализ ведут, как описано выше; для промывания осадка применяют 1—2 %-ную  $\text{HCl}$ . Осадок можно отфильтровать через тигель Гуча, затем его промывают сначала 1—2 %-ным раствором  $\text{HCl}$ , затем 96 %-ным этанолом. Осадок с тиглем сушат при  $100\text{—}110^\circ\text{C}$  до постоянной массы и взвешивают  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{WO}_3$  на вольфрам — 0,7930; на  $\text{WO}_4^{2-}$  — 1,0689.

Нерастворимые вольфраматы переводят в раствор сплавлением с  $\text{NaOH}$ , затем выпаривают раствор с  $\text{HNO}_3$  и ведут анализ, как описано выше.

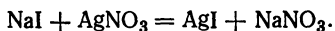
#### Осаждение нитратом ртути (I)

*Ход анализа.* Щелочной раствор вольфрамата нейтрализуют по метиловому оранжевому по каплям концентрированной  $\text{HNO}_3$  и кипятят. Для осаждения добавляют раствор нитрата ртути [20 г  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) и 10 мг  $\text{HgO}$  на 100 мл воды]. Смесь еще раз кипя-



жашей несколько капель  $\text{HNO}_3$ , затем водой без  $\text{HNO}_3$  и наконец этанолом. Сушат при  $120\text{--}130^\circ\text{C}$ . Взвешивают  $\text{AgI}$ .

Уравнение реакции:

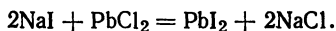


Фактор пересчета  $\text{AgI}$  на иод — 0,5405.

#### *Осаждение хлоридом палладия*

*Ход анализа.* К раствору пробы добавляют 1 г сухого  $\text{NaCl}$  и несколько капель концентрированной  $\text{HCl}$ . Нагревают раствор до  $70^\circ\text{C}$  и медленно добавляют 25 мл 0,2 н. раствора хлорида палладия  $\text{PdCl}_2$ . Смесь оставляют на 24 ч при  $40^\circ\text{C}$ , затем фильтруют через фильтрующий тигель № 4, промывают водой. Сушат 1 ч при  $100^\circ\text{C}$ . Охлаждают в вакуум-эксикаторе. Взвешивают  $\text{PdI}_2$ .

Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{PdI}_2$  на иод — 0,7046.

При  $100^\circ\text{C}$  соединение  $\text{PdI}_2$  вполне устойчиво, при более высокой температуре может произойти потеря иода.

Мешают восстановители и большие количества  $\text{Br}^-$ . Не мешают  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## **Определение иодата $\text{IO}_3^-$ в растворе**

### *Осаждение нитратом серебра*

*Ход анализа.* В слабо сернокислый раствор иодата пропускают сернистый газ  $\text{SO}_2$  для восстановления иодата до иодида. Через раствор пропускают ток  $\text{CO}_2$  для удаления избытка  $\text{SO}_2$  и добавляют избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . Исходный раствор должен быть слабо сернокислым, перед введением осадителя ( $\text{AgNO}_3$ ) добавляют 5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Далее ведут определение иодида, как описано выше. Фактор пересчета  $\text{AgI}$  на  $\text{IO}_3^-$  — 0,7450.

## **Определение периодата $\text{IO}_4^-$ в растворе**

### *Осаждение нитратом серебра*

Проводят восстановление периодата как и иодата пропусканием  $\text{SO}_2$ . Поскольку реакция протекает замедленно, во время восстановления реакционную смесь нагревают. Далее ведут определение как иодат-иона. Фактор пересчета  $\text{AgI}$  на  $\text{IO}_4^-$  — 0,8131.

## **ИНДИИ**

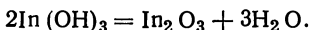
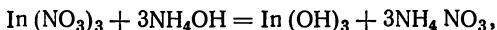
### **Определение $\text{In}^{3+}$ в растворе**

#### *Осаждение аммиаком*

*Ход анализа.* К горячему раствору пробы, содержащему нитрат аммония, добавляют аммиак (1 : 1) до pH 5—6 по универсальной индикаторной бумажке. Осадок  $\text{In}(\text{OH})_3$  после короткого отстаивания от-

фильтровывают на фильтр красная лента и промывают водой. Осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают при 950 °С до  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Уравнения реакций осаждения и прокаливания:



Фактор пересчета  $\text{In}_2\text{O}_3$  на  $2\text{In}$  — 0,8271.

Эта методика дает возможность отделять индий от двухвалентных металлов, но при этом осадок необходимо переосаждать.

Для более полного отделения  $\text{In}^{3+}$  от мешающих металлов проводят осаждение сернистым аммонием  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в слабоаммиачном растворе, содержащем тартрат. Осадок сульфида  $\text{In}_2\text{S}_3$  отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают водой, растворяют в  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), затем осаждают аммиаком (1 : 1) и ведут определение, как описано выше.

#### *Осаждение о-оксихинолином*

*Ход анализа.* К раствору пробы, не содержащему свободной кислоты, добавляют 2 г ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 2 мл ледяной уксусной кислоты, далее разбавляют его горячей водой до ~200 мл. Если содержание  $\text{In}^{3+} < 20$  мг, то разбавляют раствор до меньшего объема. Нагревают смесь до 70—80 °С и добавляют 4 %-ный ацетатный раствор о-оксихинолина до появления желтого окрашивания раствора над осадком. При частом перемешивании дают смеси остыть в течение 2—3 ч и отфильтровывают осадок оксината индия через стеклянный фильтрующий тигель № 4. Осадок промывают сначала горячей водой, затем холодной до исчезновения желтого окрашивания промывной жидкости. Сушат осадок при 120 °С и взвешивают оксинат индия  $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ . Фактор пересчета оксината индия на индий — 0,2098.

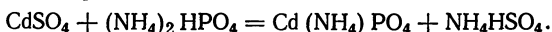
Осадок оксината индия можно растворить в 10—15 %-ной  $\text{HCl}$  и определить индий броматометрически. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия  $\text{KBrO}_3$  соответствует 0,9575 мг индия.

## **КАДМИЙ**

### **Определение $\text{Cd}^{2+}$ в растворе**

#### *Осаждение гидрофосфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$*

*Ход анализа.* К 100 мл нейтрального раствора пробы при 60 °С добавляют 15-кратный (по массе) избыток гидрофосфата аммония в растворе. Выдерживают еще 10 мин при 60 °С и оставляют стоять на ночь. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают водой, содержащей гидрофосфат аммония, затем несколько раз холодной водой и два раза смесью этанола с эфиром (1 : 1). Сушат при 100 °С и взвешивают фосфат кадмий-аммония  $\text{Cd}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{Cd}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на кадмий — 0,4617.

Просушивание при 100 °С проводят короткое время до достижения постоянной массы. Излишняя сушка ведет к частичной потере  $\text{H}_2\text{O}$ , при более высокой температуре начинает теряться  $\text{NH}_3$ . Можно осадок  $\text{Cd}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  отфильтровать на фильтр белая лента, промыть, высушить при 120 °С и прокалить при 900—1000 °С до пирофосфата кадмия

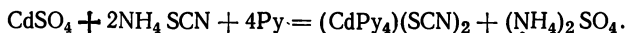
в фарфоровом тигле. Фактор пересчета пирофосфата  $Cd_2P_2O_7$  на кадмий — 0,5638.

#### *Осаждение пиридин-роданидом*

*Ход анализа.* К 100 мл холодного нейтрального раствора пробы добавляют 0,5—1 г сухого роданида аммония  $NH_4SCN$  и избыток (10—15 мл) пиридина  $C_5H_5N$ . Выпадает медленно осадок комплекса состава  $(CdPy_4)(SCN)_2$ .

Если осаждение проводить при нагревании до  $50^\circ C$ , то образуется комплекс состава  $(CdPy_2)(SCN)_2$ . Осадок образуется немедленно. При перемешивании дают раствору остыть. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают в следующем порядке: сначала водой с 0,5 % объема пиридина и 0,3 % роданида аммония, затем 4—5 раз 25 %-ным раствором этанола (25 мл этанола, 73 мл воды, 2 мл пиридина и 0,1 г роданида аммония). Далее промывают 1—2 раза абсолютным этанолом, в котором находится пиридин (1 мл на 10 мл), и наконец 5—6 раз эфиром с 2 каплями пиридина на 15 мл.

На правильный состав промывной жидкости и последовательность промывания обращают особое внимание, чтобы не растворить осадок. После промывания осадок сушат в вакуум-эксикаторе 10 мин и взвешивают. Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $(CdPy_4)(SCN)_2$  на кадмий — 0,2063;  $(CdPy_2)(SCN)_2$  равен 0,2909.

#### *Осаждение о-оксихинолином*

*Ход анализа.* К нейтральному или слабнокислому раствору пробы добавляют сухой карбонат натрия до начала образования мути, которую растворяют добавлением по каплям  $CH_3COONa$  (1:1). Раствор нагревают до  $60^\circ C$  и добавляют 4 %-ный этанольный раствор о-оксихинолина для осаждения  $Cd^{2+}$ , до появления желтого окрашивания раствора над осадком. Смесь нагревают 2—3 мин до кипения, фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают осадок горячей водой, затем холодной. Если фильтрат после остывания мутнеет, а при нагревании просветляется, то это происходит от избытка осадителя; если раствор при нагревании не просветляется, то его еще раз фильтруют. Осадок сушат при  $130^\circ C$ ; прокалывать его нельзя. Взвешивают оксинат кадмия  $Cd(C_9H_6ON)_2 \cdot 1,5 H_2O$ . Фактор пересчета оксината кадмия на кадмий — 0,2629.

Осадок оксината можно растворить в 2 н. растворе  $HCl$  и закончить определение броматометрически. Для этого к раствору оксината в 2 н.  $HCl$  добавляют 2—3 капли 0,2 %-ного этанольного раствора метилового красного и избыток 0,1 н. раствора бромид-бромата до перехода окраски индикатора из красной в желтую и еще 1—2 мл. Добавляют 2 г сухого иодида калия и титруют обратным методом избыток бромид-бромата 0,1 н. раствором тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$ , добавляя 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 1,405 мг кадмия.

Методика дает возможность отделять кадмий от щелочных и щелочноземельных металлов путем осаждения в уксуснокислой среде. Осаждением в щелочной среде  $NaOH$  возможно отделение от  $Al$ ,  $Cr$ ,  $Fe$ ,  $As$ ,  $Sb$ ,  $Sn$  и  $Bi$ .

### *Осаждение хинальдиновой кислотой*

*Ход анализа.* Раствор пробы объемом ~150 мл, содержащий 100—200 мг  $\text{Cd}^{2+}$ , нагревают на водяной бане несколько минут и при перемешивании добавляют по каплям 3,3 %-ный водный раствор хинальдиновой кислоты или ее натриевой соли. Раствор нейтрализуют аммиаком (1:1) или 1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до образования белого хлопьевидного осадка. Раствору с осадком хинальдата кадмия  $\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  дают остыть и декантируют через стеклянный фильтрующий тигель № 4, осадок переводят на фильтр и промывают холодной водой. Осадок сушат при  $125^\circ\text{C}$  и взвешивают. Фактор пересчета хинальдата кадмия  $\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  на кадмий равен 0,2462.

### *Реактив*

Хинальдиновая кислота.  $\text{HC}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . М — 209,20. Применяют 3,3 %-ный водный раствор хинальдиновой кислоты. Раствор устойчив при хранении в темной склянке несколько недель.

### *Осаждение антрапиловой кислотой*

*Ход анализа.* Нагревают до кипения 150 мл нейтрального раствора пробы со 100 мг  $\text{Cd}^{2+}$  и добавляют 20 мл 3 %-ного раствора антрапиловой кислоты. Смеси дают остыть в течение 1 ч и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4, осадок промывают разбавленным раствором осадителя (1:20). В конце промывают несколько раз этанолом. Осадок антрапилата кадмия  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  сушат при  $105$ — $110^\circ\text{C}$  и взвешивают. Фактор пересчета  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  на кадмий — 0,2922.

Определению мешают:  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и большие количества солей аммония.

### *Осаждение меркаптобензтиазолом*

*Ход анализа.* К раствору пробы добавляют аммиак (1:1) в избытке, чтобы образующийся вначале осадок полностью растворился с образованием аммиачного комплекса. Добавляют насыщенный (~5 %-ный) этанольный раствор меркаптобензтиазола в небольшом избытке. Возникает густой молочного цвета осадок, который при слабом нагревании и перемешивании переходит в белый кристаллический. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают водой, содержащей аммиак, сушат при  $110$ — $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Взвешивают меркаптобензтиазолат кадмия  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2$ . Фактор пересчета на кадмий — 0,2527.

## **Определение кадмия в магниевых сплавах**

### *Осаждение диэтилдитиофосфатом никеля*

*Ход анализа.* Растворяют 0,2—0,5 г сплава в 15 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) и добавляют несколько капель разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:1). При содержании значительных количеств циркония в сплаве вводят еще 2—3 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1). После охлаждения к раствору добавляют 15 мл 0,05 н. раствора диэтилдитиофосфата никеля  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_2\text{Ni}$ . Через 1 ч осадок диэтилдитиофосфата кадмия отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают насыщенным водным раствором диэтилдитиофосфата никеля и сушат до постоянной массы при  $105^\circ\text{C}$ . Фактор пересчета  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_2\text{Cd}$  на кадмий — 0,1588.

Определяют до 0,05 %  $\text{Cd}$  и более. Не мешают  $\text{Zn}$  и  $\text{Al}$ .

## Определение кадмия в медных сплавах

### Осаждение диантипирилметаном

*Ход анализа.* Растворяют 0,1—0,2 г сплава в 5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , добавляют 3 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты для удаления  $\text{HNO}_3$ . После охлаждения добавляют 80 мл воды, 0,5 г диантипирилпропилметана (ДАМ), нагревают почти до кипения и сразу же вводят 20 мл нагретого 10 %-ного раствора бромида калия КВг. Образуется осадок тетрабромкадмиата диантипирилметана  $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4)_2\text{H}_2[\text{CdBr}_4]$ . Для полноты выделения комплекса осадок оставляют на 2 ч (в присутствии небольших количеств  $\text{Fe}^{3+}$  оставляют на 3 ч). Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4, промывают на фильтре сначала 0,5 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащим 1,5 % КВг и 0,5 % ДАМ; затем 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$ , содержащим 0,5 % КВг и 0,2 % ДАМ. Высушивают осадок при 110—120 °С. Цвет осадка должен быть белым или слегка желтоватым. Взвешивают тетрабромкадмиат диантипирилметана. Фактор пересчета на кадмий — 0,1367.

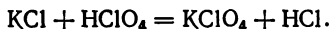
Для отделения от мешающих металлов осадок на фильтре растворяют в горячей 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , доводят его же объем до ~80 мл прибавляя 0,3 г ДАМ и нагревают почти до кипения (осадок комплекса полностью растворяется). Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора КВг и оставляют остывать на 2 ч. Далее осадок отфильтровывают и ведут анализ, как описано выше.

## КАЛИЙ

### Определение $\text{K}^+$ в растворе

#### Осаждение перхлоратом

*Ход анализа.* 1. Раствор пробы, свободный от сульфата и солей аммония, выпаривают до ~20 мл в фарфоровой чашке и добавляют 20 %-ную  $\text{HClO}_4$  — по 9 мл на 1 г  $\text{KCl}$ . Раствор выпаривают на песчаной бане до появления белых паров. После охлаждения смывают стенки чашки водой, добавляют немного  $\text{HClO}_4$  и снова выпаривают досуха. Остаток после охлаждения смачивают 15 мл 96 %-ного этанола, содержащего 0,2 %  $\text{HClO}_4$ . Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают выше указанным этанолом, а затем малой порцией абсолютного этанола. Полноту промывания определяют по отсутствию остатка после выпаривания последней порции промывной жидкости. Осадок  $\text{KClO}_4$  высушивают при 130 °С и взвешивают. Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{KClO}_4$  на калий — 0,2822.

2. К раствору пробы добавляют избыток  $\text{HClO}_4$  (1 мл 70 %-ной  $\text{HClO}_4$  на 300 мг калия) и выпаривают раствор при 300 °С досуха. Стенки стакана промывают малым количеством горячей воды, размешивают остаток с водой и снова выпаривают раствор до паров. После охлаждения смачивают остаток смесью *n*-бутанола и этилацетата (1:1) и нагревают 2—3 мин. После охлаждения осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4. Остаток на стенке стакана обмывают водой и выпаривают досуха. Смачивают смесью *n*-бутанола и этилацетата и переводят на фильтр. Промывают на фильтре малыми

порциями той же смеси. Тигель с осадком сушат 15 мин при 300—350 °С. Взвешивают  $KClO_4$ . Фактор пересчета  $KClO_4$  на калий — 0,2822.

#### *Осаждение тетрафенилборатом натрия*

*Ход анализа.* К раствору пробы, имеющей рН от 3 до 6, нагретому до 40—60 °С добавляют полуторный избыток 3 %-ного водного раствора тетрафенилбората натрия  $Na[B(C_6H_5)_4]$ . После охлаждения осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4, промывают холодной водой (или 3 %-ным раствором тетрафенилбората натрия, приготовленном на насыщенном растворе тетрафенилбората калия). Осадок сушат при 105—130 °С и взвешивают  $K[B(C_6H_5)_4]$ . Осадок устойчив при нагревании до 265 °С. Фактор пересчета  $K[B(C_6H_5)_4]$  на калий — 0,1092.

Определению не мешают:  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe$  (II и III),  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sn$  (IV),  $Ti^{4+}$  и  $UO_2^{2+}$ . Мешают:  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Tl^+$  и  $Th^{4+}$ .

Раствор тетрафенилбората натрия  $Na[B(C_6H_5)_4]$ .

Молекулярная масса 342,23. Готовят 3 %-ный водный раствор. При хранении постепенно мутнеет вследствие гидролиза. Для очистки его перед применением встряхивают со свежесожденным гидроксидом алюминия  $Al(OH)_3$  и отфильтровывают. Хранят раствор при температуре 0 °С, рН раствора должен быть ~5.

#### *Осаждение дипикриламином*

*Ход анализа.* Нейтральный раствор пробы (рН 7,0—7,8), содержащий 5—20 мг калия, нагревают и добавляют к нему 6 мл свежееотфильтрованного 3 %-ного горячего раствора дипикриламната магния. Через 12 ч осадок дипикриламната калия отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают насыщенным раствором дипикриламната калия на холоду. Тигель с осадком сушат при 105 °С до постоянной массы. Осадок устойчив при нагревании до 220 °С. Фактор пересчета дипикриламната калия на калий — 0,08190.

#### *Реактив дипикриламин*

Раствор дипикриламната магния, 3 %-ный. Смешивают 12 г дипикриламина ( $C_{12}H_5O_{12}N_7$ ; молекулярная масса 439,22) с 5 г оксида магния  $MgO$ , добавляют 400 мл воды и хорошо перемешивают. Через 16—20 ч раствор фильтруют.

Раствор дипикриламната натрия, 3 %-ный. Для его приготовления смешивают 12 г дипикриламина с 15 г карбоната натрия  $Na_2CO_3$  и добавляют 400 мл воды, перемешивают смесь до растворения и фильтруют. Можно применять вместо дипикриламната магния.

## **Определение калия в стекле**

#### *Осаждение тетрафенилборатом натрия*

*Ход анализа.* Смачивают 0,3—0,5 г тонко растертого стекла в платиновой чашке несколькими каплями воды, добавляют 10 мл концентрированной  $HF$ , перемешивают платиновым шпателем (или платиновой проволочкой) и нагревают до полного удаления плавиковой кислоты. К сухому остатку добавляют 20—25 мл горячей воды, 1 каплю 0,1 %-ного раствора фенолфталеина, накрывают чашку часовым стеклом, помещают на водяную баню и осторожно небольшими порциями добавляют свежепрокаленный оксид кальция  $CaO$  до появления устойчивого ро-

зового окрашивания. После этого добавляют избыток  $\text{CaO}$  0,3—0,5 г. Раствор с осадком нагревают на водяной бане в течение 1 ч, время от времени перемешивая. Фильтруют через фильтр белая лента, осадок на фильтре промывают 10—15 раз горячим раствором 3 г оксида кальция  $\text{CaO}$  в 1 л воды.

Фильтрат и промывные воды нейтрализуют 2 н.  $\text{HCl}$  до обесцвечивания и упаривают до ~10—15 мл при содержании  $\text{K}^+$  2—5 мг или до 40—45 мл при содержании  $\text{K}^+$  15—20 мг. Добавляют каплю 0,2 %-ного этанольного (60:40) раствора метилового красного и 10 %-ную уксусную кислоту до появления розового окрашивания, нагревают до 40—60 °С и осаждают калий рассчитанным количеством 1 %-ного раствора тетрафенилбората натрия с 5—10 % избытка. Через 3—5 мин после осаждения стакан помещают в холодную воду со льдом и через 10 мин фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4.

Осадок переносят на фильтр, хорошо отсасывают и промывают 5—7 раз малыми порциями (по 0,5—1 мл) холодной воды, добавляя новую порцию после полного отсасывания предыдущей. Осадок сушат при 110—130 °С в течение 30 мин и взвешивают тетраборат калия  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ . Фактор пересчета на калий— 0,1092.

## Определение калия в стекле с применением комплексона III

### *Осаждение тетрафенилборатом натрия*

*Ход анализа.* В платиновой чашке смачивают водой 0,1—1 г тонко растертого стекла, прибавляют 5—10 мл концентрированной  $\text{HF}$  и 1 мл 72 %-ной  $\text{HClO}_4$ . Выпаривают смесь досуха на песчаной бане. После охлаждения еще раз выпаривают с 1 мл  $\text{HClO}_4$  досуха.

Сухой остаток растворяют при нагревании в 20 мл 5 %-ного раствора комплексона III. Если требуется, полученный раствор фильтруют, фильтр промывают водой, фильтрат доводят до ~90 мл, добавляют 3 капли 0,1 %-ного раствора бромкрезолового пурпурного, нейтрализуют 1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до пурпурного окрашивания (рН 6,5) и охлаждают до 20 °С.

Для осаждения калия прибавляют при перемешивании к раствору 8 мл раствора тетрафенилбората натрия, содержащего 1,7 г реактива в 50 мл воды. Через 3 мин после осаждения перемешивание прекращают и дают смеси отстояться в течение 30 мин. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают на фильтре 8—10 раз порциями по 3 мл насыщенного раствора тетрафенилбората калия и затем 1—2 мл воды. Осадок сушат при 120 °С в течение 1 ч и взвешивают. Фактор пересчета  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  на калий— 0,1092.

Для определения поправки на содержание калия в реактивах проводят холостой опыт так же, как и анализ пробы, добавляя непосредственно перед осаждением 5,0 мл точно 0,5 %-ного раствора хлорида калия  $\text{KCl}$  в качестве стандарта.

Определяют от 0,5 до 24 мг  $\text{K}_2\text{O}$ . Содержание других оксидов (кроме  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и щелочных металлов) не должно превышать 100 мг.

## Определение калия в силикатах

### *Осаждение дипикриламином*

*Ход анализа.* Разлагают плавиковой и серной кислотами 0,5 г тонко растертого силиката в платиновой чашке при нагревании до паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При содержании щелочных металлов <8 % к остатку добавляют 4 мл

концентрированной HCl, размешивают платиновым шпателем и снова нагревают на песчаной бане для удаления HCl (но не досуха). Прибавляют к остатку 5 мл воды, размешивают и упаривают до образования кашицы. Затем добавляют 25 мл воды, нагревают, прибавляют 0,2—0,5 г оксида магния MgO (в зависимости от количества V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в силикате) и кипятят 3—5 мин. После охлаждения фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл, промывают осадок водой и разбавляют раствор до метки.

Отбирают 10,0—50,0 мл полученного раствора, выпаривают до ~8 мл и к горячему раствору добавляют 2 мл свежeproфильрованного 9,6 %-ного горячего раствора дипикриламиата магния (приготовление см. выше). Если сразу же выпадает большое количество осадка, что указывает на присутствие <0,01 г. оксида калия K<sub>2</sub>O, то добавляют еще от 2 до 6 мл раствора реактива, в зависимости от количества калия. Через 12—16 ч осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают насыщенным водным раствором дипикриламиата калия. Тигель с осадком сушат при 105 °С, взвешивают дипикриламиат калия. Фактор пересчета на калий — 0,08190.

## Определение калия в шамоте

### Осаждение тетрафенилборатом натрия

*Ход анализа.* Разлагают навеску тонко растертого шамота прокаливанием с 8—10-кратным количеством смеси хлорида аммония и карбоната кальция (1:8) в платиновой чашке. После улетучивания хлорида аммония остаток переводят в стакан вместимостью 250 мл, разбавляют до 50—60 мл водой, кипятят 30 мин и выпаривают до ~40 мл. Смесь фильтруют через фильтр белая лента, фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть раствора, содержащего 0,2—0,5 % оксида калия K<sub>2</sub>O и определяют калий осаждением тетрафенилборатом натрия при pH 2 или pH 6,5 в присутствии комплексона III (см. выше).

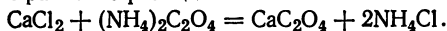
## КАЛЬЦИЙ

### Определение Ca<sup>2+</sup> в растворе

#### Осаждение оксалатом

*Ход анализа.* К раствору пробы добавляют несколько капель концентрированной HCl и разбавляют водой до 100—200 мл. Кипячением отгоняют CO<sub>2</sub> и добавляют 3 г сухого оксалата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Нагревают раствор до 70 °С, добавляют 2—3 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного и по каплям аммиак (1:1) при перемешивании до перехода красной окраски индикатора в желтую. Для кристаллизации осадку дают отстояться в течение 1 ч и декантируют жидкость через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Осадок заметно растворим в воде, поэтому его промывают 1 %-ным раствором оксалата аммония, затем переводят на фильтр и промывают до отрицательной реакции на Cl<sup>-</sup>-ион. После этого промывают порцией этанола и затем эфира. Сушат при 100—105 °С. Температуру сушки выше 110 °С превышать нельзя, так как при более высокой температуре осадок оксалата может частично терять воду. Взвешивают Ca(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O.

Уравнение реакции:



Фактор пересчета CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на кальций — 0,2743.



Осадок можно отфильтровать через фильтр синяя лента, промыть 1 %-ным раствором оксалата аммония, затем в платиновом тигле сушить, озолить и прокалить до СаО. После охлаждения в эксикаторе взвешивают. Фактор пересчета СаО на кальций — 0,7147.

Для титриметрического окончания определения кальция осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  после промывания на фильтре № 3 растворяют в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Промывают фильтр водой, разбавляют раствор до ~200 мл, добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) до общего объема 10 мл, нагревают до 80—90 °С и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  до появления устойчивого розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 2,004 мг кальция.

Осаждению мешают посторонние катионы, кроме щелочных металлов и магния. Стронций и барий в больших количествах также осаждаются. В присутствии магния осаждение ведут из аммиачного или нейтрального раствора. Наилучшее разделение кальция и магния происходит при рН 5. Оксалат магния осаждается из пересыщенного раствора через несколько часов.

## Определение кальция в алюминиевых сплавах

### *Осаждение оксалатом аммония*

*Ход анализа.* Растворяют 5—10 г сплава (при содержании >0,1 % кальция берут 1 г) в 150 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  в стакане вместимостью 800 мл. Когда пройдет бурная реакция, раствор нагревают до полного растворения сплава, что узнаётся по прекращению выделения пузырьков водорода. Раствор разбавляют до 500 мл, прибавляют 10 мл 10 %-ного раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или 5 мл 10 %-ного раствора гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Нерастворившемуся остатку дают осесть, раствор фильтруют через фильтр синяя лента и промывают осадок 1 %-ным горячим раствором  $\text{NaOH}$  с добавлением  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Фильтрат выбрасывают.

Осадок на фильтре растворяют в 30 мл горячей  $\text{HCl}$  (1:1) и 2—3 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , собирая раствор и промывные воды в стакан, в котором производилось растворение сплава. Полученный раствор упаривают до 80—100 мл, добавляют к нему 10 мл 50 %-ного раствора лимонной кислоты, нагревают до 70—80 °С, прибавляют 10 мл 0,5 н. раствора оксалата аммония, 2—3 капли 0,1 %-ного раствора бромфенолового синего и нейтрализуют раствор аммиаком (1:1) по каплям до появления светло-зеленого цвета раствора при постоянном размешивании.

Оставляют раствор с осадком на 1 ч в теплом месте. Осадок отфильтровывают (через 8—10 ч) через фильтр синяя лента и промывают 0,1 %-ным холодным раствором оксалата аммония. Фильтр с осадком в фарфоровом тигле сушат, озолотят и прокаливают при 1000—1100 °С. Взвешивают СаО. Фактор пересчета СаО на кальций — 0,7147.

## Определение кальция в магниевых сплавах (0,05—2 %)

### *Осаждение оксалатом*

*Ход анализа.* Растворяют 0,5—1,0 г сплава в 20 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) на 1 г сплава и нагревают до полного растворения. К раствору прибавляют 50 мл воды, обмывая ею стенки стакана. Добавляют 150 мл концентрированного аммиака для осаждения большей части магния и других гидроксидов металлов. Смесь кипятят 10—15 мин, фильтруют через большой двойной фильтр белая лента и промывают 10—12 раз

горячим 10 %-ным раствором аммиака. Фильтр с осадком гидроксидов  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $MnO(OH)_2$ ,  $ZrO(OH)_2$  и РЗЭ выбрасывают.

Фильтрат и промывные воды в стакане вместимостью 300 мл упаривают до объема 60—80 мл. После охлаждения нейтрализуют разбавленной  $HCl$  (1:1) по метиловому оранжевому, прибавляют 50 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония  $NH_4Cl$ , 4 мл  $HCl$  (1:1), 70—80 мл насыщенного раствора оксалата аммония  $(NH_4)_2C_2O_4$  и нагревают почти до кипения. Горячий раствор нейтрализуют аммиаком (1:1) до появления желтого окрашивания и после перемешивания оставляют на 3—4 ч. Осадок отфильтровывают через два фильтра белая лента и промывают 8—10 раз холодным 1 %-ным раствором оксалата аммония.

Осадок оксалата растворяют на фильтре в 30 мл  $HCl$  (1:1), фильтрат и промывают, воды собирают в стакан, в котором велось осаждение, фильтр промывают 4—5 раз горячей водой.

Фильтрат нейтрализуют аммиаком (1:1), прибавляют 5 мл 50 %-ного раствора хлорида аммония, 4 мл  $HCl$  (1:1), 10—15 мл насыщенного раствора оксалата аммония, нагревают до кипения и нейтрализуют аммиаком (1:1) по метиловому оранжевому до появления желтого окрашивания, перемешивая стеклянной палочкой. Через 2—3 ч выпавший осадок оксалата кальция отфильтровывают через два фильтра белая лента, промывают 6—8 раз холодным 1 %-ным раствором оксалата аммония, затем сушат, озолотят и прокаливают при  $1000^\circ C$  в течение 1—2 ч. Взвешивают оксид кальция  $CaO$ . Фактор пересчета  $CaO$  на кальций — 0,7147.

Определение можно закончить перманганатометрически. Для этого фильтр с осадком оксалата кальция прокалывают в центре острым концом тонкой стеклянной палочки и смывают оксалат кальция сначала порцией воды, затем горячим 10 %-ным раствором серной кислоты, после чего еще раз водой. Всего для растворения применяют 50—70 мл 10 %-ной  $H_2SO_4$ . Раствор разбавляют до 150—200 мл, нагревают до  $80—90^\circ C$  и титруют 0,05 н. раствором перманганата калия  $KMnO_4$  до появления слабого устойчивого розового окрашивания. 1 мл 0,05 н. раствора  $KMnO_4$  соответствует 1,002 мг кальция.

## КОБАЛЬТ

### Определение $Co^{2+}$ в растворе

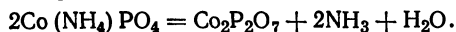
#### *Осаждение гидрофосфатом аммония*

*Ход анализа.* Нейтральный, свободный от аммонийных солей раствор нагревают до  $90^\circ C$  и добавляют десятикратное количество сухого гидрофосфата аммония  $(NH_4)_2HPO_4$ , перемешивают и оставляют на 30 мин. После охлаждения фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают 0,5 %-ным раствором  $(NH_4)_2HPO_4$ , затем 65 %-ным этанолом и наконец эфиром. Осадок  $Co(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$  высушивают в вакуумном эксикаторе и взвешивают. Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $Co(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$  на кобальт — 0,3102.

Осадок можно отфильтровать на фильтр белая лента, промыть, как описано выше, затем подсушить, озолить и прокалить при  $1000^\circ C$  до пирофосфата кобальта  $Co_2P_2O_7$ . Уравнение реакции прокаливания:

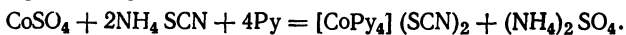


Фактор пересчета  $Co_2P_2O_7$  на кобальт — 0,4039.

### Осаждение пиридин-роданидом

*Ход анализа.* К 80 мл раствора, содержащему ~100 мг  $\text{Co}^{2+}$ , добавляют 0,5 г роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и нагревают до кипения. Добавляют 1 мл пиридина (Py)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и при перемешивании дают остыть. При этом выпадает персиково-красный призмный осадок пиридин-роданидного комплекса кобальта  $[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$ . В горячем растворе комплекс заметно растворим. Если кристаллы осадка имеют голубоватую окраску, то это означает, что недостаточно пиридина. Раствор охлаждают ( $20^\circ\text{C}$ ), фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают в следующем порядке: для перевода осадка на фильтр после декантации применяют раствор 0,5 г роданида аммония и 0,7 мл Py в 100 мл воды; далее промывают 5—6 раз раствором в 85 мл воды 13 мл 96 %-ного этанола и 2 мл Py с 0,1 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , затем 1—2 раза промывают абсолютным этанолом с 8 % Py, и наконец эфиром с несколькими каплями Py. Осадок сушат в вакуум-эксикаторе 10—15 мин и взвешивают  $[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$ .

Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$  на кобальт — 0,1192. Мешают:  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ .

### Осаждение о-оксихинолином

*Ход анализа.* Нейтральный или слабоуксуснокислый раствор, содержащий ацетат аммония, нагревают до  $60^\circ\text{C}$  и добавляют небольшой избыток 4 %-ного ацетатного раствора о-оксихинолина. Нагревают до кипения и выдерживают при этой температуре, пока осадок красно-мясного цвета станет кристаллическим. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой. Осадок сушат при  $110^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Взвешивают оксинат кобальта  $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании выше  $115^\circ\text{C}$  начинается потеря воды. Фактор пересчета оксината кобальта на кобальт равен 0,1538.

После растворения осадка в 2 н.  $\text{HCl}$  определение можно закончить броматометрически. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия  $\text{KBrO}_3$  соответствует 0,7367 мг кобальта.

Температура осаждения должна соблюдаться строго, так как это влияет на результаты определения, особенно если высокая температура. Мешают:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

### Осаждение $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом

*Ход анализа.* Слабокислый раствор, содержащий ~25 мг  $\text{Co}^{2+}$ , упаривают до 10—20 мл и после охлаждения добавляют 5—10 капель 30 %-ного пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Добавляют 2 н. раствор  $\text{NaOH}$  до осаждения  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Добавляют 10—20 мл ледяной уксусной кислоты и нагревают до растворения осадка, разбавляют горячей водой до ~200 мл и добавляют 10—20 мл 2 %-ного раствора  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола. При хорошем перемешивании нагревают до бурного кипения до полной коагуляции осадка. Жидкость над отстоявшимся осадком окрашивается в желтый цвет и должна быть прозрачной. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают сначала 33 %-ным раствором уксусной кислоты, затем кипящей водой, сушат при  $130^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Взвешивают осадок комплекса кобальта состава  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Фактор пересчета на кобальт — 0,09639.

Этой методикой отделяют Co от Ni, Zn и Al. Мешают большие количества железа.

**Реактив**

$\alpha$ -Нитрозо- $\beta$ -нафтол  $C_{10}H_7O_2N$ . Молекулярная масса 173,17. Готовят 2 %-ный раствор. Для этого путем взбалтывания растворяют 4 г реактива без подогревания в 100 мл ледяной уксусной кислоты и добавляют к нему 100 мл горячей воды. После фильтрования раствор готов к применению. При длительном хранении он разлагается и мутнеет.

*Осаждение антрапиловой кислотой*

**Ход анализа.** Раствор пробы (нейтральный или слабокислый) нагревают, разбавляют до ~150 мл горячей водой и осаждают  $Co^{2+}$  незначительным избытком 3 %-ного раствора антрапиловой кислоты. После охлаждения осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают водой, сушат при 105—110 °С и взвешивают антрапилат кобальта состава  $Co(C_7H_6O_2N)_2$ . Фактор пересчета на кобальт — 0,1780.

**Реактив**

Антрапиловая кислота  $C_7H_6O_2N$ . Молекулярная масса 137,14. Готовят 3 %-ный раствор. Для этого растворяют 3 г реактива в 22 мл 1 н. раствора NaOH. Полученный раствор должен иметь слабокислую реакцию по лакмусовой бумажке. В противном случае добавляют немного антрапиловой кислоты. Раствор разбавляют водой до 100 мл.

Он должен быть бесцветным или слабо-розовым. Раствор хранят в склянке из коричневого стекла с притертой пробкой 2—3 недели. Если раствор стал желтым или коричневым, то его применять нельзя.

## **Определение кобальта в сталях и сплавах (0,5—35 % Co)**

*Осаждение  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом*

**Ход анализа.** Навеску 0,1—1,0 г сплава в стакане вместимостью 300—400 мл нагревают с 30—50 мл концентрированной HCl под часовым стеклом до растворения сплава. Прибавляют каплями, сдвинув часовое стекло, концентрированную  $HNO_3$  до прекращения вспенивания и еще избыток 5—10 мл. Окисленный раствор выпаривают досуха.

К сухому остатку добавляют 5 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха. Эту операцию выпаривания повторяют еще два раза. К остатку добавляют 10—15 мл концентрированной HCl и нагревают до растворения солей. Добавляют к раствору 150—200 мл горячей воды, нагревают до 80—90 °С и обмывают стекло. Выделившийся осадок (кремниевая, вольфрамовая, ниобиевая кислоты) отфильтровывают на два фильтра белая лента, осадок на фильтре промывают 5—7 раз разбавленной HCl (1 : 100), собирая фильтрат и промывные воды в коническую колбу на 500 мл. Полученный основной раствор в колбе нагревают и сохраняют.

Осадок на фильтре обрабатывают 50 мл горячего 0,5 %-ного раствора NaOH для растворения  $H_2WO_4$  (если она присутствует) и промывают 5—7 раз горячей водой. Фильтрат выбрасывают. Оставшийся осадок на фильтре промывают 5—7 раз горячей разбавленной HCl (1 : 1) для растворения соосажденного кобальта. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан вместимостью 300 мл. Фильтр с остатком осадка выбрасывают, содержимое стакана выпаривают досуха, смачивают 5 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха. Полученные соли

растворяют в 5—8 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , добавляют 80—100 мл горячей воды и нагревают до 80—90 °С. Выпавший осадок ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) отфильтровывают на фильтр белая лента с небольшим количеством фильтробумажной массы. Осадок промывают 5—6 раз горячей разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 100). Фильтрат и промывные воды присоединяют к основному раствору. Фильтр с остатком выбрасывают.

Основной раствор выпаривают до 250—300 мл и в горячий раствор приливают небольшими порциями при перемешивании суспензию оксида цинка до полного выделения осадка гидроксидов металлов, о чем свидетельствует появление на дне колбы незначительного избытка оксида цинка. Раствор с осадком через 5—10 мин отфильтровывают на фильтр синяя лента. Фильтр с осадком промывают 6—8 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан на 700—800 мл (первый фильтрат).

Фильтр с осадком переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, добавляют 30 мл разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 1) и измельчают фильтр стеклянной палочкой. Если осадок гидроксидов металлов полностью не растворился, добавляют еще  $\text{HCl}$  (1 : 1) до полного растворения осадка. Разбавляют раствор в колбе горячей водой до 250—300 мл, нагревают до 70—80 °С и переосаждают гидроксиды металлов. Для этого к горячему раствору вновь прибавляют небольшими порциями при перемешивании горячую суспензию оксида цинка до полного выпадения гидроксидов металлов, т. е. появления на дне стакана небольшого избытка оксида цинка. Раствору с осадком дают стоять 5—10 мин в теплом месте и фильтруют через фильтр синяя лента, собирая фильтрат в стакан. Осадок промывают на фильтре 5—8 раз горячей водой. Осадок с фильтром выбрасывают. Фильтрат присоединяют к первому фильтрату.

Раствор в стакане выпаривают до ~300 мл, добавляют 15 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и при 70 °С медленно при перемешивании прибавляют 2 %-ный раствор  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола из расчета 10 мл на каждые 10 мг  $\text{Co}^{2+}$ . Смесь кипятят 5 мин и оставляют в теплом месте на 1 ч. При содержании кобальта в стали <1 % раствор с осадком оставляют на 12 ч.

Осадок отфильтровывают на фильтр синяя лента, промывают 6—8 раз разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 4) и 3—4 раза горячей водой. Осадок с фильтром завертывают в другой фильтр, помещают в фарфоровый тигель и посыпают тонким слоем ~1 г оксалата аммония, сушат и озоляют под крышкой. Прокаливают, сняв крышку, при 750—800 °С в течение 50—60 мин. После охлаждения осадок в тигле смачивают 3—4 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , нагревают до удаления  $\text{HNO}_3$  и охлаждают. Добавляют 2 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты, затем прокаливают 3—5 мин при 450—500 °С. После охлаждения смачивают 2—3 каплями воды, осторожно выпаривают и прокаливают при 450—500 °С до постоянной массы. Взвешивают сульфат кобальта  $\text{CoSO}_4$ . Фактор пересчета  $\text{CoSO}_4$  на кобальт — 0,3802.

Если сталь содержит <10 %  $\text{Ni}$ , то оксид кобальта после прокаливания (первого, при 750—800 °С) растворяют в 30 мл концентрированной  $\text{HCl}$  при нагревании. Раствор в стакане вместимостью 600—700 мл разбавляют водой до 350—400 мл и повторяют осаждение кобальта  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом. Для определения поправки на загрязнения реактивов проводят холостой опыт со всеми растворами без навески стали.

## Реактивы

$\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол, 2 %-ный раствор. Смешивают 2 г реактива с 50 мл ледяной уксусной кислоты до растворения. Прибавляют

50 мл горячей воды, перемешивают и фильтруют через фильтр белая лента.

Суспензия оксида цинка. Смешивают 80—100 г прокаленного при 800—900 °С оксида цинка с 500 мл горячей воды и хорошо взбалтывают.

## КРЕМНИЙ

### Определение кремния в силикатах, растворимых в HCl

*Выделение кремния в виде диоксида кремния*

*Ход анализа.* Тонкорастертый порошок силиката в фарфоровой чашке выпаривают досуха с концентрированной HCl. Сухой остаток снова смачивают 5 мл HCl и выпаривают досуха. Остаток смачивают 10 мл HCl и дают стоять 20 мин, закрыв часовым стеклом, чтобы перевести основные хлориды и оксиды в хлориды. Смесь разбавляют при перемешивании 100 мл воды и кипятят. После отстаивания раствор декантируют через фильтр белая лента и промывают кипящей водой.

Осаждение этой методикой не полное. Поэтому фильтрат выпаривают и сухой остаток оставляют на песчаной бане на 2—3 ч при 120—130 °С. Остаток смачивают 5 мл HCl и через 15 мин разбавляют горячей водой. Осадок отфильтровывают и промывают, как и первый раз. Оба фильтра с осадками в одном тигле подсушивают, озоляют и прокаливают на пламени дутьевой горелки короткое время. Взвешивают диоксид кремния SiO<sub>2</sub>. Если в пробе имеется Pb, то используют для выпаривания HNO<sub>3</sub> вместо HCl.

Уравнение реакции:



Фактор пересчета диоксида кремния SiO<sub>2</sub> на силикат-ион SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>—1,266; на кремний — 0,4674.

### Определение кремния в силикатах, нерастворимых в HCl

*Выделение кремния в виде диоксида кремния*

*Ход анализа.* Смешивают в платиновом или никелевом тигле тонкорастертую пробу силиката с 4—6-кратным количеством смеси карбонатов калия и натрия (1 : 1). Сначала смесь в тигле нагревают осторожно на пламени газовой горелки, затем смесь плавят 10—20 мин на дутьевой горелке. Сплавление можно считать законченным, если плав в тигле будет жидкоподвижным и прозрачным; выделение пузырьков CO<sub>2</sub> прекращается.

Еще горячий тигель помещают в фарфоровую чашку с водой так, чтобы вода не попадала внутрь тигля. Благодаря резкому охлаждению плав отстает от стенок тигля и легко вываливается в чашку с водой. Внутренние стенки тигля обмывают в чашку разбавленной HCl (1 : 1) и тигель убирают. В чашку добавляют HCl (1 : 1) малыми порциями (по 1—2 мл) до полного растворения плава и прекращения вспенивания. Затем добавляют избыток 5—7 мл HCl (1 : 1) и выпаривают раствор на песчаной бане досуха. Далее ведут определение, как описано выше.

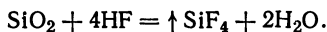
Свободный кремний также может быть определен в виде силиката, если его предварительно сплавить в никелевом тигле с избытком гидроксида натрия NaOH.

## Определение кремния в алюминиевых сплавах

### Кислотный метод

*Ход анализа.* В фарфоровой чашке вместимостью 200—250 мл под часовым стеклом растворяют 1—2 г сплава в 75—100 мл смеси кислот [200 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , 100 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и 600 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1)], добавляя ее небольшими порциями. По окончании бурной реакции стекло обмывают водой над чашкой и содержимое чашки выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты, которым дают выделяться 8—10 мин. По охлаждении остаток в чашке смачивают 10 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , затем добавляют 150 мл кипящей воды и нагревают до полного растворения солей. Нерастворимый остаток сразу же отфильтровывают на фильтр синяя лента и промывают 8—10 раз горячим 2 %-ным раствором  $\text{HCl}$  и 2—3 раза горячей водой.

Фильтрат и промывные воды вторично выпаривают досуха и выдерживают на песчаной бане 2 ч. Остаток смачивают 10 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , разбавляют горячей водой и фильтруют через тот же фильтр. Осадок с фильтром в платиновом тигле сушат, озоляют, не давая фильтру воспламениться, и прокаливают при 1000—1100 °С, после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Остаток ( $\text{SiO}_2$ ) бывает загрязнен примесями ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  и др.). Поэтому его обрабатывают кислотами  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для удаления  $\text{SiO}_2$  в виде  $\text{SiF}_4$  по уравнению:



В тигель с остатком добавляют 3—4 капли разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и 5 мл концентрированной  $\text{HF}$ . Смесь осторожно выпаривают до полного прекращения выделения белых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Остаток снова прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы. Потеря массы соответствует содержанию диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ . Фактор пересчета  $\text{SiO}_2$  на кремний — 0,4674. Определяют при содержании кремния выше 1 %.

### Щелочной метод

*Ход анализа.* В никелевый тигель вместимостью 70—80 мл помещают 0,5—1 г пробы, закрывают тигель крышкой и погружают его в чашку с холодной водой. Сдвинув крышку тигля, приливают небольшими порциями 20—30 мл 25 %-ного раствора гидроксида натрия.

По окончании бурной реакции тигель нагревают на плите и кипятят 15 мин. После охлаждения добавляют 20—30 мл воды. Раствор переводят в фарфоровую чашку на 200—250 мл, содержащую 90—100 мл смеси кислот (см. выше), тигель ополаскивают над чашкой 2—3 раза горячей водой и 2 раза разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 1). Раствор выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты. Далее ведут анализ, как описано в кислотном методе.

Для определения поправки на содержание кремния в гидроксиде натрия и других реактивах проводят холостой опыт с реактивами без навески анализируемой пробы.

## Определение кремния в магниевых сплавах

### Выделение в виде диоксида кремния

*Ход анализа.* В фарфоровую чашку вместимостью 250 мл к 1—3 г сплава прибавляют 50 мл воды и 50—100 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония, свеженасыщенного бромом, добавляя раствор в чашку

небольшими порциями. После прекращения бурной реакции чашку с раствором накрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения сплава. Такое растворение предотвращает образование летучих силианов.

После охлаждения прибавляют к раствору 75 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 2), выпаривают до появления паров серной кислоты и после этого нагревают еще 10—15 мин. К охлажденным сульфатам в чашку добавляют 200 мл холодной воды и нагревают до растворения солей. Выделившийся диоксид кремния отфильтровывают через два фильтра белая лента и промывают сначала 2 %-ным горячим раствором  $\text{HCl}$ , затем горячей водой до исчезновения кислой реакции по метиловому оранжевому. Фильтры с осадком в платиновом тигле сушат, озоляют, прокаливают при  $900^\circ\text{C}$  и взвешивают.

Остаток обрабатывают 2—3 каплями концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2—3 мл концентрированной  $\text{HF}$ . Смесь выпаривают на плите до прекращения выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прокаливают при  $900\text{—}1000^\circ\text{C}$  в течение 15—20 мин и после охлаждения взвешивают. Разность взвешиваний соответствует содержанию  $\text{SiO}_2$ . Фактор пересчета диоксида кремния на кремний — 0,4674.

## **Определение кремния в бинарном сплаве алюминий — кремний (до 30—35 % Si)**

### *Выделение в виде кремния*

*Ход анализа.* В стакане растворяют 0,25—0,5 г сплава в 30 мл разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 1) при нагревании. После растворения добавляют воды до ~150 мл, выделившийся остаток элементного кремния отфильтровывают на два фильтра синяя лента и промывают 3—4 раза водой, содержащей 10 мл концентрированной  $\text{HCl}$  в 1 л. Осадок с фильтром помещают в стакан, в котором проводилось растворение, прибавляют 20 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , нагревают, разбавляют водой до 150 мл и снова фильтруют на два фильтра синяя лента, промывают водой с 1 %  $\text{HCl}$  и 2—3 раза горячей водой. Осадок с фильтром помещают в фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при  $700\text{—}800^\circ\text{C}$ . Взвешивают элементный кремний.

## **Определение кремния в сплавах медь — никель, алюмель, хромель, мельхиор (1,5—8 % Si)**

### *Выделение в виде диоксида кремния*

*Ход анализа.* Растворяют 1—2 г сплава в стакане в 20—30 мл смеси кислот [смесь концентрированных кислот  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  (1 : 3)] при нагревании. После растворения прибавляют 20—30 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1). Раствор выпаривают до выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После охлаждения смывают стенки стакана водой и повторяют выпаривание до состояния влажных солей. К охлажденному остатку добавляют 3—5 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , 150—200 мл горячей воды и нагревают смесь до растворения солей. Осадок кремнекислоты отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают горячей разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 99) до отрицательной реакции промывных вод на медь ( $\text{Cu}^{2+}$ ) с 0,3 %-ным раствором гексацианоферрата калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и на никель ( $\text{Ni}^{2+}$ ) с 0,1 %-ным раствором диметилглиоксима в 10 %-ном растворе  $\text{NaOH}$ . Осадок промывают 3—4 раза горячей водой, фильтрат выпаривают до появления паров серной кислоты, далее повторяют рас-



творение, фильтрование и прокаливание, как указано выше. Оба фильтра с осадками в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000—1050 °С в течение 30—40 мин.

Если осадок оксида кремния (IV) оказался темным, то его сплавляют с 5-кратным количеством карбоната калия-натрия. Плав выщелачивают разбавленной  $H_2SO_4$  и далее ведут анализ, как описано выше.

Тигель после охлаждения в эксикаторе взвешивают. К остатку прибавляют 3—4 капли концентрированной  $H_2SO_4$ , 2—3 мл концентрированной HF и осторожно выпаривают досуха. Остаток прокаливают при 1000—1050 °С в течение 25 мин. После охлаждения в эксикаторе взвешивают. По разности взвешиваний находят массу диоксида кремния. Фактор пересчета  $SiO_2$  на кремний — 0,4674.

## Определение кремния в чугунах и сталях

### *Выделение диоксида кремния хлорнокислотным методом (0,15—3,0 % Si)*

*Ход анализа.* Навеску 0,2—2 г чугуна или стали в стакане на 400 мл растворяют при нагревании в 30—50 мл концентрированной HCl. После растворения прибавляют по каплям концентрированную  $HNO_3$  до прекращения вспенивания. При большом содержании никеля навеску растворяют в смеси концентрированных HCl и  $HNO_3$  (3:1). После растворения навески к раствору прибавляют 50 мл 57 %-ной хлорной кислоты и выпаривают до паров  $HClO_4$ , которым дают выделяться 15—20 мин. После охлаждения прибавляют 100—150 мл горячей воды и нагревают до растворения солей. Если растворение солей происходит медленно, прибавляют 15—20 мл концентрированной HCl. Осадок быстро отфильтровывают на фильтр белая лента с небольшим количеством фильтробумажной массы, промывают 6—8 раз горячей разбавленной HCl (1:20) и 3—5 раз горячей водой.

Фильтрат и промывные воды переводят в стакан, в котором производилось осаждение и выпаривают до появления паров  $HClO_4$ . После охлаждения соли растворяют в 100—150 мл горячей воды и отфильтровывают осадок кремнекислоты через второй фильтр белая лента, промывают, как уже описывалось.

Фильтры с осадками помещают в платиновый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе тигель взвешивают. Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 6—7 капель разбавленной  $H_2SO_4$  (1:1) и 5—7 мл концентрированной HF. В присутствии в сплаве ниобия и вольфрама количество  $H_2SO_4$  (1:1) увеличивают до 12—15 капель. Содержимое тигля выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты. Тигель прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы. В присутствии вольфрама осадок прокаливают при температуре не выше 800 °С. Разность взвешиваний составляет содержание диоксида кремния  $SiO_2$ . Фактор пересчета  $SiO_2$  на кремний — 0,4674.

Одновременно проводят холостой опыт со всеми реактивами на содержание кремния.

### *Определение диоксида кремния сернокислотным методом*

*Ход анализа.* Растворяют 1—3 г пробы в стакане вместимостью 400 мл в 30—50 мл концентрированной HCl при нагревании. После растворения навески добавляют по каплям концентрированную  $HNO_3$  до прекращения вспенивания. При большом содержании никеля растворение ведут в 30—50 мл смеси концентрированных HCl и  $HNO_3$  (3:1). По

охлаждении часовое стекло обмывают над стаканом, добавляют 20 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1:1) и выпаривают раствор до появления густых белых паров серной кислоты, дают им выделяться 5—8 мин.

В присутствии в сплаве больших количеств хрома количество  $H_2SO_4$  (1:1) увеличивают до 50—60 мл, а время выделения паров  $H_2SO_4$  сокращают до 2—4 мин. После охлаждения прибавляют 20—30 мл концентрированной  $HCl$ , через 5 мин добавляют 100—150 мл горячей воды и нагревают при перемешивании до растворения солей.

Осадок кремнекислоты отфильтровывают и промывают, как и в хлорнокислотном методе (см. выше). Фильтрат повторно выпаривают до паров  $H_2SO_4$  для дополнительного выделения кремниевой кислоты. В присутствии вольфрама при обработке осадка  $H_2SO_4$  (1:1) ее количество увеличивают до 12—15 капель. Осадок прокаливают при  $800^\circ C$ .

### **Определение кремния в ферромолибдене (0,2 % Si и выше)**

#### *Выделение диоксида кремния сернокислотным методом*

*Ход анализа.* Растворяют 0,5—2 г пробы в 20—40 мл разбавленной  $HNO_3$  (1:1) в стакане на 400 мл при нагревании до полного разложения. По охлаждении прибавляют 20—30 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1:1) и выпаривают раствор до выделения густых белых паров  $H_2SO_4$  в течение 5—8 мин. Далее ведут определение, как описано для чугунов и сталей.

### **Определение кремния в феррохроме (0,5 % Si и выше)**

#### *Выделение диоксида кремния хлорнокислотным методом*

*Ход анализа.* Растворяют 0,3—1 г сплава в смеси 15 мл концентрированной  $H_2SO_4$  и 30 мл воды при нагревании в стакане на 400 мл. После растворения добавляют малыми порциями 3—5 мл концентрированной  $HNO_3$  и кипятят 5—7 мин. Прибавляют 50—60 мл 57 %-ной хлорной кислоты и выпаривают раствор до выделения обильных белых паров  $HClO_4$ , которым дают выделяться 15—20 мин. После охлаждения прибавляют 100—150 мл горячей воды и нагревают до растворения солей. Если растворение солей происходит замедленно, то прибавляют 25 мл концентрированной  $HCl$  и далее ведут анализ, как описано для чугунов и сталей.

#### *Выделение диоксида кремния с применением желатины в качестве коагулятора*

*Ход анализа.* Помещают 0,3—1,0 г феррохрома в никелевый тигель, в котором находится 5 г пероксида натрия  $Na_2O_2$ , перемешивают и засыпают сверху еще 1 г пероксида натрия. Тигель помещают в муфельную печь и умеренно нагревают, затем повышают температуру до  $650—700^\circ C$  и плавят 4—5 мин до получения легкоподвижной массы. По охлаждении тигель помещают в стакан на 500—600 мл, прибавляют 150—200 мл воды и выщелачивают плав при комнатной температуре. Тигель обмывают над стаканом горячей водой, затем 2—3 раза разбавленной  $HCl$  (1:1) и снова 3—4 раза горячей водой. К раствору добавляют 40 мл концентрированной  $HCl$  и выпаривают до получения влажных солей. По охлаждении прибавляют 15—20 мл концентриро-

ванной  $\text{HCl}$ , при энергичном перемешивании добавляют 2 мл раствора желатины (10 г/л), снова перемешивают и через 1—2 мин добавляют еще 2 мл раствора желатины, хорошо перемешивают и оставляют на 10—15 мин. Раствор разбавляют нагретой водой (50—60 °С, не выше) до объема 70—80 мл, перемешивают и дают осадку отстояться. Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр белая лента с небольшим количеством фильтробумажной массы, промывают 6—8 раз разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 20), нагретой до 60—70 °С, затем 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

В фильтрате проводят повторное выделение кремниевой кислоты. К раствору, нагретому до кипения, добавляют 10—15 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  для разрушения органических веществ и выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют 10 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и вновь выпаривают досуха. Выпаривание снова повторяют. Далее выпаривают до состояния влажных солей, выделяют кремнекислоту с желатиной, фильтруют и промывают осадок, как описано выше.

Фильтры с осадками кремниевой кислоты помещают в платиновый тигель и далее ведут анализ, как в чугунах и сталях.

### **Р е а к т и в**

**Желатина.** Раствор 10 г/л. Помещают 1 г желатины в стакан на 300 мл, прибавляют 30—40 мл воды и оставляют на 1 ч для набухания без подогревания, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Затем стакан помещают в горячую воду и при перемешивании нагревают до полного растворения желатины, разбавляют до 100 мл водой и перемешивают. Для консервации перед нагреванием добавляют 0,05 г салициловой кислоты или 0,1 г хлорида ртути (II)  $\text{HgCl}_2$  на 100 мл раствора. Раствор устойчив 1—2 мес. Если при взбалтывании он не дает устойчивой пены, то он не пригоден.

## **Определение кремния в феррованадии**

### *Выделение диоксида кремния сернокислотным методом*

**Ход анализа.** Растворяют 1 г феррованадия в 20 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4) и 5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  в стакане вместимостью 400 мл, накрытым часовым стеклом, при нагревании. Далее ведут определение, как в чугуне или стали.

### *Выделение диоксида кремния солянокислотным методом*

**Ход анализа.** Растворяют 1 г феррованадия в 10 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и 5 мл  $\text{HNO}_3$  в стакане на 400 мл, накрытом часовым стеклом, при нагревании. Далее ведут определение, как в чугуне или стали.

## **Определение кремния в ферроборе (от 1 до 35 % Si)**

### *Выделение диоксида кремния сернокислотным методом*

**Ход анализа.** Растворяют 0,5—1 г ферробора в 40 мл смеси концентрированных кислот  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1) в стакане вместимостью 300 мл. После растворения прибавляют 40 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и выпаривают до паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После охлаждения добавляют 10—20 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и нагревают до растворения солей, не допуская кипения. Добавляют 100 мл горячей воды и снова нагревают до полного растворения солей. Осадок кремниевой кислоты вместе с нерастворимым остатком отфильтровывают на фильтр белая лента с фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан на 400 мл. Оса-

док на фильтре промывают 3—4 раза разбавленной HCl (1:20) и 5—6 раз водой. Фильтрат ссхраняют. Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, озоляют и сплавляют с 3 г карбоната натрия при 1000 °С в течение 20 мин. Плав выщелачивают в небольшом объеме разбавленной HCl (1:1) и полученный раствор присоединяют к основному фильтрату. Раствор выпаривают до паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которым дают выделяться 5—8 мин. После охлаждения добавляют 10—20 мл концентрированной HCl и растворяют соли при нагревании, прибавляют 100—150 мл теплой воды и нагревают при перемешивании до полного растворения.

Выделившуюся кремнекислоту отфильтровывают на фильтр белая лента с фильтробумажной массой, промывают 6—8 раз горячей разбавленной HCl (1:20), затем 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют. Фильтрат выпаривают до 150—200 мл и осаждают сумму гидроксидов металлов аммиаком (1:1), добавляя его до появления устойчивого запаха, кипятят в течение 2—3 мин и отфильтровывают через фильтр белая лента. Осадок промывают 6—8 раз теплым раствором аммиака (20 г/л), затем растворяют на фильтре в 30 мл горячей разбавленной HCl (1:1) и промывают фильтр 10—12 раз горячей водой. Фильтр сохраняют. К фильтрату добавляют 20 мл разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и выпаривают до паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После охлаждения соли растворяют в 20 мл концентрированной HCl при нагревании, добавляют 50 мл горячей воды и нагревают до полного растворения солей. К раствору добавляют при перемешивании 10 мл 1 %-ного раствора желатины и оставляют на 30 мин в теплом месте, периодически перемешивая раствор. Затем добавляют 50 мл горячей воды и отфильтровывают осадок через фильтр белая лента с фильтробумажной массой. Осадок промывают на фильтре 6—8 раз разбавленной HCl (1:20) и 3—4 раза горячей водой. Фильтры с осадками кремниевой кислоты в платиновом тигле-сушат, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. После охлаждения осадок смачивают 2—3 каплями разбавленной HCl (1:1), добавляют 5 мл метанола и осторожно выпаривают досуха для отгонки бора в виде борнометилового эфира. Обработку метанолом повторяют еще 4—5 раз. Высушенный остаток прокаливают при 1000 °С до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Смачивают осадок в тигле 2—3 каплями воды, добавляют 6—7 капель разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и 5—7 мл концентрированной HF. Выпаривают до удаления паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, прокаливают при 1000 °С до постоянной массы. Разность взвешиваний составляет содержание диоксида кремния. Фактор пересчета SiO<sub>2</sub> на кремний — 0,4674. Для определения поправки на содержание кремния в реактивах проводят холостой опыт.

## **Определение кремния в ферромарганце**

*Выделение диоксида кремния сернокислотным методом*

Проводится как в чугунах и сталях.

## **Определение диоксида кремния в шлаке**

*Выделение диоксида кремния сернокислотным методом*

*Ход анализа.* Смачивают 0,2 г основного шлака 5 мл воды, добавляют 10 мл разбавленной HCl (1:1) и размешивают содержимое стакана стеклянной палочкой, чтобы не было слипшихся комочков и приставания шлака ко дну стакана. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до полного растворения шлака. К раствору

добавляют 2—3 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  или 2—3 мл 10 %-ного раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и продолжают нагревание.

Если шлак кислый, то 0,2 г его смешивают с 1,5—2 г карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в платиновом тигле, накрывают крышкой и сплавляют при 800—850 °С в течение 30—40 мин. Сплавление ведут до получения жидкого однородного подвижного плава. После охлаждения выщелачивают плав 40—50 мл горячей воды, обмывая ею крышку и стенки тигля, в стакан вместимостью 150—200 мл. Накрыв стакан часовым стеклом, добавляют в него через носик, небольшими порциями (по 1,5—2 мл) разбавленную  $\text{HCl}$  (1 : 1) до полного растворения плава (прекращения выделения пузырьков  $\text{CO}_2$ ). Затем прибавляют еще 5—7 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1).

Солянокислый раствор, полученный тем или иным способом, выпаривают на песчаной бане досуха. Сухой остаток не должен иметь желтой окраски и издавать запах  $\text{HCl}$ . Его растирают стеклянной палочкой, не касаясь ею дна стакана, добавляют 5 мл (при сплавлении с карбонатом натрия — 10 мл) концентрированной  $\text{HCl}$  и вторично выпаривают досуха. Стакан закрывают часовым стеклом и выдерживают на песчаной бане при 120—130 °С в течение 30—40 мин (при сплавлении с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 1 ч). После охлаждения к сухому остатку добавляют 5 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , накрывают часовым стеклом и оставляют на 4—6 мин. Затем добавляют 50 мл горячей воды, 5—8 мл 1 %-ного раствора желатины, размешивают стеклянной палочкой и умеренно нагревают 5—8 мин. Прекратив нагревание дают осадку отстояться и тут же, не взмучивая его, отфильтровывают через фильтр белая лента. Осадок промывают в стакане декантацией горячей разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 10) порциями по 3—5 мл 3 раза, затем переносят его на фильтр с применением горячей  $\text{HCl}$  (1 : 1). Остатки осадка со стенок и дна стакана очищают кусочком фильтра и присоединяют к осадку. На фильтре осадок промывают 3—4 раза горячей  $\text{HCl}$  (1 : 10) до отрицательной реакции промывной жидкости на ион  $\text{Fe}^{3+}$  с раствором роданида аммония, затем промывают 3—4 раза горячей водой. Осадок с фильтром в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °С в течение 25—30 мин (до постоянной массы). Взвешивают диоксид кремния. Фактор пересчета  $\text{SiO}_2$  на кремний — 0,4674.

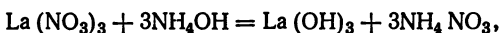
## ЛАНТАН

### Определение $\text{La}^{3+}$ в растворе

#### Осаждение аммиаком

*Ход анализа.* В растворе пробы устанавливают рН 8,5—9 добавлением аммиака (1 : 1). Лантан  $\text{La}^{3+}$  при этом выпадает в осадок в виде  $\text{La}(\text{OH})_3$ . После короткого нагревания осадок отфильтровывают на фильтр красная лента и промывают горячей водой, сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 1000 °С. Взвешивают триоксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Уравнения реакций:



Фактор пересчета триоксида лантана на лантан — 0,8527.

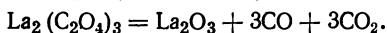
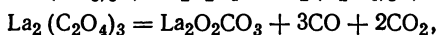
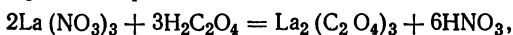
## Осаждение оксалатом

*Ход анализа.* К нейтральному раствору пробы, нагретому до кипения, добавляют насыщенный раствор щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Выпавший осадок оксалата лантана  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  можно прокалить до основного карбоната  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  или до триоксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Для получения основного карбоната лантана осадок отфильтровывают через фарфоровый фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой. Тигель с осадком просушивают в сушильном шкафу, затем осторожно прокаливают в муфельной печи 30 мин при  $500^\circ\text{C}$ , поставив тигель в фарфоровую чашку. Осадок должен быть чисто белым. После охлаждения в эксикаторе взвешивают  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Фактор пересчета на лантан — 0,7201.

Чтобы получить весовую форму в виде триоксида лантана, осадок отфильтровывают на фильтр красная лента и промывают горячей водой. В фарфоровом тигле осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают при  $1000^\circ\text{C}$  короткое время. Для этого после озоления тигель помещают в разогретую муфельную печь. После охлаждения в эксикаторе взвешивают триоксид лантана. Фактор пересчета на лантан — 0,8527.

Уравнения реакций:

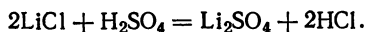


## ЛИТИЙ

### Определение $\text{Li}^+$ в растворе

#### Определение в виде сульфата

*Ход анализа.* Раствор пробы в фарфоровой чашке выпаривают досуха и смачивают небольшим объемом воды. Добавляют к раствору 1—2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривают до прекращения выделения белых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После охлаждения смачивают остаток концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и добавляют немного сухого сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , чтобы избежать образование пиросульфата лития. Смесь выпаривают до прекращения выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем прокаливают при  $400$ — $500^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Взвешивают сульфат лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Уравнение реакции:



Фактор пересчета сульфата лития на литий — 0,1263; на оксид лития  $\text{Li}_2\text{O}$  — 0,2718.

#### Осаждение в виде алюмината лития

*Ход анализа.* В растворе пробы устанавливают  $\text{pH} \sim 3$  добавлением 1 н. раствора  $\text{HCl}$  и добавляют раствор алюмокалиевых квасцов (40 мл на 10 мг лития). Доводят  $\text{pH}$  до 12,6 (1 н. раствором  $\text{NaOH}$ ). Выпавший осадок  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают холодной водой. Фильтр с осадком в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при  $600^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Взвешивают алюминат лития  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ . Фактор пересчета на литий — 0,04873.

#### Реактив

Раствор алюмокалиевых квасцов. Растворяют 50 г алюмокалиевых квасцов  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  в 900 мл воды и при

охлаждении в водяной ванне добавляют раствор 20 г NaOH в 30 мл воды. Образующийся осадок должен полностью раствориться. Реактив оставляют на ночь и фильтруют; pH раствора должен быть 12,6.

## Определение лития в силикатах

### *Выделение лития в виде сульфата*

*Ход анализа.* Смачивают водой 0,5 г тонко растертого силиката в платиновой чашке, прибавляют 5—10 мл концентрированной HF, перемешивают платиновым шпателем или проволочкой и нагревают до полного разложения силиката. Раствор выпаривают на песчаной бане, к сухому остатку добавляют 30—40 мл горячей воды, 5—8 капель 1 % -ного раствора фенолфталеина и при постоянном размешивании добавляют небольшими порциями свежeproкаленный оксид кальция до появления устойчивого розового окрашивания. Каждую новую порцию CaO добавляют после растворения предыдущей. К раствору прибавляют еще избыток 0,4—0,5 г CaO, чашку накрывают часовым стеклом и выдерживают на водяной бане ~2 ч, часто перемешивая и поддерживая постоянный объем раствора добавлением воды.

Прибавляют в чашку фильтробумажной массы, перемешивают и фильтруют через фильтр белая лента, следя за тем, чтобы фильтрат был прозрачным. Промывают осадок на фильтре 7—8 раз горячим 0,05 % -ным раствором гидроксида кальция Ca(OH)<sub>2</sub>. Фильтрат с промывными водами нагревают и прибавляют 3—4 мл насыщенного раствора карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для осаждения ионов Ca<sup>2+</sup>. Смесь кипятят 5 мин, фильтруют через фильтр синяя лента в платиновую чашку, осадок на фильтре промывают горячей водой, выпаривают фильтрат досуха на песчаной бане и прокаливают осадок для удаления солей аммония. Остаток растворяют в 1—3 мл горячей воды, прибавляют 0,5—1 мл насыщенного раствора оксалата аммония и выдерживают на водяной бане 1 ч при 50—60 °С. Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают горячей водой. Фильтрат выпаривают досуха в платиновой чашке, обрабатывают несколькими каплями концентрированной HCl и выпаривают досуха, хорошо просушивая. Обработку соляной кислотой с высушиванием повторяют еще 2—3 раза. В остатке находится сумма хлоридов щелочных металлов.

Сухой остаток в чашке растирают сплюснутой стеклянной палочкой, добавляют 25 мл обезвоженного ацетона, перемешивают, дают осесть нерастворимому остатку и декантируют раствор через сухой фильтр синяя лента, собирая фильтрат в платиновую чашку. Обработку ацетоном и декантацию повторяют еще 2—3 раза для полноты извлечения лития LiCl.

Фильтрат выпаривают на теплой водяной бане, остаток просушивают на песчаной бане, прибавляют к нему несколько капель концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выпаривают досуха и прокаливают до полного удаления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Взвешивают сульфат лития. Фактор пересчета Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 2Li — 0,1262; на Li<sub>2</sub>O — 0,2718.

## МАГНИИ

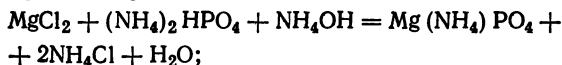
### Определение Mg<sup>2+</sup> в растворе

#### *Осаждение гидрофосфатом аммония*

*Ход анализа.* 1. Раствор пробы разбавляют до ~150 мл водой и добавляют несколько капель разбавленной HCl (1 : 1). Добавляют 3 г сухого

хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 2 г гидрофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и нагревают до кипения. Добавляют 2 капли 1 %-ного этанольного (70:30) раствора фенолфталеина и затем при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой (не касаясь стенок стакана) добавляют по каплям аммиак (1:5) до появления первой мути. Затем хорошо перемешивают без добавления аммиака 30—60 с до образования кристаллического осадка. Далее добавляют аммиак по каплям до появления розового окрашивания индикатора. После охлаждения добавляют еще 25 мл концентрированного аммиака, перемешивают и оставляют на 1—3 ч. Осадок отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают 2 %-ным раствором аммиака с добавлением нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Осадок с фильтром сушат, озолоют и прокаливают при постепенном повышении температуры до  $1100^\circ\text{C}$ . Взвешивают пирофосфат магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Уравнения реакций:



Фактор пересчета  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на  $2\text{Mg}$  — 0,2185.

Определению не мешают только щелочные металлы, все другие мешают. Избыток ионов  $\text{NH}_4^+$  не способствует осаждению, поскольку в слабо щелочной среде фосфат-ион находится в виде  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Избыток ионов  $\text{OH}^-$  ведет к образованию  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Поэтому осадку вначале дают формироваться почти в нейтральной среде, а позднее понижают растворимость осадка добавлением аммиака. Большой избыток  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ведет к соосаждению фосфата аммония.

2. Для сокращения времени работы и увеличения фактора пересчета можно использовать осаждаемую форму в качестве весовой. Осаждение ведут по п. 1. После промывания осадка на стеклянном фильтрующем тигле № 4, его сушат при  $110^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Взвешивают фосфат магний-аммония состава  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Фактор пересчета на  $\text{Mg}$  — 0,09909.

Осадок на фильтре можно промыть 3 раза ацетеном и просушить 10 мин в вакуум-эксикаторе. Осадок при этом сохраняет свой состав  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

*Определение в виде оксида магния  $\text{MgO}$*

Соли летучих кислот  $[\text{MgCO}_3, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ , а также органических кислот прокаливают во взвешенном фарфоровом тигле при  $900\text{—}1000^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Взвешивают оксид магния  $\text{MgO}$ .

Уравнение реакции:



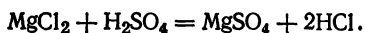
Фактор пересчета оксида магния на магний — 0,6032.

*Определение в виде сульфата магния*

*Ход анализа.* Раствор пробы выпаривают досуха и смачивают остаток малым объемом воды. Добавляют 1—2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и снова выпаривают до прекращения выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После охлаждения смачивают остаток концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и снова выпаривают досуха, затем прокаливают при  $500\text{—}600^\circ\text{C}$ . Взвешивают сульфат магния  $\text{MgSO}_4$ . Фактор пересчета сульфата магния на магний — 0,2020.

Уравнение реакции:





### Осаждение о-оксихинолином

**Ход анализа.** В аммиачной среде. Раствор пробы должен содержать достаточное количество солей аммония. К раствору добавляют несколько миллилитров концентрированного аммиака. После нагревания до 60—70 °С проводят осаждение 3 %-ным этанольным раствором (или в ацетоне) о-оксихинолина. Нагревают до кипения, при этом раствор над осадком должен быть желтым от избытка осадителя. После оседания осадка горячий раствор отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой, содержащей немного аммиака. Осадок сушат при 100—105 °С в течение 2—4 ч. Взвешивают оксинат магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Высушивание при 130—140 °С в течение 4—8 ч ведет к получению безводного оксината магния. Нагревание выше 140 °С ведет к частичному разложению оксината. Осадок можно отфильтровать на фильтр красная лента, затем в фарфоровом тигле подсушить, добавить к нему 2—3 г щавелевой кислоты, медленно озолить и прокалить при 900—1000 °С до оксида магния MgO. Можно осадок после промывания растворить в 2 н. растворе HCl и определять  $\text{Mg}^{2+}$  броматометрически.

Фактор пересчета оксината магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на магний — 0,06975; оксината безводного  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  — 0,07779; оксида магния — 0,6032. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия  $\text{KBrO}_3$  соответствует 0,3040 мг магния.

В щелочной среде NaOH. На каждые 100 мл раствора пробы добавляют 3 г ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 15—20 мл 2 н. раствора NaOH. Добавляют на холоду незначительный избыток 2 %-ного раствора о-оксихинолина в этаноле. Затем смесь нагревают, дают осадку отстояться, фильтруют, и далее ведут определение по п. 1.

В ацетатной среде. Для определения малых количеств  $\text{Mg}^{2+}$  добавляют к 10 мл раствора пробы, содержащей 10—15 мг  $\text{Mg}^{2+}$ , 10 мл 2 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 10 мл 0,5 н. раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 30 мл 1,7 М раствора этаноламина, 20 мл воды и 80 мл ацетона. Осаждают  $\text{Mg}^{2+}$  10 мл свежеприготовленного 2 %-ного раствора о-оксихинолина в ацетоне. Смесь выдерживают 3 ч на водяной бане при 65—70 °С. Теплый раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают 1 %-ным раствором ацетата аммония. Сушат при 100—105 °С в течение 2 ч. Взвешивают оксинат магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Можно получить и другую массовую форму по п. 1. Этой методикой отделяют  $\text{Mg}^{2+}$  от  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

## Определение магния в алюминиевых сплавах

Осаждение гидрофосфатом <sup>алюминия</sup> натрия

**Ход анализа.** К 1—3 г пробы в стакане на 500 мл под часовым стеклом добавляют 25—75 мл (в соответствии с навеской) 25 %-ного раствора NaOH. После замедления реакции растворения содержимое стакана нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода. Нерастворившемуся остатку дают отстояться, затем его отфильтровывают и промывают на фильтре 6—8 раз горячим 1 %-ным раствором NaOH.

Осадок растворяют на фильтре в смеси кислот [30 мл HCl (1:1) и 5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ ], собирая фильтрат в стакан вместимостью 200 мл. Фильтр промывают горячей смесью кислот, затем 3 раза горячей водой. Раствор выпаривают почти досуха. После охлажде-

ния осторожно добавляют 15 мл концентрированной HCl. Затем через 2—3 мин прибавляют 100 мл горячей воды и нагревают до полного растворения солей.

Выделившийся осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают 5—6 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан на 400 мл. К фильтрату объемом ~100 мл добавляют 100 мл бромной воды или 20 %-ного раствора персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Через 10 мин раствор нейтрализуют концентрированным аммиаком до запаха и кипятят 1—3 мин. Осадок полуторных оксидов отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают на фильтре 5 раз горячей водой.

Осадок на фильтре растворяют в 10 мл концентрированной HCl, промывают фильтр 5 раз горячей водой. К фильтрату с промывными водами, объемом ~100 мл, добавляют 5 мл бромной воды и нейтрализуют концентрированным аммиаком до запаха. После кипячения в течение 1—3 мин осадок полуторных оксидов отфильтровывают и промывают 5 раз горячей водой. Осадок оксидов после переосаждения выбрасывают.

Фильтрат нейтрализуют по каплям концентрированной HCl до слабокислой реакции по бумажке конго и выпаривают до ~100 мл. Добавляют 10 мл насыщенного раствора оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 50 мин выдерживают на кипящей водяной бане. Если выпал осадок оксалата кальция, то его отфильтровывают и промывают 5 раз 0,1 %-ным холодным раствором оксалата аммония.

К фильтрату после отделения  $\text{Ca}^{2+}$  добавляют 3 мл разбавленной HCl (1:1), затем 5 мл 25 %-ного раствора лимонной или винной кислоты, 20 мл 10 %-ного раствора гидрофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и при перемешивании стеклянной палочкой (не касаясь стенок и дна стакана) добавляют по каплям концентрированный аммиак до появления устойчивого запаха и перемешивают еще 2—3 мин. Прибавляют еще 10 мл аммиака, перемешивают 2—3 мин и оставляют на 1—2 ч (лучше на ночь). Осадок гидрофосфата магния отфильтровывают через фильтр белая лента с фильтробумажной массой и промывают на фильтре 8—10 раз 2,5 %-ным раствором аммиака. Фильтр с осадком в фарфоровом тигле сушат, озоляют, не допуская воспламенения, и прокаливают при 1100 °C до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе взвешивают пирофосфат магния. Фактор пересчета  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на магний — 0,2185.

Прокаленный осадок проверяют на присутствие марганца. Для этого осадок в тигле растворяют в смеси кислот при нагревании (смесь 50 мл воды, 100 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 100 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ ). Марганец определяют объемным персульфатным методом и пересчитывают его на пирофосфат марганца  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  умножением на фактор 2,583. Полученное количество пирофосфата марганца (г) вычитают из массы пирофосфата магния (г).

## МАРГАНЕЦ

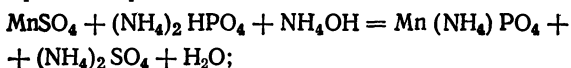
### Определение $\text{Mn}^{2+}$ в растворе

*Осаждение гидрофосфатом аммония*

*Ход анализа.* К слабокислому раствору пробы добавляют 2 г сухого хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и небольшой избыток гидрофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . После нагревания до кипения проводят осаждение добавлением аммиака (1:1) по каплям до посинения лакмусовой бумажки.

Нагревают на водяной бане 1 ч, пока осадок не станет кристаллическим с шелковистым блеском. После охлаждения осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают холодной водой с аммиаком (1:100). Осадок с фильтром сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 900 °С до пирофосфата марганца.

Уравнения реакций:



Фактор пересчета  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на марганец — 0,3871.

Осадок  $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  можно отфильтровать через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промыть сначала 1 %-ным раствором реактива, затем 3 раза 60 %-ным этанолом и наконец, эфиром. Сушат в вакуум-эксикаторе. Взвешивают  $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Фактор пересчета на марганец — 0,2954.

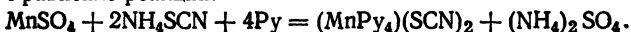
Методика дает безупречные результаты. Не мешают щелочные металлы; все другие мешают.

#### *Осаждение пиридин-роданидом*

*Ход анализа.* К нейтральному раствору пробы добавляют на холоду 1,5 г роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и 4 мл пиридина (Py)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Хорошо перемешивают, дают отстояться в течение 2—3 мин, затем осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывание ведут в следующем порядке: сначала 92 мл воды с 8 мл Py и 2 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , затем смесью 15 мл этанола и 75 мл воды с 10 мл Py и 0,5 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ; после этого 10 мл абсолютного этанола с 1,5 мл Py и наконец, 15 мл эфира с двумя каплями Py. Этими жидкостями промывают по 3—5 раз порциями по 2 мл, приливая следующую порцию после отсасывания предыдущей. После промывания осадок сушат 15 мин в вакуум-эксикаторе.

Взвешивают пиридин-роданидный комплекс марганца  $(\text{MnPy}_4)(\text{SCN})_2$ .

Уравнение реакции:



Фактор пересчета пиридин-роданида марганца на марганец—0,1127. Мешает ацетат аммония, другие соли аммония не мешают.

#### *Осаждение о-оксихинолином*

*Ход анализа.* К раствору пробы добавляют 2 г сухого ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  на 50 мг  $\text{Mn}^{2+}$ , несколько капель 6 %-ной сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  или 0,2 г гидроксилamina солянокислого  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Добавляют аммиак (1:1) по каплям до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Розовую окраску раствора устраняют добавлением по каплям  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:1). После нагревания до 60—70 °С добавляют избыток 3 %-ного этанольного раствора о-оксихинолина. Смесью нагревают до кипения и выдерживают на водяной бане 10—15 мин. Фильтруют через фильтр красная лента и промывают горячей водой. Осадок в фарфоровом тигле сушат, засыпают 2 г щавелевой кислоты, озоляют и прокаливают при 1000 °С до оксида марганца  $\text{Mn}_3\text{O}_4 (2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2)$ . Фактор пересчета  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  на марганец — 0,7203.

Осадок оксихинолята можно растворить в 2 н.  $\text{HCl}$  и определить  $\text{Mn}^{2+}$  броматометрически. 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KBrO}_3$  соответствует 0,6867 мг  $\text{Mn}^{2+}$ .

Если исходный раствор содержит минеральную кислоту, то к раствору добавляют избыток 3 %-ного ацетатного раствора *o*-оксихинолина, затем нейтрализуют аммиаком (1:1) до явного запаха и далее ведут анализ, как описано выше.

## МЕДЬ

### Определение $\text{Cu}^{2+}$ в растворе

#### *Осаждение роданидом*

*Ход анализа.* К 100 мл слабокислого или нейтрального раствора пробы добавляют 5—6 %-ный раствор сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  по 20 мл на 100 мг  $\text{Cu}^{2+}$ . Нейтрализуют раствор по каплям 2 н. раствором аммиака до появления мути, которую растворяют добавлением по каплям 5—6 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

Для осаждения 100 мг  $\text{Cu}^{2+}$  добавляют 20 мл 0,1 н. раствора роданида аммония или калия из бюретки, перемешивая смесь после осаждения еще 5 мин. Через 2—3 ч осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают 3—4 раза холодной водой. Сушат осадок роданида меди (I)  $\text{CuSCN}$  при 120 °С.

Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{CuSCN}$  на медь — 0,5224. Для ускорения высушивания осадок на фильтре можно промыть метанолом. Если осаждение проводят в кислой среде (без нейтрализации аммиаком), то осадок оставляют стоять на ночь. В присутствии  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  добавляют 1—2 г винной кислоты, чтобы избежать гидролиза и осаждения гидроксидов этих металлов. Не мешают:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и As (III и V). Мешают:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ , Se (IV), Te (IV) и  $\text{Pt}^{2+}$ .

#### *Осаждение тиомочевинной*

*Ход анализа.* К 100 мл слабокислого раствора с 20—30 мг  $\text{Cu}^{2+}$  добавляют на холоду 20 мл 0,5 н. раствора тиомочевинной  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  (молекулярная масса 76,12). При сильном взбалтывании по каплям добавляют 20 мл 0,5 н. раствора NaOH и оставляют на 5 мин при частом помешивании. Для образования сульфида  $\text{CuS}$  раствор нагревают до кипения. Горячий раствор быстро фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Тут же промывают водой и сушат осадок при 110 °С до постоянной массы. Взвешивают сульфид меди  $\text{CuS}$ .

Уравнение реакции:



Фактор пересчета сульфида меди  $\text{CuS}$  на медь — 0,6648.

Определение можно закончить ацидиметрически. Для этого после добавления тиомочевинной на холоду раствор нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH по метиловому оранжевому и добавляют избыток точно 25,0 мл 0,1 н. раствора NaOH. После отфильтровывания осадка фильтрат и промывные воды титруют обратно 0,1 н. раствором HCl. 1 мл 0,1 н. раствора NaOH соответствует 3,1785 мг меди.

Определению мешают  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Титрование можно проводить только в присутствии слабых кислот, в противном случае переход окраски индикатора будет не выразительным.

#### *Осаждение *o*-оксихинолином*

*Ход анализа.* К 100 мл раствора пробы добавляют 3 г ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 10—20 мл ледяной уксусной кислоты. Осаждают

$\text{Cu}^{2+}$  при 50—60 °С добавлением по каплям 2 %-ного этанольного раствора *o*-оксихинолина в небольшом избытке. Смесь нагревают до 80—90 °С и горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой, затем — холодной. Осадок сушат при 110 °С и взвешивают оксинат меди. Фактор пересчета  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  на медь — 0,1806. Этой методикой отделяют медь от  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , As (III и V) и  $\text{Pd}^{2+}$ .

Для определения малых количеств  $\text{Cu}^{2+}$  (>10 мг) к 50 мл раствора пробы добавляют 100 мл ацетона и 3 мл хлороформа. Нагревают смесь на водяной бане до 65 °С, добавляют 4 мл 3 %-ного ацетатного раствора *o*-оксихинолина и 20 мл 4 М раствора ацетата аммония. Выдерживают 4 ч на водяной бане при 65 °С. Далее фильтруют, промывают и сушат, как описано выше.

Для отделения от  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , As (V), Sn (IV),  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  осаждение проводят в щелочной среде NaOH в присутствии тартрата. К кислому раствору пробы добавляют 3—5 г винной кислоты и нейтрализуют по фенолфталеину 20 %-ным раствором NaOH по каплям до появления розового окрашивания, разбавляют до 100 мл водой. На холоду добавляют 3 %-ный этанольный раствор *o*-оксихинолина в незначительном избытке; раствор над осадком должен стать желтым. Нагревают смесь до 60—70 °С и после охлаждения фильтруют, затем промывают теплым 1 %-ным раствором ацетата натрия. Далее определение ведут, как описано выше. Мешают:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

#### *Осаждение тионалидом*

*Ход анализа.* Нагревают раствор пробы до 80—85 °С и проводят осаждение шестикратным количеством 1 %-ного раствора тионалида в этаноле или в ледяной уксусной кислоте. На 20 мг  $\text{Cu}^{2+}$  в 150 мл раствора расходуют ~20 мл раствора тионалида. При осаждении кислотность раствора по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HNO}_3$  должна быть 0,05—0,1 н. Смесь нагревают и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой без кислот. Во время фильтрования и промывания осадок на фильтре не отсасывают досуха. Осадок тионалидата меди  $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  высушивают при 105 °С до постоянной массы. Фактор пересчета на медь — 0,1236.

Следует избегать больших количеств хлоридов.

Определение может быть закончено иодометрически. Для этого промытый осадок на фильтре растворяют в смеси 50 мл ледяной уксусной кислоты с 4—5 мл 5 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . К раствору добавляют 0,1 г иодида калия KI, 10 мл 1 н. раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , избыток 0,02 н. раствора иода, разбавляют водой и титруют избыток иода 0,02 н. раствором тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала до исчезновения синего окрашивания. 1 мл 0,02 н. раствора иода соответствует 1,272 мг меди.

Этой методикой отделяют  $\text{Cu}^{2+}$  от  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Tl}^+$ . Окислители ( $\text{Fe}^{3+}$  и др.) должны быть восстановлены. Ион  $\text{Cl}^-$  отгоняют предварительно выпариванием с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до паров, так как хлориды восстанавливают  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  и ведут к образованию  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

#### *Осаждение купроном (бензоинноксимом)*

*Ход анализа.* К нейтральному и не содержащему солей аммония раствору пробы добавляют разбавленный аммиак (1:1) до появления явного голубого окрашивания аммиачного комплекса меди. Нагревают до кипения и добавляют по каплям 2 %-ный этанольный раствор купрона. Добавление раствора продолжают до исчезновения голубого

окрашивания. Образовавшийся тяжелый зеленый осадок купроната меди  $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})$  отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячим разбавленным аммиаком (1:100), а затем горячей водой. Поскольку осадок аморфный, то он плохо отмывается от остатков осадителя. Поэтому промытый осадок с тиглем сушат при 105—115 °С, промывают теплым этанолом, затем теплой водой. Снова сушат при 105—115 °С, осадок свободный от остатков осадителя, и взвешивают. Осадок нерастворим в воде, этаноле, уксусной кислоте, растворах винной кислоты и разбавленном аммиаке; растворим в минеральных кислотах и частично в концентрированном аммиаке. Фактор пересчета купроната меди  $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})$  на медь — 0,2200.

В присутствии  $\text{Ni}^{2+}$  осаждение ведут с добавлением винной кислоты; для отделения от  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  добавляют Сегнетову соль.

#### *Осаждение хинальдиновой кислотой*

*Ход анализа.* К раствору пробы объемом ~150 мл, содержащему ~100 мг  $\text{Cu}^{2+}$ , добавляют 5 мл 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают раствор до кипения. Добавляют по каплям 3,3 %-ный раствор хинальдиновой кислоты в небольшом избытке. Образовавшийся зеленый осадок хинальдата меди  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  скоро оседает, его промывают декантацией горячей водой, переводят в стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой. Осадок с тиглем сушат при 125 °С. Взвешивают  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Фактор пересчета на медь — 0,1492.

#### *Осаждение меркаптобензтиазолом*

*Ход анализа.* Раствор пробы точно нейтрализуют аммиаком (1:1) по лакмусу и нагревают. Добавляют избыток насыщенного (~5 %-ного) раствора меркаптобензтиазола в этаноле. Нагревают смесь до тех пор, пока выпадет скоагулированный оранжево-желтый осадок, а жидкость над осадком станет прозрачной. Осадок отфильтровывают на фильтр красная лента, промывают горячей водой и сушат при 110—120 °С в фарфоровом тигле, затем озоляют и прокаливают на пламени дутьевой горелки в течение ~1 ч. Осадок  $\text{CuO}$  должен быть черного цвета, красный оттенок осадка указывает на восстановление  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}_2\text{O}$  или  $\text{Cu}$ . В платиновом тигле прокаливание проводить не следует, так как платина восстанавливающе действует на  $\text{CuO}$  с образованием сплава  $\text{Pt}-\text{Cu}$ . Взвешивают оксид меди  $\text{CuO}$ . Фактор пересчета  $\text{CuO}$  на медь — 0,7988. Эту методику используют для отделения  $\text{Cu}^{2+}$  от  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ .

#### *Осаждение салицилальдоксимом*

*Ход анализа.* Раствор пробы нейтрализуют 2 н. раствором  $\text{NaOH}$  по каплям до появления нерастворимой мути, которую растворяют добавлением по каплям ледяной уксусной кислоты. Осаждают  $\text{Cu}^{2+}$  при 20 °С добавлением 1 %-ного раствора салицилальдоксима в незначительном избытке. Большого избытка осадителя следует избегать. Для этого проверяют полноту осаждения в отстаившемся прозрачном растворе над осадком добавлением капли раствора осадителя. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают холодной водой до отсутствия окраски порции промывных вод с 0,2 н. раствором хлорида железа  $\text{FeCl}_3$ . Во время промывания следят за тем, чтобы осадок всегда оставался влажным. Влагу отсасывают и осадок с фильтром сушат при 100—105 °С. Превышения температуры следует избегать. Взве-

шивают салицилальдоксимат меди. Фактор пересчета  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  на медь — 0,1892.

По второму варианту к 25 мл раствору с 50 мг  $\text{Cu}^{2+}$  добавляют 300 мл 0,3 %-ного раствора салицилальдоксима. Доводят рН до 3 (по диметилгельб) добавлением по каплям аммиака (1:1). Охлаждают ниже 5 °С и для образования осадка добавляют медленно раствор гидроксидов солянокислого (0,33 г  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  растворены в 10 мл воды). Сначала добавляют 1 мл раствора при перемешивании. Если через 15 мин на холоду начал образовываться осадок, добавляют медленно остальную часть раствора  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ . Оставляют смесь стоять на ночь, затем фильтруют, промывают холодной водой, сушат и взвешивают салицилальдоксимат меди, как описано выше. Этой методикой отделяют  $\text{Cu}^{2+}$  от  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

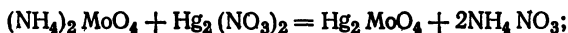
## МОЛИБДЕН

### Определение молибдата $\text{MoO}_4^{2-}$ в растворе

#### Осаждение нитратом ртути (I)

*Ход анализа.* К 200 мл раствора, содержащего ~100 мг молибдата, добавляют немного 10 %-ного раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,2 н. раствор нитрата ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 0,2 н.  $\text{HNO}_3$  по каплям до прекращения образования осадка. Раствор после осаждения должен быть нейтральным или слабокислым. Нагревают смесь до кипения и фильтруют через фарфоровый фильтрующий тигель № 3. Промывают 2 %-ным раствором нитрата ртути (I). Осадок молибдата ртути  $\text{Hg}_2\text{MoO}_4$  осторожно сушат, затем прокаливают 1 ч при 450 °С до перехода в триоксид молибдена. После охлаждения взвешивают  $\text{MoO}_3$ .

Уравнения реакций:



Фактор пересчета  $\text{MoO}_3$  на молибден — 0,6665. Прокаливание ведут под тягой, так как происходит выделение паров ртути.

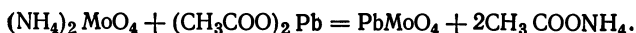
Осадок  $\text{Hg}_2\text{MoO}_4$  после промывания на фильтре можно растворить в 2 н.  $\text{HNO}_3$ . Полученный раствор в фарфоровом тигле высушивают досуха, затем прокаливают, как описано выше. Взвешивают  $\text{MoO}_3$ . Методика требует предварительной обработки.

#### Осаждение ацетатом свинца

*Ход анализа.* К слабоазотнокислomu раствору молибдата добавляют 50 мл 50 %-ного раствора ацетата аммония для создания буферности раствора. Раствор, содержащий ~100 мг молибдена, доводят до 200 мл водой, нагревают и добавляют 4 %-ный раствор ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Реактив добавляют медленно, небольшими порциями, до тех пор, пока прозрачный раствор над осадком не будет давать бурого окрашивания с каплей 3 %-ного раствора танина в насыщенном растворе ацетата аммония. После этого добавляют еще 1 мл раствора ацетата свинца. После короткого кипячения дают 1 ч постоять и декантируют раствор через фильтр белая лента с 2 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 2 %-ным  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . На фильтре промывают 2 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . В фарфоровом тигле осадок с фильтром сушат, озолотят и прокаливают при 500 °С. Взвешивают молибдат свинца  $\text{PbMoO}_4$ .

Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{PbMoO}_4$  на молибден — 0,2613.

В присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  определение проводят с добавлением 5 мл ледяной уксусной кислоты; другие элементы мешают. В присутствии сульфатов повышают концентрацию ацетата аммония.

#### *Осаждение о-оксихинолином*

*Ход анализа.* Раствор молибдена, содержащий ~80 мг молибдена в 50—100 мл, нейтрализуют 2 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по метиловому красному и добавляют 2 капли избытка 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Добавляют 5 мл 1 н. раствора ацетата аммония, нагревают до кипения и добавляют 3 %-ный ацетатный раствор о-оксихинолина до появления ясного желтого окрашивания раствора над осадком. Через 2—3 мин осадок становится кристаллическим и его сразу же горячим отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Осадок промывают горячей водой без оксихинолина до получения бесцветной порции промывных вод. Осадок сушат при 130—140 °С до постоянной массы. Взвешивают осадок состава  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2\text{MoO}_2$ . Фактор пересчета на молибден — 0,2305.

Методика дает возможность определять до 1 мг Мо, а также проводить отделение молибдена от рения.

#### *Осаждение купроном (бензоинноксимом)*

*Ход анализа.* К раствору молибдата, содержащему до 150 мг молибдена, добавляют 10 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавляют до 200 мл водой. Раствор охлаждают до 5—10 °С и добавляют к нему медленно 15 мл (на 100 мг Мо) 2 %-ного этанольного раствора купрона при перемешивании. После этого добавляют бромную воду до появления слабожелтого окрашивания раствора и сверх того еще 2 мл. Через 10—15 мин осадок отфильтровывают через фильтр красная лента с фильтробумажной массой и промывают осадок промывной жидкостью (50 мл раствора реактива и 10 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавлены до 1 л водой). В фильтрате может появиться осадок избытка осадителя. Осадок с фильтром в платиновом тигле сушат, озольют без воспламенения фильтра и прокаливают при 450 °С. Превышение температуры следует избегать. Взвешивают триоксид молибдена  $\text{MoO}_3$ . Фактор пересчета  $\text{MoO}_3$  на молибден — 0,6665. Мешают:  $\text{Pd}^{2+}$ , Cr (VI), W (VI), Nb (V), Si (IV), V (V) и Ta (V). Хромат и ванадат восстанавливают до низших валентностей сернистой кислотой или солью Мора. Избыток  $\text{SO}_3$  отгоняют кипячением. Не мешают определению:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , As (V), Sb (III),  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , Fe (II и III),  $\text{Ti}^{4+}$ , Zr (IV),  $\text{Cr}^{3+}$ , V (IV), Ce (IV), U (VI),  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Метод применим для определения молибдена в сталях, не содержащих вольфрам.

### **Определение молибдена в сталях (ферромолибдене)**

#### *Осаждение ацетатом свинца*

*Ход анализа.* Растворяют 0,5 г тонкоизмельченной стали или ферромолибдена в 20 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1 : 3) в стакане на 200 мл. Если растворение происходит замедленно, то добавляют 1—2 мл концентрированной HF. К раствору добавляют 15 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и нагревают до выделения в течение 3—4 мин густых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По охлаждении остаток разбавляют водой до 50—60 мл и добавляют раствор NaOH (200 г/л) по каплям до появления осадка гидроксида



железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , который растворяют добавкой по каплям  $\text{HNO}_3$  (1 : 3). Раствор по лакмусу должен иметь слабокислую реакцию.

В мерную колбу вместимостью 500 мл помещают 16 г гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  и 200 мл воды, после растворения  $\text{NaOH}$  раствор нагревают до 70—80 °С на водяной бане. Вливают в мерную колбу небольшими порциями при перемешивании анализируемый раствор. стакан обмывают водой, сливая ее в ту же мерную колбу. Раствор с осадком в мерной колбе после охлаждения разбавляют до метки и перемешивают. Отфильтровывают через фильтр красная лента раствор в сухую мерную колбу вместимостью 200 мл до метки. Фильтрат из мерной колбы переводят в стакан на 600 мл, споласкивают колбу 3—4 раза водой в стакан. Добавляют 3—5 капель 1 %-ного этанольного (70 : 30) раствора фенолфталеина и 8 мл разбавленной уксусной кислоты (1 : 90) и азотную кислоту (1 : 3) по каплям до исчезновения красной окраски. Затем прибавляют 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1 : 90), 200 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония и кипятят 5 мин.

К кипящему раствору прибавляют по каплям 5 мл 1 %-ного раствора ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , разбавленного 10 мл воды, затем вводят еще 70 мл 1 %-ного раствора ацетата свинца и кипятят 10 мин. Через 3—5 мин проверяют полноту осаждения добавлением к прозрачному раствору над осадком 2—3 мл раствора ацетата свинца. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента с фильтробумажной массой. Промывают осадок 8—10 раз разбавленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1 : 99); в фарфоровом тигле осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 600 °С. После охлаждения в эксикаторе взвешивают молибдат свинца  $\text{PbMoO}_4$ . Фактор пересчета  $\text{PbMoO}_4$  на молибден — 0,2613.

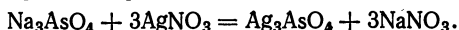
## МЫШЬЯК

### Определение арсената $\text{AsO}_4^{3+}$ и арсенита $\text{AsO}_3^{3-}$ в растворе

*Осаждение арсената  $\text{AsO}_4^{3+}$  нитратом серебра*

*Ход анализа.* Раствор арсената  $\text{AsO}_4^{3+}$  нейтрализуют по метиловому оранжевому аммиаком (1 : 1) или уксусной кислотой (1 : 1). Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора ацетата аммония и 0,1 н. раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  в избытке. Нагревают до кипения и дают 12 ч постоять. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают сначала разбавленным (0,01 н.) раствором  $\text{AgNO}_3$ , затем холодной водой. Осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают в фарфоровом тигле при 500 °С. Взвешивают арсенат серебра  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ .

Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  на мышьяк — 0,1620; на арсенат  $\text{AsO}_4^{3-}$  — 0,3003.

Для титриметрического окончания определения осадок растворяют в 2 н.  $\text{HNO}_3$  и определяют  $\text{Ag}^+$  по Фольгарду. 1 мл 0,1 н. раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  соответствует 2,397 мг мышьяка или 4,630 мг арсената  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

### Осаждение арсенита $AsO_3^{3-}$ нитратом серебра

*Ход анализа.* К нейтральному раствору арсенита  $AsO_3^{3-}$  добавляют 2—3 капли 30 %-ного пероксида водорода  $H_2O_2$ , 10 мл 10 %-ного раствора ацетата аммония и далее ведут определение арсената, как описано выше. Фактор пересчета  $Ag_3AsO_4$  на As — 0,1620; на  $AsO_3^{3-}$  — 0,2657. 1 мл 0,1 н. раствора роданида аммония  $NH_4SCN$  соответствует 2,397 мг As или 4,097 мг  $AsO_3^{3-}$ .

### Осаждение арсената магниезиальной смесью

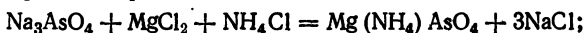
*Ход анализа.* Мышьяк должен быть в виде арсената; в противном случае раствор нагревают с 5—7 мл концентрированной  $HNO_3$ , затем выпариванием отгоняют оксиды азота; после разбавления раствор кипятят.

Осаждение ведут из концентрированных растворов, так как осадок  $Mg(NH_4)AsO_4$  довольно растворим. Разбавленный раствор выпаривают до малого объема также, если в нем содержится  $HCl$ , так как хлориды мышьяка летучи. Следует точно соблюдать условия осаждения.

К 100 мл раствора, содержащего ~100 мг мышьяка, добавляют 5 мл концентрированной  $HCl$ , если раствор не содержит кислоты. Добавляют по 10 мл раствора магниезиальной смеси на 100 мг мышьяка. Нейтрализуют раствор по каплям аммиаком (1:1) по фенолфталеину до появления розового окрашивания и добавляют еще аммиак (1:1) до  $1/4$  объема раствора. Испытывают прозрачный раствор над осадком на полноту осаждения добавлением нескольких капель раствора магниезиальной смеси.

Через 12 ч осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 2,5 %-ным раствором  $NH_4OH$  с 2 %-ми  $NH_4NO_3$  до отрицательной реакции (отсутствия мути) подкисленной  $HNO_3$  порции промывных вод с каплей 0,1 н. раствора нитрата серебра  $AgNO_3$ . Осадок  $Mg(NH_4)AsO_4$  с фильтром в фарфоровом тигле сушат сначала при 100 °С, затем озолотят и прокаливают при 900 °С в муфельной печи, медленно повышая температуру. Взвешивают пироарсенат магния  $Mg_2As_2O_7$ .

Уравнения реакций:



Фактор пересчета  $Mg_2As_2O_7$  на мышьяк — 0,4826; на триоксид мышьяка  $As_2O_3$  — 0,6372.

Больших количеств магниезиальной смеси, а также калия, винной кислоты и сульфатов следует избегать, так как они ведут к ошибкам определения.

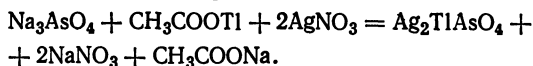
### Реактив

**Магниезиальная смесь.** Готовят аммиачный раствор. Для этого растворяют 55 г хлорида магния  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и 105 г хлорида аммония  $NH_4Cl$  в воде, добавляют 350 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л. Через 3—4 дня раствор фильтруют.

### Осаждение в виде арсената таллия (1)-серебра

*Ход анализа.* Раствор пробы нейтрализуют добавлением по каплям аммиака (1:1) или уксусной кислоты (1:1) по лакмусу. Если мышьяк находится в виде арсенита, то его окисляют до арсената. К нейтрально-

му раствору добавляют 10 мл 4 %-ного раствора ацетата таллия (I)  $Tl(CH_3COO)$ . При перемешивании добавляют по каплям 10 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра  $AgNO_3$ . Если добавление  $AgNO_3$  вести быстро, то образуется частично осадок  $Ag_3AsO_4$ . Белый осадок арсената таллия — (I)-серебра  $Ag_2TlAsO_4$  отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают сначала водой, затем этанолом и наконец эфиром. Сушат в вакуум-эксикаторе 20 мин и взвешивают  $AgTlAsO_4$ . Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $Ag_2TlAsO_4$  на мышьяк — 0,1340; на арсенат  $AsO_4^{3-}$  — 0,2485.

## НАТРИЙ

### Определение $Na^+$ в растворе

#### *Выделение в виде сульфата*

*Ход анализа.* Определение проводят в растворе  $Na^+$  без посторонних солей поместив раствор в платиновую чашку. Добавляют к нему небольшой избыток разбавленной  $H_2SO_4$  (1 : 1). Выпаривают раствор сначала на водяной бане, затем слабо прокаливают на газовой горелке. После охлаждения смачивают  $H_2SO_4$  (1 : 1), выпаривают досуха и прокаливают. Добавляют немного кристаллического карбоната аммония  $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ , чтобы избежать образования пиросульфата натрия. Прокаливают смесь на газовой горелке. После охлаждения в эксикаторе взвешивают сульфат натрия  $Na_2SO_4$ . Фактор пересчета сульфата натрия на натрий — 0,3237. Мешают  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  и  $VO_3^{3-}$ .

#### *Выделение в виде перхлората*

*Ход анализа.* К раствору хлорида натрия добавляют избыток 70 %-ной хлорной кислоты  $HClO_4$  и выпаривают досуха в фарфоровом или платиновом тигле. Далее в муфельной печи нагревают до 350 °С. Превышение температуры следует избегать, так как при этом перхлорат разлагается на хлорат и хлорид. После охлаждения в эксикаторе взвешивают перхлорат натрия  $NaClO_4$ . Фактор пересчета  $NaClO_4$  на натрий — 0,1878.

#### *Осаждение в виде уранил-ацетат магния-натрия*

*Ход анализа.* Нейтральный раствор пробы, содержащий хлорид натрия с 6—50 мг  $Na^+$ , упаривают до ~5 мл, но не до образования осадка солей. К охлажденному раствору сразу вливают требуемое количество раствора реактива и дают при 20 °С стоять 45 мин при частом и энергичном перемешивании. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают 96 %-ным этанолом до обесцвечивания промывной жидкости. Осадок  $(CH_3COO)_9NaMg(UO_2)_3 \cdot 6H_2O$  сушат при 105—110 °С и взвешивают. Количество кристаллизационной воды в составе осадка колеблется от 6 до 8 молекул. Поэтому пользуются эмпирическим фактором пересчета на натрий, равным 0,01536.

#### Реактив

Раствор магний-уранил ацетата. Готовят два отдельных раствора: 1) растворяют 90 г уранилацетата  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  и

60 мл ледяной уксусной кислоты в воде и разбавляют до 1 л; 2) растворяют 600 г ацетата магния  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  и 60 мл ледяной уксусной кислоты в воде и разбавляют до 1 л.

Нагревают оба раствора до  $\sim 70^\circ C$ , смешивают их и дают остыть. Через 2 ч при  $20^\circ C$  выпадает осадок избытка реактива. Фильтруют раствор через сухой фильтр и хранят в склянке из темного стекла. Для осаждения применяют 125 мл раствора реактива на 10 мг натрия.

## НИКЕЛЬ

### Определение $Ni^{2+}$ в растворе

#### *Осаждение диметилглиоксимом*

*Ход анализа.* Раствор пробы, содержащий  $\sim 50$  мг  $Ni^{2+}$ , разбавляют до 150 мл водой и нагревают до кипения. Добавляют 1 %-ный этанольный раствор диметилглиоксима. Используют  $\sim 30$  мл на 50 мг  $Ni^{2+}$ . Добавляют аммиак (1 : 1) до слабощелочной реакции и оставляют на водяной бане на 1 ч. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой. Осадок ярко-красного цвета имеет состав  $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ . Сушат при  $110-120^\circ C$  и взвешивают. Фактор пересчета диметилглиоксимата никеля на никель — 0,2032.

Соли аммония не мешают осаждению. Возможно проведение осаждения в уксуснокислой среде, так как в этих условиях осадок тоже нерастворим. К слабокислому раствору вместо аммиака для образования осадка добавляют 10 %-ный раствор ацетата натрия  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ . После этого добавляют еще 1 г ацетата натрия. Таким осаждением производят отделение  $Ni^{2+}$  от  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Zn^{2+}$ .

#### *Осаждение о-оксихинолином*

*Ход анализа.* К 100 мл нейтрального раствора, содержащего  $\sim 100$  мг  $Ni^{2+}$ ; добавляют 1—2 г ацетата аммония и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Нагревают раствор до  $60^\circ C$  и добавляют 3 %-ный этанольный раствор о-оксихинолина. Нагревают далее до коагуляции осадка и проверяют полноту осаждения по желтому окрашиванию раствора над осадком. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают сначала горячей водой, затем холодной до исчезновения желтого окрашивания. Осадок оксината никеля сушат при  $110^\circ C$  до состава  $Ni(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$  и взвешивают. Можно просушить осадок до безводного состояния при  $130^\circ C$ , сушат до постоянной массы. Можно растворить осадок после промывания в 2 ч.  $HCl$  и определить  $Ni^{2+}$  броматометрически. Фактор пересчета  $Ni(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$  на никель — 0,1533; для безводного осадка — 0,1692. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия  $KBrO_3$  соответствует 0,7338 мг никеля.

### Определение никеля в алюминиевых сплавах

#### *Осаждение диметилглиоксимом*

*Ход анализа.* Растворяют 1 г пробы (при содержании  $Ni > 0,2\%$ ) в стакане на 400 мл в 30 мл разбавленной  $HCl$  (1 : 1) и 5 мл концентрированной  $HNO_3$  при нагревании.

После растворения кипятят до удаления оксидов азота, прибавляют 150 мл воды, 40 мл 25 %-ного раствора винной кислоты (или лимонной) и концентрированный аммиак до появления устойчивого запаха или появления синего окрашивания медно-аммиачного или никель-аммиачного комплекса (если  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  имеются в достаточном количестве). Раствор нагревают до кипения, если выпал осадок, его отфильтро-

ывають, промывають 4—5 раз горячий (60—70 °С) водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан на 400 мл.

К раствору прибавляют по каплям разбавленную HCl (1:1) до кислой реакции (исчезновения синего окрашивания) и нагревают до 70 °С. При перемешивании добавляют 30 мл 1 %-ного этанольного раствора диметилглиоксима, 2—3 капли раствора метилового красного и аммиак до появления желтого окрашивания индикатора, после чего добавляют избыток аммиака 8—10 капель.

Раствор с осадком нагревают до 70 °С в течение 30 мин. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают на фильтре 4—5 раз горячий (60—70 °С) водой, растворяют в HCl (1:1) и пересаждают. После отфильтровывания и промывания фильтр с осадком завертывают во второй фильтр, в фарфоровом тигле накрывают еще кусочком фильтра. Осадок сушат, озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре не выше 650 °С. После охлаждения в эксикаторе взвешивают NiO. Фактор пересчета NiO на никель—0,7858.

При большом содержании никеля осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 5—6 раз горячий водой, а затем 20—30 мл разбавленного (1:3) этанола, сушат при 110 °С до постоянной массы. Взвешивают диметилглиоксимат никеля. Фактор пересчета на никель — 0,2032.

## Определение никеля в магниевых сплавах

### *Осаждение диметилглиоксимом*

*Ход анализа.* Растворяют 3 г сплава (при содержании >0,1 % Ni) или 1 г (при большем содержании Ni) в 60—30 мл разбавленной HCl (1:1), предварительно добавив 50 мл воды. После растворения добавляют 30—10 г сухого хлорида аммония NH<sub>4</sub>Cl, 30—10 мл 20 %-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют раствор по метилоранжу и добавляют концентрированным аммиаком до желтого окрашивания и добавляют его избыток 3 мл. Осаждают Ni<sup>2+</sup> добавлением 10 мл 0,5 %-ного раствора диметилглиоксима, нагретого до 80—90 °С. Смесь нагревают до коагуляции осадка, отфильтровывают осадок через два фильтра белая лента и промывают горячей водой. Промытый осадок растворяют на фильтре в 20—10 мл горячий HCl (1:1), промывают фильтры 5—6 раз горячей водой, собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение Ni<sup>2+</sup>. Прибавляют к раствору 2 мл 20 %-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют раствор аммиаком по метилоранжу с избытком в 3 мл. Осаждают Ni<sup>2+</sup> добавлением 5 мл 0,5 %-ного водного раствора диметилглиоксима. Раствор нагревают до коагуляции осадка, отфильтровывают и промывают, как описано выше. Фильтр с осадком в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 700 °С до оксида никеля (II). После охлаждения взвешивают NiO. Фактор пересчета на никель — 0,7858.

Для анализа лигатуры с содержанием до 10 % никеля берут навеску 0,5 г, для осаждения Ni<sup>2+</sup> применяют 30—40 мл 0,5 %-ного раствора диметилглиоксима.

## Определение никеля в медных сплавах (0,3—3 % Ni)

### *Осаждение диметилглиоксимом*

*Ход анализа.* Растворяют 0,5—1,0 г сплава в стакане на 300 мл в 30—50 мл смеси концентрированных HCl и HNO<sub>3</sub> (3:1) при нагревании и кипятят раствор до удаления оксидов азота. Раствор разбавляют горя-

чей водой до 200 мл, кипятят 1 мин и проводят электролиз для удаления основной массы меди при силе тока 1—1,5 А и напряжении 2—3 В в течение 2 ч. Электролит выпаривают до ~100 мл. Прибавляют к нему 2 г лимонной кислоты, 15 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония, нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления синего окрашивания, затем добавляют по каплям HCl (1 : 1) до исчезновения окрашивания. Добавляют к раствору 5 мл 1 %-ного этанольного раствора диметилглиоксима на каждые 10 мг Ni<sup>2+</sup> и 15 мл избытка. Далее при непрерывном перемешивании добавляют малыми порциями сухой ацетат натрия CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O до появления осадка диметилглиоксимата никеля и еще 2 г избытка. Через 3 ч стояния осадок отфильтровывают на фильтр белая лента, промывают 8—10 раз теплой водой и растворяют на фильтре в горячей HCl (1 : 1), собирая фильтрат в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 8—10 раз теплой водой и выбрасывают. Осаждение Ni<sup>2+</sup> повторяют: для этого к раствору добавляют 2 г лимонной кислоты и далее ведут осаждение, как и в первый раз. Через 20—30 мин осадок отфильтровывают на стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 8—10 раз теплой водой, сушат при 110 °С до постоянной массы. Взвешивают диметилглиоксимат никеля. Фактор пересчета на никель — 0,2032.

## Определение никеля в ферросплавах (~1—30 % Ni) в отсутствие кобальта

### *Осаждение диметилглиоксимом*

*Ход анализа.* Навеску мелких стружек чугуна или стали (от 0,1 до 4 г, в зависимости от содержания никеля) растворяют при нагревании в стакане на 500 мл в 20—30 мл концентрированной HCl под часовым стеклом. После растворения навески к горячему раствору добавляют 2—5 мл концентрированной HNO<sub>3</sub>, накрывают стакан часовым стеклом и далее нагревают до полного разложения остатков карбидов металлов. При анализе чугуна может остаться нерастворимый графит в виде крупных черных, легко всплывающих частиц.

Раствор выпаривают на песчаной бане досуха. После охлаждения осадок смачивают 10—15 мл концентрированной HCl, снова выпаривают досуха и выдерживают при 130 °С в течение 20—25 мин для выделения кремниевой кислоты. По охлаждении прибавляют 15—20 мл концентрированной HCl, дают постоять 5 мин, добавляют 70—80 мл горячей воды и умеренно нагревают до растворения солей при перемешивании стеклянной палочкой. Нерастворившийся осадок (графит, вольфрамовая кислота, кремниевая кислота) отфильтровывают через фильтр белая лента, собирая фильтрат в стакан на 500 мл. Стакан и фильтр с осадком промывают 4—5 раз водой.

В полученный фильтрат добавляют 30 %-ный раствор винной или лимонной кислоты из расчета 5 г кислоты на 1 г навески пробы, а также 5 мл 10 %-ного раствора NH<sub>4</sub>Cl. Раствор разбавляют до 150 мл, перемешивают и нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления слабого запаха. При недостатке винной кислоты может появиться осадок. Раствор делают слабокислым добавлением нескольких капель 40 %-ной уксусной кислоты, осадок при этом должен раствориться. Добавляют немного винной кислоты, нагревают на водяной бане до 60—70 °С и добавляют при размешивании малыми порциями 1 %-ный этанольный раствор диметилглиоксима по 10 мл на каждые 10 мг Ni<sup>2+</sup>. Перемешивают раствор 1—2 мин и добавляют 1—2 мл аммиака (1 : 2)

до слабого запаха. Проверяют полноту осаждения, дают отстояться 20—25 мин при 40—60 °С и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 1 %-ным раствором аммиака, сушат при 105—110 °С, взвешивают диметилглиоксимат никеля. Фактор пересчета на никель — 0,2032.

Осадок можно отфильтровать через фильтр белая лента, промыть 1 %-ным раствором аммиака, затем в фарфоровом тигле просушить, озолить без воспламенения и прокалить при 800—825 °С до оксида никеля NiO. Фактор пересчета NiO на никель — 0,7858.

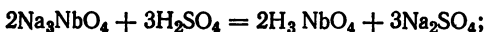
## **НИОБИЙ**

### **Определение ниобата $NbO_4^{3-}$ в растворе**

#### *Осаждение посредством гидролиза*

*Ход анализа.* 1. В разбавленном сернокислым растворе солей ниобата при нагревании выделяется белый желеподобный осадок ниобиевой кислоты  $H_3NbO_4$  (или  $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ ). Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой. Фильтр с осадком в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °С до пятиоксида ниобия.

Уравнения реакций:



Фактор пересчета  $Nb_2O_5$  на ниобий — 0,6991.

2. В горячий раствор ниобата пропускают  $SO_2$ . Выпадает осадок ниобиевой кислоты. Его отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 0,1 н. раствором нитрата аммония. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают, как описано выше (см. п. 1).

#### *Осаждение купференом*

*Ход анализа.* Проводят осаждение ниобата в 10 %-ном растворе  $H_2SO_4$  6 %-ным раствором купферона без подогревания. Применяют 10 мл раствора на 100 мг ниобия. После отстаивания осадок отфильтровывают через фильтр белая лента. Если фильтрат получился мутным, к нему добавляют 1—2 мл раствора осадителя и фильтруют еще раз через тот же фильтр. Промывают осадок 2 н. раствором  $H_2SO_4$  при сильном отсасывании. В фарфоровом тигле осадок сушат, озоляют и прокаливают под крышкой при 950 °С до пятиоксида ниобия. Фактор пересчета  $Nb_2O_5$  на ниобий — 0,6991.

### **Определение ниобия в сталях (12—50 % Nb)**

#### *Осаждение купференом*

*Ход анализа.* Растворяют 0,5 г стали в 100 мл разбавленной HCl (1 : 1) в стакане на 300 мл при нагревании. Добавляют к раствору 5 мл концентрированной  $HNO_3$  и выпаривают раствор почти досуха. К остатку добавляют 30 мл разбавленной HCl (1 : 2) и кипятят до удаления оксидов азота. Разбавляют водой до 180—190 мл, не обращая внимания на наличие черного осадка (в некоторых случаях). Добавляют 1—2 г сухого хлорида аммония, 0,1—0,2 г аскорбиновой кислоты и нагревают до кипения. К горячему раствору прибавляют 10 мл 1 %-ного свежепри-

готовленного раствора таннина при непрерывном перемешивании, нагревают смесь на водяной бане 2—3 ч до полной коагуляции осадка.

Вводят в раствор немного фильтробумажной массы и после охлаждения отфильтровывают осадок на фильтр белая лента, промывают 4 %-ным раствором HCl. Фильтр с осадком сушат в платиновом тигле, озоляют и прокаливают при 500—600 °С до полного выгорания органических веществ. Остаток смачивают водой, добавляют 2—3 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1), 2—3 мл концентрированной HF и нагревают на песчаной бане до растворения осадка и появления паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Дают выделяться парам 10 мин, после охлаждения прибавляют 1—2 мл воды и снова выпаривают, оставляя в тигле 2—3 капли (не досуха!). По охлаждении добавляют в тигель 10 мл HCl (1 : 1) и нагревают до растворения солей. Раствор переводят в стакан, на 100 мл, прибавляют 0,05—0,1 г аскорбиновой кислоты и воды до 80—90 мл, нагревают до кипения и пересаждают ниобий таннином, как описано выше.

Осадок озоляют в платиновой чашке, остаток сплавляют с 1—2 г пиросульфата калия K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, вводят 10—20 мл 4 %-ного раствора щавелевой кислоты и нагревают до растворения плава. Раствор переводят в стакан на 250—300 мл, доводят объем водой до 150—200 мл, добавляют 5 капель концентрированной HCl и осаждают ниобий добавлением по каплям 20—25 мл 3 %-ного раствора купферона при перемешивании. Вводят в раствор немного фильтробумажной массы и перемешивают до коагуляции осадка. Фильтруют через фильтр белая лента, промывают 6—8 раз промывной жидкостью (20 мл 3 %-ного раствора купферона и 1 мл концентрированной HCl в 1 л). Фильтр с осадком в платиновой чашке сушат, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Остаток сплавляют с 1—2 г пиросульфата калия на малом пламени горелки. Вводят в чашку 20—30 мл 4 %-ного раствора щавелевой кислоты, нагревают смесь, добавляют горячей воды и продолжают нагревание до полного растворения плава.

Раствор переводят в стакан, добавляют 5 капель концентрированной HCl и проводят пересаждание, как описано выше. Фильтр с осадком купфероната в платиновом или фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают остаток 15—20 мин в муфельной печи при 1000 °С. После охлаждения в эксикаторе взвешивают пятиоксид ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Фактор пересчета на ниобий — 0,6991.

## **Определение суммы содержания ниобия и тантала в техническом гидроксиде земельных кислот и оксифторниобате калия (25 % и более)**

### *Осаждение таннином*

*Ход анализа.* Помещают 0,3 г пробы в платиновую чашку, добавляют 3—5 мл концентрированной HF и 8—10 мл разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1). Смесь нагревают на песчаной бане и выпаривают до состояния влажных солей. Содержимое чашки переводят в стакан на 250 мл с применением 150 мл 1 %-ного раствора таннина. Стенки чашки вытирают кусочком фильтра, который также помещают в стакан. Раствор с осадком кипятят 2 мин и оставляют на 2 ч или на ночь. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 0,5 %-ным раствором таннина, помещают осадок с фильтром в фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 900 °С. После охлаждения в эксикаторе взвешивают сумму Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TiO<sub>2</sub>.



Для определения поправки на диоксид титана, содержащийся в техническом гидроксиде земельных кислот, остаток в тигле сплавляют с 2 г пиросульфата калия при 900 °С до получения прозрачного плава. По охлаждении плав растворяют в 25—50 мл 4 %-ного раствора оксалата аммония и определяют содержание  $TiO_2$  по реакции с пероксидом водорода  $H_2O_2$  фотометрическим методом.

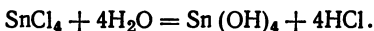
## ОЛОВО

### Определение Sn (IV) в растворе

*Выделение в виде оловянной кислоты*

*Ход анализа.* Осаждение производится только олова (IV). Если в растворе находится соль олова (II), то его перед осаждением окисляют добавлением к раствору бромной воды до появления желтого окрашивания. Нейтрализуют раствор по лакмусу. Добавляют к раствору насыщенный холодный раствор нитрата аммония  $NH_4NO_3$  и выдерживают на водяной бане до коагуляции осадка. Выпадает оксигидрат олова (IV) состава  $SnO_2 \cdot xH_2O$ . Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой. Осадок с фильтром (не закрывая) сушат в тигле. Затем основную массу осадка из фильтра ссыпают на гладкую чистую черную глянцевую бумагу. Фильтр смачивают в тигле несколькими каплями концентрированной  $HNO_3$  и озоляют на газовой горелке. Присоединяют основную массу осадка в тигель, счищая остатки осадка с бумаги в тигель кисточкой. Осадок в тигле постепенно нагревают, затем прокаливают при 1000 °С на дутьевой горелке до  $SnO_2$ .

Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $SnO_2$  на олово — 0,7877.

### Определение олова в сплаве, содержащем 78 % Sn, 9 % Al, 5 % Cd и 8 % Zn

*Выделение в виде оловянной кислоты*

*Ход анализа.* Навеску растертого сплава растворяют в 10 мл концентрированной  $HNO_3$  и добавляют 5 мл воды. Нагревают раствор на водяной бане до прекращения выделения бурых оксидов азота. Раствор кипятят, затем добавляют 50 мл воды. Олово (IV) выпадает в осадок в виде метаоловянной кислоты  $H_2SnO_3$ . Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой, просушивают, затем отделяют от фильтра, как описано выше, фильтр озоляют в платиновом тигле после смачивания 2—3 каплями концентрированной  $HNO_3$ . Основной осадок переносят в тигель к озолонному фильтру и постепенно повышая температуру, прокаливают при 1000 °С до оксида олова (IV)  $SnO_2$ .

Оксид олова (IV) оказывается загрязненным другими элементами сплава (например, фосфорной кислотой). Для отделения олова (IV) осадок сплавляют с шестикратным количеством смеси (1 : 1) карбоната натрия и серы. При этом образуется растворимый тиостаннат натрия, а другие металлы образуют нерастворимые сульфиды, которые отфильтровывают и промывают водой. К фильтрату добавляют концентрированную  $HCl$  до 1 н. и пропускают сероводород до насыщения. Нагревают на водяной бане до коагуляции осадка  $SnS$ . Осадок сульфида отфильт-

ровывают и промывают 2—5 %-ным раствором нитрата аммония или ацетата аммония. При промывании чистой водой наступает пептизация осадка. Промытый осадок сушат с фильтром, затем отделяют от фильтра. Озоляют фильтр в фарфоровом тигле после смачивания каплями концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Присоединяют осадок к озоленному фильтру, смачивают каплями  $\text{HNO}_3$ , выпаривают до прекращения выделения  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; затем прокаливают на дутьевой горелке. Добавляют сухой карбонат аммония и еще раз прокаливают до постоянной массы диоксида олова  $\text{SnO}_2$ .

При осаждении следят чтобы концентрация  $\text{HCl}$  не превышала 1 н., а раствор был достаточно разбавлен. Если в растворе находится олово (IV), то осаждение проводят в 3 %-ном растворе  $\text{HCl}$  пропускаям  $\text{H}_2\text{S}$  при нагревании. Выпадает желтый сульфид олова  $\text{SnS}_2$  в коллоидном состоянии, проходящий через фильтр. Осадок оставляют на ночь, отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 1 %-ным раствором муравьиной кислоты, содержащей  $\text{H}_2\text{S}$ . Осадок сушат, фильтр отдельно озоляют с каплями  $\text{HNO}_3$  и осадок прокаливают, постепенно повышая температуру, до оксида олова  $\text{SnO}_2$  (см. выше).

## Определение Sn (II) в растворе

### *Осаждение купферомом*

*Ход анализа.* К раствору пробы, содержащей 0,1 г  $\text{Sn}^{2+}$  и 1—1,5 н.  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют 5 %-ный раствор купферона в двукратном избытке, но не более. Через несколько минут осадок купфероната отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 0,5 %-ным раствором купферона. Осадок сушат в тигле при 60—70 °С, озоляют и прокаливают, как описано выше. Взвешивают диоксид олова. Фактор пересчета  $\text{SnO}_2$  на олово — 0,7877.

## Определение олова в магниевых сплавах

### *Осаждение в виде метаоловянной кислоты*

*Ход анализа.* Растворяют 0,25—0,5 г сплава в стакане на 250—300 мл в 50 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:2), добавляют 50 мл горячей воды, 20 мл 10 %-ного раствора нитрата аммония и оставляют на плите при слабом нагревании в течение 1 ч. Горячий раствор фильтруют через фильтр белая лента с фильтробумажной массой. Осадок промывают на фильтре 8—10 раз 5 %-ным раствором  $\text{HNO}_3$ . Осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают 2—3 ч при 900—950 °С до оксида олова (IV). Фактор пересчета на олово — 0,7877.

Компоненты магниевого сплава определению не мешают. Определяют 0,5—15 % олова.

## ПАЛЛАДИИ

### Определение $\text{Pd}^{2+}$ в растворе

#### *Осаждение $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом*

*Ход анализа.* К раствору пробы объемом ~20 мл, содержащему ~30 мг  $\text{Pd}^{2+}$ , добавляют 10 капель 30 %-ного пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и по каплям 2 н. раствор  $\text{NaOH}$  до щелочной реакции по лакмусу. Добавляют 30 мл ледяной уксусной кислоты, разбавляют горячей водой

до ~150 мл, нагревают до кипения и вводят 15 мл 1 %-ного раствора  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола. Выпавший красно-коричневый хлопьевидный осадок  $(C_{10}H_6O_2N)_2Pd$  отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают сначала 20 %-ным раствором уксусной кислоты, затем кипящей водой до обесцвечивания промывных вод. Осадок высушивают при 135 °С и взвешивают. Фактор пересчета  $(C_{10}H_6O_2N)_2Pd$  на палладий — 0,2361.

Эту методику используют для отделения палладия от платины.

#### *Осаждение диметилглиоксимом*

**Ход анализа.** К 150 мл слабосолянокислого раствора, содержащего ~50 мг  $Pd^{2+}$ , после нагревания на водяной бане добавляют трехкратный избыток 1 %-ного этанольного раствора диметилглиоксима при перемешивании. Продолжают нагревание до полной коагуляции осадка. Проверяют полноту осаждения в отстоявшемся растворе добавлением капли раствора осадителя и оставляют на водяной бане еще 1 ч. После охлаждения фильтруют через фильтр белая лента, промывают сначала 1 %-ным раствором  $HCl$ , затем 30 %-ным раствором этанола. Далее проводят восстановление осадка до палладия. Для этого заливают осадок на фильтре раствором формиата аммония, затем промывают осадок горячей водой. Осадок с фильтром помещают в тигель Розе, сушат, озольют и под током водорода  $H_2$  прокаливают при 500 °С, охлаждают под током диоксида углерода  $CO_2$  и взвешивают  $Pd$ .

Осадок диметилглиоксимата можно отфильтровать через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промыть водой, затем просушить 30 мин при 110 °С. Взвешивают  $(C_4H_7O_2N_2)Pd$ . Фактор пересчета диметилглиоксимата палладия на палладий — 0,3161.

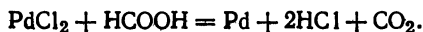
#### **Раствор формиата аммония**

Смешивают 200 мл концентрированной муравьиной кислоты  $HCOOH$  с 300 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

#### *Выделение муравьиной кислотой*

**Ход анализа.** Раствор  $PdCl_2$  кипятят с муравьиной кислотой или гидразином. При этом  $Pd^{2+}$  восстанавливается до металла. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой. В тигле Розе осадок под током  $H_2$  сушат, затем под током азота  $N_2$  прокаливают при 600 °С до постоянной массы. После охлаждения под током  $N_2$  взвешивают палладий.

Уравнение реакции;



## **ПЛАТИНА**

### **Определение Pt (IV) в растворе**

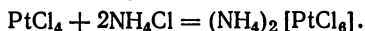
*Осаждение в виде хлороплатината аммония  $(NH_4)_2 [PtCl_6]$*

**Ход анализа.** Слабокислый раствор хлорида платины (IV) упаривают до малого объема. Добавляют избыток насыщенного раствора хлорида аммония  $NH_4Cl$ , затем двойной объем абсолютного этанола. Выпадает желтый осадок. Если осадок имеет красноватый оттенок, то это означает, что он имеет примеси иридия. Осадок оставляют на ночь под крышкой, отфильтровывают через фарфоровый фильтрующий тигель № 3. Промывают 0,01 н. раствором  $NH_4Cl$  в 50 %-ном этаноле. Осторожно осадок с фильтром просушивают, озольют и постепенно повышают температуру

до 700 °С. Резкое повышение температуры может привести к потерям. Взвешивают платину.

Можно осадок отфильтровать через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промыть как описано выше, сушить при 110 °С и взвесить хлороплатинат аммония. Фактор пересчета на Pt — 0,4395.

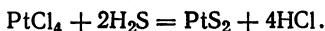
Уравнение реакции:



*Осаждение в виде сульфида*

*Ход анализа.* Через горячий слабо серноокислый раствор пробы пропускают сильный ток сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  до насыщения. Выпадает коричневый осадок сульфида платины  $\text{PtS}_2$ . После охлаждения осадок отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают 0,1 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 600 °С. Сульфидная сера при этом окисляется до  $\text{SO}_2$ . Взвешивают платину. Повторное прокаливание проводят под током водорода. В фильтрате проводят проверку полноты осаждения.

Уравнение реакции:



*Восстановление муравьиной кислотой*

*Ход анализа.* К солянокислому раствору пробы добавляют сухой ацетат аммония для создания буферности раствора. Добавляют по каплям концентрированную муравьиную кислоту  $\text{HCOOH}$  до прекращения образования осадка. Отфильтровывают осадок через фильтр белая лента и промывают 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$ , в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 700 °С. После охлаждения взвешивают Pt. Результат окажется заниженным, если восстановление проведено не полностью.

## РЕНИИ

### Определение $\text{ReO}_4^-$ в растворе

*Осаждение тетрафениларсонием*

*Ход анализа.* К 5—25 мл горячего раствора перрената (0,5—100 мг Re) прибавляют хлорид натрия до 0,5 н. концентрации и при перемешивании 1 %-ный раствор тетрафениларсония хлорида  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$  до прекращения образования осадка. Смесь перемешивают, охлаждают и осаждают на несколько часов. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают несколько раз ледяной водой, сушат при 110—130 °С и взвешивают перренат тетрафениларсония. Фактор пересчета  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsReO}_4$  на перренат  $\text{ReO}_4^-$  — 0,3952; на рений — 0,2939.

Кислотность раствора для осаждения может быть от 5 н. по  $\text{HCl}$  до 6 н. по  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Мешают:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ .

Не мешает ванадат и вольфрамат.

*Осаждение нитрон-ацетатом*

*Ход анализа.* К слабосерноокислому раствору перрената  $\text{ReO}_4^-$  нагретому до 80 °С, добавляют 5 %-ный раствор нитрона в 5 %-ной уксусной кислоте. После введения осадителя раствор охлаждают до 0 °С и раз-

мешивают смесь в течение 2 ч. После отстаивания проверяют полноту осаждения в растворе над осадком добавлением капли раствора осадителя. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают ледяно-холодным раствором нитрон-перрената. Сушат при 110 °С. Взвешивают нитрон-перренат  $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HReO_4$ . Фактор пересчета на рений — 0,3304.

### Реактив

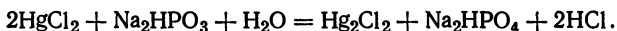
Раствор нитрон-ацетата, 5 %-ный. Смешивают 5 г нитрона с 5 мл ледяной уксусной кислоты и все растворяют в 100 мл воды. Раствор фильтруют через стеклянную фильтрующую воронку или фарфоровый фильтрующий тигель; хранят раствор в склянке из темного стекла в холодном месте.

### РТУТЬ

#### Определение $Hg^+$ и $Hg^{2+}$ в растворе

*Осаждение в виде хлорида  $Hg_2Cl_2$*

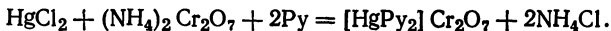
*Ход анализа.* К раствору пробы  $Hg^+$ , объемом 50—100 мл, с возможно малым содержанием  $HNO_3$ , добавляют незначительный избыток 0,2 н. раствора  $HCl$  и нагревают до 40 °С. Для восстановления частично имеющейся  $Hg^{2+}$  до  $Hg^+$  добавляют ~1 г фосфита натрия  $Na_2HPO_3$  и немного раствора  $HCl$ . Для выделения осадка добавляют равный объем воды и оставляют стоять на 12 ч. Допустимо легкое нагревание, но при этом осадок не должен приобретать серого окрашивания. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают холодной водой. Сушат при 105—110 °С в течение 2 ч. Взвешивают хлорид ртути. Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $Hg_2Cl_2$  на ртуть — 0,8498.

*Осаждение в виде пиридин-дихроматного комплекса*

*Ход анализа.* К 150 мл раствора  $Hg^{2+}$  добавляют 2 г сухого дихромата аммония  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  и 1 мл пиридина  $C_5H_5N$ . Этих количеств реактивов достаточно для осаждения 300 мг  $Hg^{2+}$ . Образуется осадок комплекса пиридин-дихромата ртути  $[HgPy_2]Cr_2O_7$  оранжевого цвета. Избыток пиридина повышает растворимость комплекса, поэтому его следует избегать. Через 10 мин осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывают в следующем порядке: сначала фильтратом, затем 4 раза по 2 мл 80 %-ного этанола, 2 раза абсолютным этанолом и наконец 2 раза эфиром. Сушат в вакуум-экссикаторе. Уравнение реакции:



Фактор пересчета на ртуть — 0,3490.

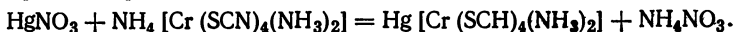
Осаждение по этой методике наиболее просто и экономно по времени. Однако в растворе не должны содержаться все другие катионы, так как многие из них дают такие же комплексы с пиридином или же труднорастворимые гидроксиды.

*Осаждение в виде роданидно-хроматного комплекса*

*Ход анализа.* Осаждение проводят солью Рейнеке [тетрароданоdiamминохромат (III) аммония]  $NH_4 [Cr(NH_3)_2 (SCN)_4] \cdot H_2O$ . С солями рту-

ти (I) соль Рейнеке дает бледно-розовый осадок. Осаждение проводят из нейтрального раствора. После фильтрования на фильтр белая лента осадок промывают водой, затем сушат, озоняют и прокалывают в фарфоровом тигле при 800—900 °С до триоксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Уравнение реакции:



Фактор пересчета Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ртуть — 0,1320.

## Реактив

Соль Рейнеке, 1 %-ный раствор. 1 г соли Рейнеке растворяют при нагревании (50—60 °С) в 100 мл 5 %-ного раствора HCl (по объему) и раствор фильтруют<sup>1</sup>.

## РУБИДИЙ

### Определение Rb<sup>+</sup> в сцинтилляторах

*Осаждение тетрафенилборатом натрия*

*Ход анализа.* Навеску кристаллов, содержащих 1—10 мг рубидия, растворяют в 100 мл горячей воды. Добавляют концентрированную HNO<sub>3</sub> для перевода иодида натрия в нитрат. Нагревают раствор до удаления иода. Выпаривают раствор досуха, добавляют 1—2 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 75 мл 0,001 н. раствора бромата натрия NaBrO<sub>3</sub> в 2 н. растворе HCl. Пропускают раствор через ионообменную колонку с анионитом AG1X8 в Cl<sup>-</sup> форме. Рубидий элюируют из колонки 0,001 н. раствором NaBrO<sub>3</sub> в 2 н. HCl. Элюат выпаривают досуха.

Растворяют остаток в 90 мл воды, добавляют 3 капли 0,01 %-ного раствора бромкрезолового пурпурного и 0,1 н. раствор NaOH до pH 6,5 (переход окраски от желтой к пурпурно-фиолетовой). Прибавляют 8 мл 0,1 н. (~3 %-ного) раствора тетрафенилбората натрия [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]Na по каплям при постоянном перемешивании. Осадок оставляют на 30 мин, отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 с отсасыванием. Промывают осадок насыщенным раствором тетрафенилбората рубидия (не более 50 мл), затем 1 мл воды. Сушат при 110 °С до постоянной массы. Взвешивают тетрафенилборат рубидия [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]Rb. Фактор пересчета на рубидий — 0,2112.

В присутствии ЭДТА определению не мешают: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe (II и III), Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, As (III), Sb (III), Sn (IV), Ti (IV), U (VI). Мешают: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Th<sup>4+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>.

Для повторного использования стеклянного тигля — осадок тетрафенилбората рубидия растворяют в ацетоне.

## СВИНЕЦ

### Определение Pb<sup>2+</sup> в растворе

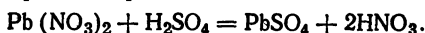
*Осаждение в виде сульфата*

*Ход анализа.* К 100—150 мл слабоазотнокислого раствора пробы добавляют избыток 0,1 н. раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выпаривают раствор почти

<sup>1</sup> Приготовление соли Рейнеке см. П. П. Коростелев. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.: Металлургия, 1977, с. 102.

досуха. Если исходный раствор пробы содержит много HCl или HNO<sub>3</sub>, то его перед осаждением выпаривают досуха. После выпаривания с 0,1 н. раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> добавляют 1—2 мл воды и еще раз выпаривают до паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Остаток разбавляют 50 мл холодной воды, содержащей 2 капли концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и добавляют 50 мл этанола. После 2 ч созревания осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают 50 %-ным этанолом, а затем 100 %-ным этанолом. Осадок сушат при 100 °С, затем озоляют и слабо прокаливают при 500—600 °С. Взвешивают сульфат свинца PbSO<sub>4</sub>.

Уравнение реакции:



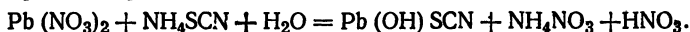
Фактор пересчета PbSO<sub>4</sub> на свинец — 0,6833.

#### *Осаждение в виде основного роданида*

*Ход анализа.* К раствору пробы, содержащему 100—200 мг нитрата свинца в 50 мл, добавляют раствор 2 г сухого роданида аммония NH<sub>4</sub>SCN и 1 мл пиридина C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N в малом объеме воды. После образования белого молочного раствора смесь хорошо перемешивают и сразу же фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4. Осадок на фильтр переводят с промывной жидкостью состава: 200 мл воды, 4 г NH<sub>4</sub>SCN и 2 мл пиридина.

Промывают 96 %-ным этанолом 3—4 раза и 4—5 раз эфиром. Осадок сушат 5—10 мин в вакуум-эксикаторе и взвешивают основной роданид свинца состава Pb(OH)SCN.

Уравнение реакции:



Фактор пересчета Pb(OH)SCN на свинец — 0,7340.

Раствор должен быть свободным от солей аммония. Чтобы перевести соли Pb<sup>2+</sup> в нитраты, раствор выпаривают с HNO<sub>3</sub> досуха, затем растворяют в воде.

#### *Осаждение о-оксихинолином*

*Ход анализа.* К 50 мл раствора с 25 мг Pb<sup>2+</sup> добавляют несколько капель ледяной уксусной кислоты и нагревают до кипения. Добавляют медленно при перемешивании 1,5-кратный избыток 3 %-ного ацетатного или этанольного (или в ацетоне) раствора о-оксихинолина и по каплям 0,2 н. раствор NH<sub>4</sub>OH до появления слабого желто-оранжевого окрашивания. Через 10—12 ч фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают холодной водой и сушат при 105 °С. Взвешивают оксинат свинца. Фактор пересчета на свинец — 0,4182.

При осаждении рН раствора должен быть 8,5—9,5; в этой области осаждение наиболее полное.

Определение можно закончить броматометрически. Для этого комплекс после промывания растворяют на фильтре в 2 н. HCl, добавляют 2—3 капли 0,2 %-ного этанольного раствора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата до перехода красной окраски в желтую. После этого добавляют избыток 1—2 мл раствора бромид-бромата, 5 мл 10 %-ного раствора иодида калия и через 3 мин титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, добавив в конечной точке титрования 2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют до обесцвечивания. 1 мл 0,1 н. раствора KBrO<sub>3</sub> соответствует 2,590 мг Pb.

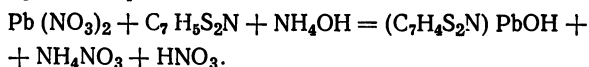
### *Осаждение салицилальдоксимом*

*Ход анализа.* К раствору пробы добавляют в небольшом избытке 1 %-ный раствор салицилальдоксима. Осадок салицилальдоксимата свинца  $(C_7H_6O_2N)_2Pb$  отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают этанолом и сушат при 105 °С, до постоянной массы. Фактор пересчета на свинец — 0,4322.

### *Осаждение меркаптобензтиазолом*

*Ход анализа.* Раствор пробы нагревают до кипения и добавляют избыток 1 %-ного аммиачного раствора осадителя. Для его приготовления растворяют 1 г меркаптобензтиазола в 100 мл 2,5 %-ного раствора  $NH_4OH$ . Если раствор пробы сильноокислый, то его до введения осадителя нейтрализуют аммиаком (1:1). Раствор осадителя вводится из бюретки по каплям при перемешивании в горячий раствор пробы. Белый осадок  $(C_7H_4S_2N)PbOH$  отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают 2,5 %-ным раствором  $NH_4OH$ . Сушат при 105—110 °С, при этом осадок становится слабо-желтоватым.

Уравнение реакции:



Фактор пересчета на свинец — 0,5307.

## **Определение свинца в типографском сплаве**

### *Осаждение в виде сульфата*

*Ход анализа.* Растворяют 1 г сплава в смеси 3 мл концентрированной  $HNO_3$  и 10 мл 50 %-ного раствора винной кислоты. Раствор разбавляют 120 мл воды, добавляют 4 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1:1), нагревают до кипения, а затем оставляют для отстаивания на ночь. Осадок  $PbSO_4$  отфильтровывают на фильтр синяя лента или стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4, промывают 6—7 раз 2 н. раствором  $H_2SO_4$ , затем 1—2 раза порциями по 5 мл этанола или насыщенного раствора сульфата свинца. Промытый осадок с тиглем сушат при 105—110 °С до постоянной массы. Если фильтрование проводилось через бумажный фильтр, то осадок с фильтром в фарфоровом тигле сушат, озоляют без воспламенения и прокаливают при 500 °С (не выше, во избежание частичного восстановления сульфата свинца до металла) с доступом воздуха. Фактор пересчета  $PbSO_4$  на свинец — 0,6833.

## **СЕЛЕН**

### **Определение селена ( $SeO_3^{2-}$ или $SeO_4^{2-}$ )**

#### **в растворе**

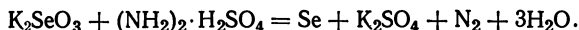
#### *Выделение в виде элементарного селена гидразин-сульфатом*

*Ход анализа.* Раствор ~100 мл, содержащий селенит или селенат, делают слабоаммиачным (до запаха), а затем добавляют по каплям разбавленную  $HCl$  (1:1) до исчезновения запаха аммиака. Добавляют к раствору избыток гидразинсульфата  $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$  и нагревают до кипения. Выпадает серый осадок селена. Его отфильтровывают через



стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают холодной водой, затем этанолом. Сушат при 105 °С. Взвешивают селен.

Уравнение реакции:

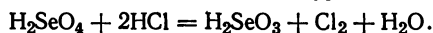


Селенид перед реакцией выпаривают с концентрированной  $\text{HNO}_3$  и этим переводят его в селенит.

#### *Выделение сернистой кислотой*

*Ход анализа.* Отбирают 5 мл воды, насыщенной током сернистого газа  $\text{SO}_2$ . В этот раствор  $\text{H}_2\text{SO}_3$  вводят раствор пробы ~100 мг селена в 0,5 н.  $\text{HCl}$  в виде селенистой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . В колбе с клапаном Бунзена нагревают смесь на водяной бане и выдерживают 1 ч при этой температуре. После охлаждения осадок селена отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают этанолом и эфиром. Сушат 30 мин при 130 °С. Взвешивают селен.

Если в растворе находится селенат  $\text{SeO}_4^{2-}$ , то его сначала восстанавливают соляной кислотой по уравнению:



Раствор пробы селената кипятят с 4 н.  $\text{HCl}$  с обратным холодильником в течение 30 мин. Селенат при этом восстанавливается до селенита и определяется, как описано выше. Определение может проводиться также прямым восстановлением сернистым газом.

Определению мешают:  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Pt}^{4+}$ .

## **Определение селена в сталях**

#### *Восстановление диоксидом серы $\text{SO}_2$ до селена*

*Ход анализа.* Навеску стали 5 г (при 0,1—0,5 %  $\text{Se}$ ) или 2 г (0,5—1 %  $\text{Se}$ ) растворяют в 60 мл смеси концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (1 : 1). Раствор выпаривают досуха (не прокаливая), добавляют 20 мл разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 1) и 20 мл воды. Отфильтровывают кремниевую кислоту обычным образом, промывают и выбрасывают. К фильтрату добавляют 60 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и пропускают ток  $\text{SO}_2$ , перемешивая раствор для ускорения коагуляции осадка селена. Оставляют стоять на ночь, отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4, промывают разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 1), затем теплой водой и под конец 3 раза этанолом и 1 раз эфиром. Сушат при 105 °С. Взвешивают селен.

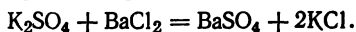
## **СЕРА (СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ)**

### **Определение соединений серы в растворе**

#### *Осаждение сульфата ионом бария*

*Ход анализа.* К раствору сульфата добавляют 5 мл 2 н.  $\text{HCl}$ , нагревают до кипения и добавляют по каплям горячий 0,1 н. раствор хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . После охлаждения осадок отфильтровывают на фильтр синяя лента. Если осадка очень мало, то раствор оставляют стоять на ночь в теплом месте под часовым стеклом. Промывают осадок на фильтре холодной водой. Осадок с фильтром сушат, озоляют и 10 мин прокалывают при 500—600 °С. Взвешивают  $\text{BaSO}_4$ .

Уравнение реакции:



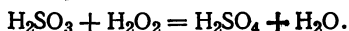
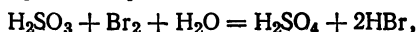
Фактор пересчета  $\text{BaSO}_4$  на сульфат  $\text{SO}_4^{2-}$  — 0,4116; на серу — 0,1374.

Осаждению в присутствии  $\text{HCl}$  не мешают:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ . Мешают:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , так как они соосаждаются. Кальций также образует осадок  $\text{CaSO}_4$ . Отделяют  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  предварительно аммиаком,  $\text{Ca}^{2+}$  осаждают карбонатом натрия;  $\text{Fe}^{3+}$  можно восстановить гидроксиламином до  $\text{Fe}^{2+}$ .

*Определение сульфита в виде сульфата бария*

*Ход анализа.* Сульфит или сернистую кислоту предварительно окисляют бромной водой или  $\text{HCl}$  с бромом или пероксидом водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  до сульфата. К раствору сульфита добавляют малыми порциями окислитель в избытке, дают постоять несколько часов, затем раствор выпаривают до удаления окислителя и избытка  $\text{HCl}$ . Далее ведут осаждение сульфата, как описано выше.

Уравнение реакций:



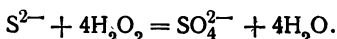
Фактор пересчета  $\text{BaSO}_4$  на сульфит-ион  $\text{SO}_3^{2-}$  — 0,3430.

*Определение сульфида в виде сульфата бария*

*Ход анализа.* Растворимые сульфиды  $\text{S}^{2-}$  окисляют бромной водой,  $\text{HCl}$  с бромом или пероксидом водорода. Готовят окислительную смесь и малыми порциями добавляют в нее раствор сульфида, всякий раз выжидая, пока появившаяся сера полностью не растворится. После окончания окисления избыток окислителя отгоняют кипячением и полученный сульфат осаждают раствором  $\text{BaCl}_2$ , как описано выше.

Нерастворимые сульфиды также окисляют до сульфата сплавлением ее со смесью  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1:1) или со смесью  $\text{KClO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1:2) или растворением смесью концентрированных  $\text{HNO}_3$  с  $\text{HCl}$  (1:3) или смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{KClO}_3$  (5:1).

Уравнение реакции:

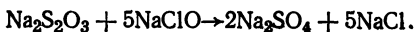


Фактор пересчета  $\text{BaSO}_4$  на сульфид  $\text{S}^{2-}$  — 0,1373.

*Определение тиосульфата  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  в виде сульфата бария*

*Ход анализа.* Проводят окисление тиосульфата при нагревании с пероксидом водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  или гипохлоритом натрия (см. окисление сульфида). Далее ведут осаждение хлоридом бария, как описано выше.

Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{BaSO}_4$  на тиосульфат  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  — 0,2402.

*Осаждение роданида в виде сульфата бария*

*Ход анализа.* К раствору пробы роданида добавляют бромную воду и нагревают 1 ч на водяной бане. Сера роданида окисляется до сульфа-

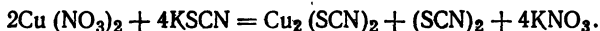
та. Далее ведут определение сульфата, как описано выше. Фактор пересчета  $BaSO_4$  на роданид  $SCN^-$ —0,2488.

#### *Осаждение роданида нитратом серебра*

*Ход анализа.* К раствору пробы роданида объемом ~150 мл добавляют 1—2 мл концентрированной  $HNO_3$  и по каплям 0,1 н. раствор нитрата серебра  $AgNO_3$ . Окончание осаждения легко определяется по коагуляции осадка. При размешивании нагревают до кипения и под часovým стеклом оставляют в темноте на 3—4 ч. Раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают осадок декантацией водой с каплями  $HNO_3$ , затем промывают осадок на фильтре той же холодной водой с  $HNO_3$ , и, наконец, промывают водой или этанолом. Сушат при 120—130 °С. Взвешивают роданид серебра  $AgSCN$ . Фактор пересчета на роданид-ион—0,3500.

#### *Осаждение роданида нитратом меди*

*Ход анализа.* Нейтральный или слабосерноокислый раствор роданида насыщают сернистым газом  $SO_2$ . При перемешивании добавляют по каплям 0,1 н. раствор нитрата меди  $Cu(NO_3)_2$  и снова пропускают  $SO_2$  или добавляют раствор  $H_2SO_3$ . Этим ион  $Cu^{2+}$  восстанавливается до  $Cu^+$ . Через 1—2 ч стояния осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают сначала водой с  $H_2SO_3$ , затем этанолом с эфиром. Осадок роданида меди (I) сушат при 110 °С в течение 1 ч и взвешивают. Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $Cu_2(SCN)_2$  на роданид—0,4776.

## **Определение сульфатной серы в производственных сточных водах**

#### *Осаждение в виде сульфата бария*

*Ход анализа.* Отбирают 25,0—250 мл анализируемой воды в стакан, добавляют 2—3 капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого и по каплям концентрированную  $HCl$  до появления красного окрашивания. Упаривают (или разбавляют) до 50 мл.

К нагретому раствору добавляют по каплям горячий 5 %-ный раствор хлорида бария  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  до полного осаждения сульфата. Жидкость нагревают на песчаной или водяной бане и оставляют на ночь без подогревания. Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают горячей водой до исчезновения хлоридов (проба с каплей 0,1 н. раствора  $AgNO_3$ ). Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают 30 мин при 500—600 °С. Взвешивают сульфат бария  $BaSO_4$ . Фактор пересчета  $BaSO_4$  на сульфат  $SO_4^{2-}$ —0,4116.

## **Определение серы в боксите**

#### *Осаждение в виде сульфата бария*

*Ход анализа.* Смешивают 1 г боксита в фарфоровом тигле с 5 г смеси растертых  $Na_2CO_3$  и  $KMnO_4$  (1 : 1), сверху засыпают еще 2 г смеси. Тигель закрывают крышкой, ставят в холодную муфельную печь, постепенно нагревают до 700—800 °С и выдерживают при этой температу-

ре 30 мин. После охлаждения тигель помещают в стакан на 400 мл, добавляют 150 мл горячей воды и нагревают до полного выщелачивания плава, помешивая и разминая стеклянной палочкой. Тигель вынимают и обмывают водой. Раствор фильтруют через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой. Осадок на фильтре промывают 4—5 раз горячим 0,5 %-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , затем 5—6 раз горячей водой. Фильтрат в стакане нагревают, добавляют 5—6 мл 3 %-ного пероксида водорода и кипятят 3—4 мин. Раствор нейтрализуют  $\text{HCl}$  (1 : 1) по метиловому красному, добавляют по 2 мл этой кислоты на каждые 100 мл раствора и нагревают до кипения. К кипящему раствору добавляют 10 мл горячего раствора хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (100 г/л). Раствор с осадком нагревают еще 30 мин и оставляют на 12 ч.

Раствор фильтруют через фильтр синяя лента, промывают горячей водой декантацией 3 раза, затем на фильтре до тех пор, пока 20 мл промывных вод будут давать очень слабое помутнение с каплей 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, озоляют без воспламенения и прокаливают 40 мин при  $800^\circ\text{C}$ . Взвешивают  $\text{BaSO}_4$ . Фактор пересчета на серу—0,1374.

## Определение серы в феррованадии

### *Осаждение в виде сульфата бария*

*Ход анализа.* Растворяют 0,5 г феррованадия в стакане на 300 мл в 10 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  при нагревании. Раствор выпаривают до сиропообразного состояния, добавляют 10 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и выпаривают почти досуха. Выпаривание с 10 мл концентрированной  $\text{HCl}$  повторяют. Соли растворяют в небольшом количестве воды, разбавляют горячей водой до 100—120 мл и добавляют 15 мл солянокислого гидроксиламина  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (100 г/л) для восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{VO}_3^-$ . Кислотность раствора должна быть  $\leq 0,3$  н. по  $\text{HCl}$ .

Раствор пропускают через фильтр-шарик из фильтробумажной массы в ионнообменную колонку с 26 г катионита КУ-2 в  $\text{H}^+$ -форме (промытый 50 мл 0,2 н. раствора  $\text{HCl}$  со скоростью 0,5—1,0 мл/мин). Катионы сорбируются катионитом, а сульфат переходит в фильтрат, который выпаривают до 200—250 мл, к горячему раствору добавляют медленно 10 мл горячего раствора хлорида бария ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 100 г/л) при перемешивании. Раствор кипятят 2—3 мин при перемешивании и оставляют стоять на 12 ч. Фильтруют с фильтробумажной массой через фильтр синяя лента, промывают 8 раз горячей водой до удаления  $\text{Cl}^-$ -ионов. В платиновом или фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при  $700^\circ\text{C}$ . Проводят параллельно холостой опыт со всеми применяемыми реактивами. Взвешивают  $\text{BaSO}_4$ . Фактор пересчета  $\text{BaSO}_4$  на серу—0,1374.

## СЕРЕБРО

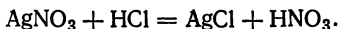
### Определение $\text{Ag}^+$ в растворе

#### *Осаждение хлоридом*

*Ход анализа.* Слабоазотнокислый (1 %-ный) раствор пробы объемом ~100—150 мл нагревают до кипения. Добавляют по каплям при перемешивании 0,2 н. раствор  $\text{HCl}$  в незначительном избытке. В конце осаждения осадок коагулирует, образуя крупные хлопья и раствор над

осадком становится прозрачным, поэтому в месте падения капли раствора  $\text{HCl}$  можно определить, образуется ли осадок  $\text{AgCl}$ .

В случае сильного разбавления раствора вместо осадка образуется слабая муть. Раствор оставляют на ночь и затем испытывают полноту осаждения. При хорошо образовавшемся осадке дают смеси стоять 2—3 ч для остывания в темном месте, чтобы избежать фотохимического разложения осадка. Осадок промывают декантацией холодной водой с несколькими каплями  $\text{HNO}_3$ , фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают на фильтре до удаления  $\text{Cl}^-$ -иона, под конец промывают порцией воды без  $\text{HNO}_3$ . Осадок сушат 2 ч при  $100^\circ\text{C}$  или 30 мин при  $130^\circ\text{C}$ . Взвешивают хлорид серебра  $\text{AgCl}$ .  
Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{AgCl}$  на серебро — 0,7526.

Мешают:  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ . Большого количества осадителя ( $\text{HCl}$ ) следует избегать, так как он увеличивает растворимость осадка.

#### *Осаждение тионалидом*

*Ход анализа.* Раствор пробы нагревают до  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  и при перемешивании добавляют 1 %-ный раствор тионалида в этаноле или в ледяной уксусной кислоте. Образуется объемистый осадок. Применяют 10-кратный избыток осадителя. Горячий раствор фильтруют через фарфоровый фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой, следя за тем, чтобы отсасывание жидкости происходило не досуха.

Полученный осадок тионалидата серебра ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS}$ ) $\text{Ag}$  разлагается при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  и не может служить весовой формой. Осадок в тигле сушат, затем озоляют и прокаливают на газовой горелке до металлического серебра. Остаток растворяют в каплях концентрированной  $\text{HNO}_3$ , промывают фильтр  $\text{HNO}_3$ , собирая ее в стакан. Раствор выпаривают досуха для отгона  $\text{HNO}_3$ , остаток растворяют в воде и определяют серебро осаждением  $\text{HCl}$ , как описано выше. Методика применима для определения малых содержаний  $\text{Ag}^+$  в растворах и дает точные результаты.

Тионалидный комплекс серебра можно после промывания растворить в 50 мл ледяной уксусной кислоты с 4—5 мл 5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и определить  $\text{Ag}^+$  иодометрически. Для этого к раствору добавляют 0,1 г иодида калия  $\text{KI}$ , 10 мл 1 н. раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и избыток 0,02 н. раствора иода. После разбавления водой титруют обратным методом избыток иода 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания в присутствии 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,02 н. раствора иода соответствует 0,4316 мг серебра.

### **Определение серебра в магниевых сплавах**

#### *Осаждение хлоридом*

*Ход анализа.* Растворяют 2—3 г сплава ( $\text{Ag} > 3\%$ ) в 40—60 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:1) при нагревании до кипения. Стенки стакана обмывают холодной водой из промывалки и добавляют 10—16 мл разбавленной  $\text{HCl}$  (1:1) для осаждения серебра. После тщательного перемешивания стеклянной палочкой раствор оставляют на 3—4 ч для коагуляции осадка. Отфильтровывают осадок через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают сначала 2 %-ным раствором  $\text{HNO}_3$ , затем 2—3 раза водой. Сушат при  $100^\circ\text{C}$ , затем при  $130^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Фактор пересчета хлорида серебра  $\text{AgCl}$  на серебро—0,7526.

## СКАНДИЙ

### Определение $\text{Sc}^{3+}$ в растворе

#### *Осаждение бензолселенинатов аммония*

*Ход анализа.* Раствор, содержащий 0,1—3 мг скандия, разбавляют до 50 мл водой в стакане на 100 мл. Нагревают на водяной бане, добавляют каплю 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого и нейтрализуют аммиаком (1:1) до появления желтого окрашивания. К горячему раствору добавляют 5 мл 20 %-ного раствора бензолселенината аммония и дают охладиться до комнатной температуры. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий микротигель № 4, промывают 10—15 мл бидистиллята и 10 мл этанола. Сушат при 105 °С в течение 20 мин и взвешивают бензолселенинат скандия состава  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2)_3\text{Sc}$ . Фактор пересчета на скандий — 0,09380.

#### *Определение скандия в присутствии циркония*

*Ход анализа.* Раствор с 0,1—3 мг  $\text{Sc}^{3+}$  и не более десятикратного количества  $\text{Zr(IV)}$  разбавляют до 50 мл 1 н. раствором  $\text{HCl}$  и нагревают. Добавляют для осаждения циркония 5 мл 20 %-ного раствора бензолселенината аммония. После охлаждения осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента, хорошо промывают 0,5 %-ным раствором бензолселенината аммония и выбрасывают. Фильтрат со скандием упаривают на водяной бане до 50 мл и проводят определение скандия, как описано выше.

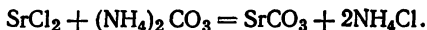
## СТРОНЦИЙ

### Определение $\text{Sr}^{2+}$ в растворе

#### *Осаждение в виде карбоната*

*Ход анализа.* Раствор пробы нейтрализуют по лакмусу аммиаком (1:1) и добавляют 2 н. аммиачный раствор карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в избытке для осаждения стронция. При перемешивании выдерживают на водяной бане 3—4 ч. Фильтруют через фильтр синяя лента и промывают водой, содержащей  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Осадок с фильтром сушат в фарфоровом тигле, озоляют и слабо прокаливают на газовой горелке. Взвешивают карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$ .

Уравнение реакции:



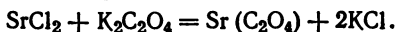
Фактор пересчета  $\text{SrCO}_3$  на стронций — 0,5935.

Осадок заметно растворим в присутствии больших количеств  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Сильного прокаливания следует избегать, так как карбонат разлагается до  $\text{SrO}$ . При светло-красном каления его можно полностью перевести в  $\text{SrO}$  и взвесить. Фактор пересчета  $\text{SrO}$  на стронций — 0,8456.

#### *Осаждение в виде оксалата*

*Ход анализа.* К 100 мл нейтрального или уксуснокислого горячего раствора пробы добавляют по каплям 0,1 н. раствор оксалата калия  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при перемешивании. Через 3—4 ч осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают насыщенным раствором оксалата

стронция, затем 50 %-ным этанолом. Осадок сушат в фарфоровом тигле, озоляют и осторожно прокаливают при 600 °С до карбоната стронция SrCO<sub>3</sub>. Уравнение реакции:



Фактор пересчета SrCO<sub>3</sub> на стронций — 0,5935.

Осадок оксалата стронция Sr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) можно отфильтровать через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промыть, как описано выше. Осадок сушат при 100 °С, взвешивают оксалат стронция состава Sr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) · H<sub>2</sub>O. Фактор пересчета на стронций—0,4525.

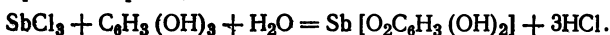
## СУРЬМА

### Определение Sb<sup>3+</sup> в растворе

#### *Осаждение пирогаллолом*

*Ход анализа.* К раствору пробы Sb<sup>3+</sup> добавляют немного более расчетного количества сухой селетовой соли, чтобы избежать образования осадка основных солей при разбавлении. Добавляют сразу пятикратный избыток 7 %-ного раствора пирогаллола C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> в насыщенном растворе сульфита натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O. Раствор объемом ~100 мл разбавляют водой до 250 мл; смесь мутнеет, образуется шелковистый белый осадок, который после отстаивания становится крупнокристаллическим. Через 2 ч его отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают холодной водой 3—4 раза для удаления избытка пирогаллола. Сушат при 100—105 °С. После просушивания промывают еще 2—3 раза холодной водой, чтобы удостовериться в полноте отмывания пирогаллола. Снова сушат и взвешивают пирогаллат сурьмы Sb[O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>].

Уравнение реакции:



Фактор пересчета пирогаллата на сурьму — 0,4632.

## ТАЛЛИИ

### Определение Tl<sup>+</sup> и Tl<sup>3+</sup> в растворе

#### *Осаждение иодидом*

*Ход анализа.* Таллий (III) восстанавливают до таллия (I) насыщением раствора сернистым газом SO<sub>2</sub>. Кипятят раствор для удаления избытка SO<sub>2</sub>. К слабоазотнокислному раствору при 90 °С добавляют 0,1 н. раствор иодида калия KI до полного осаждения Tl<sup>+</sup>. Фильтруют раствор через стеклянный фильтрующий тигель № 4, осадок промывают 0,01 н. раствором KI в 1 %-ном растворе уксусной кислоты, под конец промывают несколько раз 8 %-ным водным раствором ацетона. Осадок сушат при 130 °С до постоянной массы. Взвешивают иодид таллия (I) TlI.

Уравнение реакции:



Фактор пересчета TlI на таллий — 0,6170.

### *Осаждение меркаптобензтиазолом*

*Ход анализа.* Раствор пробы  $Tl^+$  должен быть концентрированным. Добавляют на холоду избыток 1 %-ного аммиачного раствора меркаптобензтиазола из бюретки по каплям. Осадок меркаптобензтиазолат таллия желтоватого цвета (похожего на серу) растворим в воде. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 2,5 %-ным раствором  $NH_4OH$ . Сушат при  $110^\circ C$ . Взвешивают ( $C_7H_4NS_2$ ) $Tl$ . Фактор пересчета на таллий — 0,5515.

### *Осаждение $Tl^+$ тионалидом*

*Ход анализа.* Нейтрализуют 10—20 мл (0,1—0,025 г  $Tl^+$ ) раствора 2 н. раствором  $NaOH$  по фенолфталеину, добавляют 2 г тартрата натрия  $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ , 3—5 г цианида калия  $KCN$  (для комплексования мешающих элементов), вводят равный объем 2 н. раствора  $NaOH$  и разбавляют до 100 мл. Добавляют 4—5-кратный избыток 5 %-ного раствора тионалида в ацетоне. Перемешивают и нагревают до кипения, при этом осадок становится кристаллическим. Лимонно-желтый осадок после охлаждения отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают холодной водой для удаления  $KCN$  и ацетоном — для удаления избытка тионалида. Осадок сушат при  $100^\circ C$  и взвешивают тионалидат таллия  $Tl(C_{12}H_{10}NOS)$ . Фактор пересчета на таллий — 0,4858. В присутствии тартрата, цианида и  $NaOH$  осаждается только  $Tl^+$  и  $Au^{3+}$ .

### *Осаждение $Tl^+$ хроматом*

*Ход анализа.* Нейтральный раствор пробы ( $\sim 1$  мг  $Tl^+$  в 1 мл) нагревают до  $70$ — $80^\circ C$ , добавляют 20 %-ный раствор  $NH_4OH$  (4 мл на 100 мл) и 10 %-ный раствор хромата калия  $K_2CrO_4$  (10 мл на 100 мл). Смесь оставляют на 12 ч. Осадок хромата таллия  $Tl_2CrO_4$  отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, переводя его на фильтр 1 %-ным раствором  $K_2CrO_4$ , промывают 2—3 раза небольшими порциями 50 %-ного этанола до исчезновения желтого окрашивания фильтра. Сушат при  $120$ — $130^\circ C$  до постоянной массы. Взвешивают  $Tl_2CrO_4$ . Фактор пересчета на таллий — 0,7789. Мешающие ионы ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ ) комплексуют добавкой ЭДТА.

### *Осаждение $Tl^{3+}$ диантипирилпропилметаном*

*Ход анализа.* К кислому раствору соли  $Tl^{3+}$  добавляют сухой хлорид натрия до концентрации  $Cl^-$  не менее 0,1 н., затем при перемешивании 1 %-ный раствор диантипирилпропилметана в уксусной кислоте (1 : 1) до прекращения образования осадка. Дают осадку скоагулировать, отфильтровывают его через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают несколько раз 0,05 %-ным раствором диантипирилпропилметана в 1 н.  $HCl$ , а затем 1 н. раствором  $HCl$ . Сушат при  $110$ — $120^\circ C$ . Фактор пересчета  $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HTlCl_4$  на таллий — 0,2628. Определению в 3 н.  $HCl$  не мешают:  $In^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  и  $AsO_4^{3-}$ .

## **Определение таллия в магниевых сплавах**

### *Осаждение хроматом*

*Ход анализа.* Растворяют 2 г сплава ( $Tl < 1\%$ ) или 1 г ( $Tl > 1\%$ ) в 80—40 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1 : 5). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл, после охлаждения добавляют концентриро-



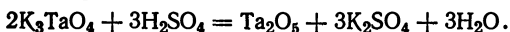
ванный аммиак по каплям до образования мути и сверх того еще 10—15 капель, разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 20—30 мин отфильтровывают часть раствора через два сухих фильтра белая лента, собирая фильтрат в мерную колбу на 100 мл. Первые порции фильтрата (20—30 мл) отбрасывают, в мерную колбу набирают фильтрат до метки. Переводят раствор из мерной колбы (100 мл) в стакан на 200 мл, нагревают до 60—70 °С и осаждают таллий добавлением 10 мл 5 %-ного раствора хромата калия  $K_2CrO_4$ , добавляя его небольшими порциями при хорошем перемешивании стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Через 10—12 ч осадок отфильтровывают на стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают 4—5 раз 0,5 %-ным раствором  $K_2CrO_4$ , а затем 5—6 раз 50 %-ным этанолом. Промывку ведут порциями по 6—7 мл. Осадок сушат при 110—120 °С в течение 50—60 мин. Взвешивают  $Tl_2CrO_4$ . Фактор пересчета на таллий — 0,7789. Метод применяют для определения таллия 0,25 % и более.

## ТАНТАЛ

### Определение танталата $TaO_4^{3-}$ в растворе

#### *Осаждение в виде танталовой кислоты*

*Ход анализа.* Щелочной раствор танталата разбавляют до ~200 мл водой и нейтрализуют по каплям разбавленной  $H_2SO_4$  (1 : 1) по фенолфталеину. Кипятят 3 мин до выделения танталовой кислоты  $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$  в виде хлопьевидного осадка. В присутствии вольфрамата перед кипячением добавляют 10 мл концентрированного  $NH_4OH$ . Дают смеси отстояться 30 мин при 95 °С и фильтруют через фильтр красная лента, промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака и 0,5 % нитрата аммония. Осадок с фильтром сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 1000 °С до пятиоксида тантала  $Ta_2O_5$ .  
*Уравнение реакции:*



Фактор пересчета  $Ta_2O_5$  на тантал — 0,8191.

#### *Осаждение купферомом*

*Ход анализа.* Раствор танталата разбавляют 2 н. раствором  $H_2SO_4$  до 200—300 мл и добавляют при 20 °С 6 %-ный раствор купферона. На 100 мг  $TaO_4^{3-}$  применяют 10 мл раствора купферона. Когда осадок скоагулирует, его отфильтровывают через фильтр красная лента. К фильтрату добавляют 1—2 мл раствора купферона, если раствор замутился, то его еще раз фильтруют через тот же фильтр. На фильтре осадок промывают горячей водой. В фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °С в закрытом тигле до  $Ta_2O_5$ . Фактор пересчета на тантал — 0,8191.

### Определение тантала и ниобия в сталях, не содержащих вольфрама

#### *Осаждение фениларсоновой кислотой*

*Ход анализа.* Растворяют 1—2 г стали в 30 мл концентрированной  $HCl$  и 10 мл концентрированной  $HNO_3$  в стакане на 300 мл. Раствор выпаривают досуха и остаток слегка прокаливают. Добавляют к остатку 10

мл концентрированной HCl и нагревают до растворения солей. Разбавляют раствор с осадком горячей водой до 200 мл, нагревают до 90 °С и вводят 40 мл 3 %-ного раствора фенолларсоновой кислоты для осаждения  $TaO_4^{3-}$  и  $NbO_4^{3-}$  и оставляют на ночь. Осадок танталовой, ниобиевой и кремниевой кислот отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают 1 %-ной HCl, затем 2 %-ным раствором нитрата аммония.

Осадок с фильтром в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °С. Для удаления диоксида кремния остаток обрабатывают 6 мл концентрированной  $H_2SO_4$  и несколькими каплями концентрированной HF.

Необходимо следить, чтобы при удалении  $SiO_2$  был избыток  $H_2SO_4$  во избежание потерь тантала. Содержимое чашки выпаривают до прекращения выделения паров  $H_2SO_4$ . Остаток слегка прокаливают в муфельной печи при 800 °С и сплавляют с пиросульфатом калия  $K_2S_2O_7$ . Плав выщелачивают водой в стакане на 300 мл. Содержимое стакана разбавляют горячей водой до 200 мл, добавляют 8 мл концентрированной HCl и выдерживают 1 ч при 90 °С. При этом вследствие гидролиза в осадок выпадает большая часть тантала и ниобия в виде белых хлопьев. В раствор вводят 40 мл 3 %-ного раствора фенолларсоновой кислоты для полноты осаждения Ta и Nb. Смесь нагревают еще 30 мин и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают горячим 1 %-ным раствором HCl, затем еще 2 раза водой. Осадок в фарфоровом тигле (можно в платиновом) сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °С. Взвешивают сумму  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$ .

Если в стали присутствует вольфрам, то он будет выделен совместно с танталом и ниобием. Титан, если он присутствует в стали, так же будет выделен в осадок с танталом и ниобием. Для определения поправки на титан осадок в тигле сплавляют с пиросульфатом калия  $K_2S_2O_7$ , выщелачивают 20 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1:4), переводят раствор в мерную колбу на 100 мл, разбавляют до метки и определяют  $TiO_2$  фотометрическим методом. Содержание  $TiO_2$  вычитают из массы пятиоксидов тантала и ниобия.

## Раздельное определение тантала и ниобия в растворе

### *Осаждение N-бензоил-N-фенилгидроксиламином*

*Ход анализа.* К анализируемому раствору (или аликвотной части, после выщелачивания плава с  $K_2S_2O_7$  — см. выше) добавляют сухой винной кислоты до 5 %, добавляют 20 %-ный раствор ацетата аммония до pH 3,5—6,5 (при больших содержаниях Ta—до pH 6), разбавляют водой до 350 мл, нагревают до кипения и осаждают ниобий добавлением по каплям 10 %-ного раствора N-бензоил-N-фенилгидроксиламина в этаноле. Выпавший осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 0,1 %-ным раствором осаждающего реактива, сушат в фарфоровом тигле и прокаливают осадок при 1000 °С, взвешивают пятиоксид ниобия  $Nb_2O_5$ .

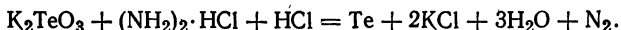
К фильтрату добавляют по каплям разбавленную  $H_2SO_4$  (1:1) до pH 1,0 и нагревают на водяной бане 45 мин. Выделившийся осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 0,1 %-ным раствором реактива, сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают до пятиоксида тантала. Взвешивают  $Ta_2O_5$ .

## ТЕЛЛУР

### Определение теллурита $\text{TeO}_3^{2-}$ и теллурата $\text{TeO}_4^{2-}$ в растворе

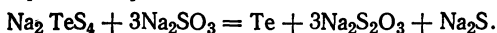
*Выделение в виде элементарного теллура*

*Ход анализа.* 1. К 100 мл раствора теллурита или теллурата добавляют 25 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , 20 мл 15 %-ного раствора гидразина гидрохлорида  $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$  и 50 мл насыщенного раствора сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , нагревают до кипения. Кипятят 5—10 мин с обратным шариковым холодильником и оставляют еще на 2 ч при 60—70 °С. Выделяется черный осадок элементарного теллура, который отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают сначала горячей водой, затем этанолом и наконец, эфиром. Осадок сушат при 105 °С до постоянной массы. Взвешивают теллур. Уравнение реакции:



2. Кислый раствор теллурита  $\text{TeO}_3^{2-}$  нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по каплям до запаха и слегка нагревают. Добавляют по каплям желтый сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  до тех пор, пока образующийся в начале осадок полностью растворится. Далее добавляют к раствору 20—25 мл насыщенного раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и кипятят 20 мин. Теллур при этом выделяется и коагулирует. Раствор разбавляют до 200—300 мл, добавляют еще 5—10 мл раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и кипятят 5 мин. Осадок отфильтровывают и обрабатывают далее как в п. 1.

Уравнение реакции:

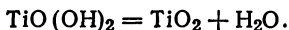
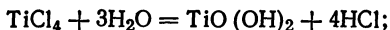


## ТИТАН

### Определение $\text{Ti}^{4+}$ в растворе

*Выделение в виде титановой кислоты (оксигидрата)*

*Ход анализа.* К 2 н. уксуснокислому раствору пробы добавляют 2—3 г ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и нагревают до кипения. Титан  $\text{Ti}^{4+}$  полностью выделяется в осадок состава  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ . Горячий раствор фильтруют через фильтр красная лента и промывают осадок горячим 0,1 н. раствором уксусной кислоты. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озольют и прокаливают при 800 °С до диоксида титана  $\text{TiO}_2$ . Уравнения реакций:



Фактор пересчета  $\text{TiO}_2$  на титан — 0,5995; на титанат-ион  $\text{TiO}_4^{2-}$  — 1,2002.

Сульфат титана  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  из слабокислого раствора также полностью выделяется в осадок при кипячении в силу гидролиза. Осаждают  $\text{Ti}^{4+}$  из кислых растворов действием  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Методика позволяет отделять  $\text{Ti}^{4+}$  от  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

### *Осаждение о-оксихинолином*

*Ход анализа.* К 150 мл раствора пробы добавляют 1 г сухой винной кислоты и 0,5 г ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и нейтрализуют аммиаком (1:1) до начала образования мути. Добавляют 3 мл ледяной уксусной кислоты, нагревают до 60 °С и добавляют 3 %-ный ацетатный раствор о-оксихинолина до полного осаждения  $\text{Ti}^{4+}$ . Кипятят еще 10 мин. Фильтруют горячий раствор через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают осадок горячей водой (под конец холодной), сушат при 110 °С и взвешивают оксинат состава  $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ . Фактор пересчета на титан — 0,1361.

Осадок на фильтре после промывания можно растворить в 2 н.  $\text{HCl}$  и определить  $\text{Ti}^{4+}$  броматометрически. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия  $\text{KBrO}_3$  соответствует 0,5988 мг титана.

### *Осаждение купфером*

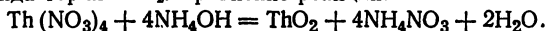
*Ход анализа.* К кислому раствору пробы добавляют десятикратный избыток 5 %-ного раствора ЭДТА, нейтрализуют раствор добавлением 10 %-ного раствора ацетата аммония по метиловому оранжевому. Разбавляют раствор водой до ~400 мл, охлаждают до 10 °С и медленно при помешивании добавляют 6 %-ный холодный раствор купферона до полного осаждения  $\text{Ti}^{4+}$ . Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают холодным 0,5 %-ным раствором купферона. В фарфоровом тигле осадок сушат, озоляют и прокаливают при 950—1000 °С до диоксида титана  $\text{TiO}_2$ . Фактор пересчета на титан — 0,5995.

## **ТОРИИ**

### **Определение тория $\text{Th}^{4+}$ в растворе**

#### *Осаждение аммиаком*

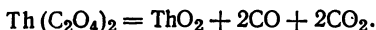
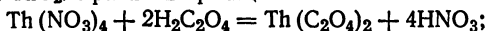
*Ход анализа.* Горячий минеральнокислый раствор пробы нейтрализуют аммиаком (1:1) до pH 6—7 по индикатору феноловому красному (0,1 %-ный раствор в 20 %-ном этаноле) добавив 3—5 г нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Осадок  $\text{Th}(\text{OH})_4$  отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают 0,01 н. раствором нитрата аммония. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1100 °С до диоксида тория  $\text{ThO}_2$ . Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{ThO}_2$  на торий — 0,8788.

#### *Осаждение щавелевой кислотой*

*Ход анализа.* К горячему раствору пробы 1 н. по  $\text{HCl}$ , добавляют избыток насыщенного раствора щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Дают стоять смеси 12—24 ч. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 0,2 н. раствором  $\text{HCl}$  с 1 %  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 1100 °С до диоксида тория  $\text{ThO}_2$ . Уравнения реакций:



Фактор пересчета  $\text{ThO}_2$  на торий — 0,8788.

#### *Осаждение о-оксихинолином*

*Ход анализа.* К кислому раствору пробы добавляют 1 г сухого гидроксиламина солянокислого  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  и нагревают до обесцвечивания.

Добавляют 2—3 капли 0,2 %-ного этанольного (60 : 40) раствора метилового красного и нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1) до перехода окраски в желто-красную. При этом раствор должен оставаться прозрачным. Добавляют к раствору ледяную уксусную кислоту до концентрации 2,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в растворе. Нагревают до кипения и по каплям добавляют 3 %-ный ацетатный раствор *o*-оксихинолина до прекращения образования осадка (мути) в месте падения капли. Добавляют несколько капель 30 %-ного раствора ацетата аммония. Если при этом осадка не образуется, то это значит, что *o*-оксихинолина введено достаточно. Добавляют еще 20 мл раствора ацетата аммония. После осаждения желтый осадок оксината тория  $[\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4](\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})$  отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают теплой водой. Осадок с фильтром сушат в фарфоровом тигле, озоляют, засыпают слоем щавелевой кислоты и осторожно прокаливают при 1100 °С до  $\text{ThO}_2$ . Фактор пересчета  $\text{ThO}_2$  на торий — 0,8788.

Осадок можно растворить в 2 н.  $\text{HCl}$  и определить  $\text{Th}^{4+}$  броматометрически. 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KBrO}_3$  соответствует 1,4507 мг тория.

#### *Осаждение купференом*

*Ход анализа.* К раствору пробы добавляют 3—5 г ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 6 %-ный холодный раствор купферона до полного осаждения  $\text{Th}^{4+}$ . Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают 0,5 %-ным раствором купферона, сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 1100 °С до  $\text{ThO}_2$ . Фактор пересчета на торий — 0,8788.

## **Определение тория в магниевых сплавах**

#### *Осаждение фениларсоновой кислотой*

*Ход анализа.* Растворяют 0,5—0,25 г сплава (при 2—5 % Th) в 50 мл разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 2) в стакане на 400 мл. Нагревают до полного растворения сплава, добавляют 150 мл воды, нейтрализуют по каплям аммиаком (1 : 1) до появления мути  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , которую растворяют добавкой 2—3 капель  $\text{HCl}$  (1 : 2). Добавляют 4 мл 50 %-ной уксусной кислоты и осаждают торий  $\text{Th}^{4+}$  2 %-ным раствором фениларсоновой кислоты (10 мл на 1 мг  $\text{Th}^{4+}$ ). Раствор с осадком нагревают до кипения (не бурного), дают немного остыть и скоагулировавший осадок отфильтровывают через фильтр белая лента. Промывают осадок на фильтре 10—12 раз 1 %-ным раствором уксусной кислоты; в фарфоровом тигле сушат, озоляют, и прокаливают при 1000—1050 °С в течение 3 ч. Взвешивают диоксид тория  $\text{ThO}_2$ . Фактор пересчета  $\text{ThO}_2$  на торий — 0,8788.

Осаждение должно проводиться в 2 %-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{HCl}$ . Определяют 0,5—5 % тория. Мешает цирконий.

#### *Осаждение щавелевой кислотой*

*Ход анализа.* Растворяют 0,5 г сплава (при  $\text{Th} < 1\%$ ) в 20 мл разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 1), предварительно добавив 20 мл воды, под конец при нагревании. Стенки стакана смывают 50—60 мл горячей воды из промывки, добавляют 50 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония, 2 капли 0,2 %-ного раствора метилового оранжевого и нейтрализуют концентрированным аммиаком по каплям до появления желтого окрашивания раствора и еще 20 капель аммиака. Раствор с осадком  $\text{Th}(\text{OH})_4$  нагревают до коагуляции и фильтруют через фильтр белая лента, промывают 7—8 раз 2 %-ным холодным раствором хлорида аммония и раст-

воряют на фильтре в 20 мл горячей HCl (1:1), промывают фильтр 2 %-ной горячей HCl. Раствор собирают в стакан, в котором производилось осаждение аммиаком и упаривают до ~1—2 мл. Прибавляют 50 мл 1 %-ного раствора HCl и осаждают Th<sup>4+</sup> добавлением 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты при перемешивании. Раствор с осадком нагревают до кипения и оставляют остыть в течение 4—6 ч. Осадок отфильтровывают через два фильтра белая лента и промывают 6—7 раз холодным 3 %-ным раствором щавелевой кислоты. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают 1—2 ч при 900—950 °С. Взвешивают диоксид тория. Фактор пересчета ThO<sub>2</sub> на торий — 0,8788.

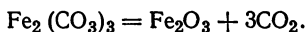
Цирконий определению не мешает; мешают РЗЭ и иттрий.

## УГЛЕРОД

### Определение углерода в карбонатах

#### Метод прокаливания

*Ход анализа.* Пробу хорошо растирают и высушивают до постоянной массы при 100 °С для удаления влаги. Навеску карбоната в платиновом тигле или чашке прокаливают на газовой или дутьевой горелке до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе взвешивают. Потеря массы соответствует содержанию CO<sub>2</sub>. Уравнения реакций:



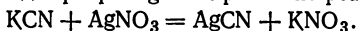
Фактор пересчета CO<sub>2</sub> на CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> — 1,3635; на углерод — 0,2729.

Проба должна быть сухой и не иметь других веществ, разлагающихся при прокаливании. Методика не применима для определения CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в карбонате бария и карбонатах щелочных металлов.

### Определение цианида в растворе

#### Осаждение нитратом серебра

*Ход анализа.* К раствору пробы добавляют избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO<sub>3</sub> и несколько капель разбавленной HNO<sub>3</sub> (1:1). Перемешивают и оставляют при 20 °С на 2—3 ч. Нагревать нельзя! Осадок AgCN отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают холодной водой, сушат при 100 °С. Взвешивают цианид серебра AgCN. Уравнение реакции:



Фактор пересчета AgCN на CN<sup>-</sup> — 0,1943.

Для осаждения CN<sup>-</sup> необходимо применять избыток AgNO<sub>3</sub>, так как вначале образуется растворимый комплекс K[Ag(CN)<sub>2</sub>], который в избытке AgNO<sub>3</sub> переходит в осадок AgCN. Из комплексных солей Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> цианид осаждается этой методикой. Из более устойчивых комплексов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> цианид не осаждается. Из Hg(CN)<sub>2</sub>, который не диссоциирует в растворе, цианид также не осаждается AgNO<sub>3</sub>. Для определения цианида в Hg(CN)<sub>2</sub> к раствору пробы добавляют порошок металлического цинка, восстановленную ртуть отфильтровывают, в фильтрате определяют CN<sup>-</sup>, как описано выше.

## УРАН

### Определение уранил-иона $\text{UO}_2^{2-}$ в растворе

#### Осаждение аммиаком

*Ход анализа.* Раствор пробы нагревают до  $70^\circ\text{C}$  и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до запаха. Нагревают далее до полной коагуляции осадка диурата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают горячей водой, сушат в платиновом тигле, озоляют и прокаливают при  $1000^\circ\text{C}$  до получения зеленого смешанного оксида  $\text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$ ). Фактор пересчета  $\text{U}_3\text{O}_8$  на уран — 0,8480.

Мешают осаждению щелочные и щелочно-земельные металлы, так как они образуют желтые осадки уранатов.

#### Осаждение гидроксидом натрия

*Ход анализа.* Слабокислый раствор, содержащий ~200 мг урана, нейтрализуют по каплям 20 %-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  до щелочной реакции по метиловому красному. Затем добавляют еще такой же объем раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Раствор комплекса  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  отфильтровывают от осадка посторонних ионов через фильтр красная лента и промывают водой. Осадок растворяют в разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1 : 2) и снова осаждают раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , как и в первый раз. Оба фильтрата объединяют и осаждают уран 2 н. раствором  $\text{NaOH}$ , избегая большого избытка осадителя. Осадок диурата  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 0,1 %-ным раствором  $\text{NaNO}_3$ , затем 0,1 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и наконец водой. Фильтр с осадком сушат в тигле не закрывая. Затем отделяют осадок от фильтра. Озоляют фильтр в тигле с несколькими каплями концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Переносят основной осадок в тигель и прокаливают осадок при  $600^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Взвешивают пироурат натрия  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Фактор пересчета на уран — 0,7509.

#### Осаждение гидрофосфатом аммония

*Ход анализа.* Раствор пробы с 200—300 мг урана (после растворения в царской водке) упаривают до ~15 мл, добавляют 10 мл 3 %-ного раствора винной кислоты и 10 мл 0,1 н. раствора ЭДТА. Нагревают до кипения и проводят осаждение добавлением 10 мл 0,2 М раствора гидрофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Через 5 мин устанавливают рН 4—5 по ализариновому красному, добавив 2—3 капли 0,1 %-ного водного раствора индикатора; окраска должна быть фиолетовой. Через 10 мин горячий раствор фильтруют на фильтр белая лента, промывают горячим 2 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , содержащим 0,1 % ЭДТА.

При  $80^\circ\text{C}$  в растворе образуется бледно-желтый осадок состава  $(\text{NH}_4)\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При  $120^\circ\text{C}$  и до  $220^\circ\text{C}$  этот осадок теряет воду, но остается сильно гигроскопичным. При  $400^\circ\text{C}$  возникает  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ , который также гигроскопичен. При дальнейшем нагревании осадок переходит в пирофосфат уранила  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , который устойчив в узких температурных границах. При  $900^\circ\text{C}$  осадок полностью переходит в пирофосфат состава  $\text{U}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7$ . Прокаливание проводят при  $1000^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Взвешивают  $\text{U}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7$ . Фактор пересчета на уран — 0,6821.

### *Осаждение о-оксихинолином*

*Ход анализа.* Раствор пробы должен содержать 1—2 % уксусной кислоты. Если раствор содержит минеральную кислоту, то к нему добавляют ацетата аммония для создания буферности раствора. Нагревают раствор до кипения и проводят осаждение 3 %-ным ацетатным раствором о-оксихинолина. Раствор с осадком нагревают на водяной бане до коагуляции осадка и после остывания фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Осадок промывают сначала горячей водой, затем холодной. Осадок оксината уранила  $UO_2(C_9H_6ON)_2(C_9H_6ON)$  сушат при 105—110 °С и взвешивают. Фактор пересчета на уран — 0,3384.

Осадок можно отфильтровать через фильтр красная лента, промыть его, как описано выше, затем в фарфоровом тигле просушить, озолить и прокалить при 1000 °С до оксида  $U_3O_8$ . Фактор пересчета на уран — 0,8480.

Осадок можно растворить в 2 н. HCl и уран определить броматометрически. 1 мл 0,1 н. раствора  $KBrO_3$  соответствует 1,9800 мг урана.

### *Осаждение купферонам*

*Ход анализа.* В 2—8 %-ном растворе  $H_2SO_4$  осаждают уран (IV) добавлением 6 %-ного раствора купферона малыми порциями при перемешивании. Выпадает осадок комплекса  $U(C_6H_5O_2N_2)_4$ , который отфильтровывают через фильтр красная лента. Промывают осадок 5 %-ным раствором  $H_2SO_4$  с 0,15 %-ми купферона. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озолют и прокаливают при 1000 °С до оксида  $U_3O_8$ . Фактор пересчета на уран — 0,8480.

Эту методику используют для отделения урана (IV) от  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и V(V). Раздельное осаждение проводят при различной кислотности. При содержании 12 % и более  $H_2SO_4$  осаждают  $Fe^{3+}$  и V(V); при кислотности ниже 4 %  $H_2SO_4$  осаждают  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Поэтому сначала осаждают  $Fe^{3+}$  и V(V) при 12 %  $H_2SO_4$ , затем при 5—7 %  $H_2SO_4$  осаждают уран (IV), при разбавлении раствора ниже 4 %  $H_2SO_4$  осаждают другие элементы.

### *Осаждение хинальдиновой кислотой*

*Ход анализа.* К раствору пробы добавляют 5—7 г сухого хлорида аммония  $NH_4Cl$ , разбавляют до 120 мл и нагревают до кипения. К горячему раствору добавляют при перемешивании по каплям избыток 3,3 %-ного раствора хинальдиновой кислоты. Осадок  $UO_2(C_{10}H_8O_2N)_2$  отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают горячим 5 %-ным раствором уротропина с 5 % нитрата аммония до отрицательной реакции на  $Cl^-$ . Осадок сушат в фарфоровом тигле, озолют и прокаливают при 1000 °С до оксида  $U_3O_8$ . Фактор пересчета на уран — 0,8480.

## **ФОСФОР**

### **Определение фосфата $PO_4^{3-}$ в растворе**

#### *Осаждение магниезальной смесью*

*Ход анализа.* К раствору пробы добавляют несколько капель концентрированной HCl. Раствор должен быть не разбавленным. Добавляют избыток кислого раствора магниезальной смеси и 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония  $NH_4Cl$ . Нагревают раствор до кипения и



добавляют по каплям 2,5 %-ный раствор аммиака. Выпадает кристаллический осадок фосфата магнийаммония  $Mg(NH_4)PO_4$ . Добавляют далее раствор аммиака до явно щелочной реакции (до запаха). Дают остыть и добавляют еще  $\frac{1}{5}$  объема концентрированного  $NH_4OH$ . Через 10 мин осадок отфильтровывают через фильтр белая лента; промывают холодной водой, содержащей 2 % аммиака и 0,5 % нитрата аммония, до удаления  $Cl^-$  иона. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при  $1100^\circ C$  короткое время. Взвешивают пирофосфат магния  $Mg_2P_2O_7$ . Фактор пересчета на  $PO_4^{3-}$  — 0,8534; на фосфор — 0,2783; на  $P_2O_5$  — 0,6377.

#### Реактив

Магнезиальная смесь. Растворяют 5,5 г хлорида магния  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$  и 10 г хлорида аммония  $NH_4Cl$  в 100 мл воды. Добавляют к раствору по каплям концентрированную  $HCl$  до слабокислой реакции по метиловому оранжевому.

#### Осаждение молибдатом аммония

Ход анализа. К 50 мг  $PO_4^{3-}$  в 50 мл слабоазотнокислого раствора в объемном стакане, добавляют 30 мл 30 %-ного раствора нитрата аммония  $NH_4NO_3$  и 10—15 мл 25 %-ной  $HNO_3$  и нагревают до кипения. К горячему раствору добавляют при размешивании 3 %-ный раствор молибдата аммония. На 50 мг  $PO_4^{3-}$  расходуют 120—130 мл раствора. Через 15 мин осадок отфильтровывают на фильтр синяя лента, промывают декантацией, затем на фильтре промывной жидкостью (50 г  $NH_4NO_3$  и 40 мл 25 %-ной  $HNO_3$  в 1 л воды).

Для отделения от мешающих элементов осадок переосаждают. Для этого его растворяют на фильтре в 10 мл горячего 8 %-ного раствора аммиака, добавляют 20 мл 30 %-ного раствора  $NH_4NO_3$ , 30 мл воды и 100 мл 3 %-ного раствора молибдата аммония, нагревают до кипения и добавляют 20 мл 25 %-ного раствора  $HNO_3$ . Желтый осадок  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$  отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают промывной жидкостью (см. выше). Сушат осадок при  $160^\circ C$  и взвешивают. Осадок в конце прокаливания окрашивается в зеленый цвет, после этого к нему добавляют несколько кристалликов  $NH_4NO_3$  и  $(NH_4)_2CO_3$  и снова просушивают при  $160^\circ C$ . Взвешивают  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ . Фактор пересчета на  $PO_4^{3-}$  — 0,05061; на  $P_2O_5$  — 0,03784.

Этой методикой отделяют  $PO_4^{3-}$  от  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Мешают:  $HCl$ , хлориды, фториды и органические кислоты. При больших количествах  $PO_4^{3-}$  методику используют только для отделения от других элементов. После осаждения и отфильтровывания, как описано выше, осадок растворяют в аммиаке и осаждают  $PO_4^{3-}$  в растворе магнезиальной смеси. Взвешивают  $Mg_2P_2O_7$ .

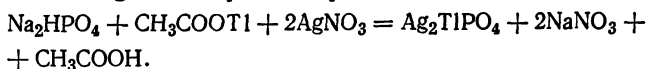
#### Реактив

Молибдат аммония, 3 %-ный раствор. Всыпают 30 г молибдата аммония малыми порциями в 700 мл кипящей воды, перемешивают до полного растворения и охлаждают. При появлении белой мути прибавляют концентрированный аммиак по каплям до растворения мути, но не более, чем до появления слабого запаха. Объем раствора

дсвоят до 1 л и после суточного стояния фильтруют через два фильтра белая лента. Хранят в склянке из темного стекла.

#### *Осаждение в виде фосфата таллий-серебра*

*Ход анализа.* К точно нейтральному раствору пробы добавляют 10 мл 4 %-ного раствора ацетата таллия (I) и по каплям при перемешивании 10 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . Если  $\text{AgNO}_3$  добавлять быстро, то выпадает осадок  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Комплекс  $\text{Ag}_2\text{TlPO}_4$  белого цвета. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 70 %-ным этанолом и затем эфиром, так как осадок фосфата заметно растворим в воде. Осадок сушат в вакуум-эксикаторе и взвешивают  $\text{Ag}_2\text{TlPO}_4$ . Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{Ag}_2\text{TlPO}_4$  на  $\text{PO}_4^{3-}$  — 0,1844.

Если исходный раствор кислый, то его нейтрализуют по каплям 2 н. раствором  $\text{KOH}$  по метиловому оранжевому до щелочной реакции, затем нейтрализуют 2 н. раствором  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции, которую нейтрализуют 2 н. раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Избыток аммиака удаляют кипячением.

## **Определение фосфора в феррованадии**

### *Выделение молибдатом аммония и осаждение магnezиальной смесью*

*Ход анализа.* Растворяют 0,5—1 г феррованадия в стакане на 300 мл в 20—30 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , добавляют 10 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и выпаривают досуха. Остаток смачивают 10 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и снова выпаривают досуха. Выпаривание с  $\text{HCl}$  повторяют еще дважды, затем сухой остаток оставляют на плите 25—30 мин при 120—130 °С.

Растворяют соли в 20 мл концентрированной  $\text{HCl}$  при нагревании, разбавляют равным объемом воды, отфильтровывают кремниевую и вольфрамовую кислоты через фильтр белая лента и промывают разбавленной  $\text{HCl}$  (5:95). Основной фильтрат сохраняют.

Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. После охлаждения к остатку добавляют 2—3 капли воды, 2—3 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 6 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток растворяют в воде и присоединяют к основному фильтрату.

Добавляют к фильтрату 15 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и выпаривают до 10—15 мл. Добавляют еще раз 20 мл  $\text{HNO}_3$  и выпаривают до 10—15 мл для удаления  $\text{HCl}$ . Добавляют еще 10 мл  $\text{HNO}_3$  и разбавляют до 100 мл водой. Добавляют к раствору 3—5 мл 4 %-ного раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  до появления малинового окрашивания для окисления  $\text{H}_3\text{PO}_3$  до  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Раствор кипятят до выделения бурого осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , который растворяют добавлением по каплям 15 %-ного раствора нитрита калия  $\text{KNO}_2$ . Раствор кипятят до удаления оксидов азота.

Нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком до начала выпадения осадков гидроксидов, которые растворяют несколькими каплями  $\text{HNO}_3$  (1:1) и дают избыток 2 мл на 100 мл раствора. Добавляют

25 мл раствора нитрата аммония (500 г/л), 25 мл раствора гидроксил-амина солянокислого (150 г/л) [для восстановления V (V)], 80 мл тонкой струйкой 5 %-ного раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют на ночь (или 12 ч).

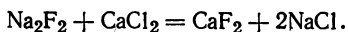
Осадок фосфоромолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_4$  отфильтровывают, через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой, промывают промывной жидкостью (50 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 40 мл 25 %-ной  $\text{HNO}_3$  в 1 л воды). Растворяют осадок горячим раствором аммиака (1:1), собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 3—4 раза аммиаком (1:20), а затем горячей водой. Раствор упаривают до ~100 мл, прибавляют 2—3 г лимонной кислоты и  $\text{HCl}$  (1:1) до слабокислой реакции, добавляют 50 мл раствора магниальной смеси и аммиак (1:1) до появления запаха. После 3—4 ч стояния осадок  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают 1 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Фильтр с осадком сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 1000—1050 °С до постоянной массы. Взвешивают пирофосфат магния. Фактор пересчета  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на фосфор — 0,2783.

## ФТОР

### Определение $\text{F}^-$ в растворе

*Осаждение в виде фторида кальция*

*Ход анализа.* Слабоуксуснокислый раствор пробы, содержащий 2 г ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , разбавляют водой до 200 мл и нагревают до начала кипения. Осаждают фторид добавлением по каплям горячего 5 %-ного раствора хлорида кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Чем медленнее вводят раствор осадителя, тем крупнее получают кристаллы осадка. Через 2 ч осадок отфильтровывают на фильтр синяя лента, промывают холодной водой до удаления  $\text{Cl}^-$ -иона. Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 600 °С до постоянной массы. Взвешивают  $\text{CaF}_2$ . Фактор пересчета на фтор — 0,4867. Уравнение реакции:



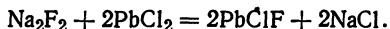
Если в осадке  $\text{CaF}_2$  имеется примесь  $\text{SiO}_2$ , то после озоления фильтр осадок выпаривают с несколькими каплями концентрированной  $\text{HF}$ . Остаток прокаливают и взвешивают  $\text{CaF}_2$ .

При анализе фтористоводородной кислоты или кислых фторидов раствор нейтрализуют 20 %-ным раствором карбоната натрия по каплям. После нагревания добавляют раствор  $\text{CaCl}_2$ , при этом выпадает осадок  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают, как описано выше. Осадок в тигле после охлаждения смачивают уксусной кислотой и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток ацетата кальция растворяют в воде в стакане, затем  $\text{CaF}_2$  отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат, озоляют и прокаливают, как описано выше. При таком осаждении получают легко фильтруемый осадок  $\text{CaF}_2$ .

*Осаждение в виде фтор-хлорида свинца*

*Ход анализа.* В нейтральном растворе, содержащем ~200 мг фторида, устанавливают pH 4,1—4,8 по метиловому красному по желто-красной окраске (область перехода окраски). Добавляют на холоду 300 мл на-

сыщенного раствора хлорида свинца  $PbCl_2$ . Через 12 ч фильтруют на стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают насыщенным раствором  $PbClF$  и немного водой. Осадок сушат при 130—140 °С. Взвешивают  $PbClF$ . Уравнение реакции:

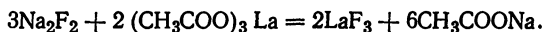


Фактор пересчета  $PbClF$  на фтор — 0,07261.

Осадок после прокаливания можно растворить в 2 н.  $HNO_3$  и определить хлорид argentометрически. Уксусная и винная кислоты мешают осаждению вследствие буферного влияния, магний также мешает. Обращают особое внимание на точное установление рН.

*Осаждение в виде фторида лантана*

*Ход анализа.* К раствору 10—100 мг фторида в 100 мл добавляют ледяную уксусную кислоту до концентрации 1 н. и 1—3 г ацетата аммония  $CH_3COONH_4$ . На холоду добавляют 1 н. раствор ацетата лантана  $(CH_3COO)_3La$  в избытке. Кипятят 30 мин и после охлаждения фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывают осадок теплой водой, содержащей немного  $CH_3COOH$ . Сушат при 110 °С до постоянной массы. Взвешивают фторид лантана  $LaF_3$ . Уравнение реакции:



Осадок  $LaF_3$  адсорбирует ацетат лантана, поэтому методику чаще применяют для выделения малых количеств фторида из смесей.

*Осаждение хлоридом трифенилолова*

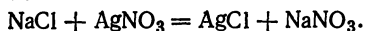
*Ход анализа.* К раствору с рН 4—8, содержащему 2—10 мг фторида, добавляют 2 мл 2 %-ного раствора хлорида трифенилолова  $C_{18}H_{15}ClSn$  в хлороформе и хорошо перемешивают. Через 30 мин осадок фторида трифенилолова  $C_{18}H_{15}FSn$  отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают два раза по 15 мл насыщенного водного раствора осаждающего реактива и 5 мл 0,1 %-ного раствора реагента в хлороформе. Осадок  $C_{18}H_{15}FSn$  сушат при 110 °С до постоянной массы. Фактор пересчета на фтор — 0,04787. Определению не мешают:  $PO_4^{3-}$ ,  $VO_3^-$ ,  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ .

## ХЛОР

### Определение $Cl^-$ в растворе

*Осаждение нитратом серебра*

*Ход анализа.* К раствору пробы объемом ~150 мл, добавляют 1—2 мл концентрированной  $HNO_3$  и по каплям 0,1 н. раствор нитрата серебра  $AgNO_3$ . Небольшой избыток  $AgNO_3$  определяют по коагуляции образующегося осадка  $AgCl$ . При размешивании нагревают до кипения и оставляют на 2—3 ч в затенении. Раствор декантируют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 0,5 %-ным раствором  $HNO_3$ , промывают осадок на фильтре тем же раствором  $HNO_3$ , затем водой и этанолом. Сушат при 120—130 °С. Взвешивают хлорид серебра  $AgCl$ . Уравнение реакции:



Фактор пересчета на хлор — 0,2474.

Можно проводить определение в свободной  $HCl$ , но непременно на холоду. Тяжелые металлы мешают осаждению, так как вследствие от-

носителем низкой кислотности осадок  $\text{AgCl}$  загрязняется основными солями металлов. Эти металлы предварительно отделяют из раствора подходящим осадителем ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ). Избыток осадителя должен быть затем удален из раствора. Восстанавливающие ионы ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ) должны отсутствовать. Мешает также  $\text{Hg}^{2+}$ , так как образует малодиссоциирующее соединение  $\text{HgCl}_2$ . Соосаждаются ионы металлов:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}$  (IV),  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$ .

## Определение хлората $\text{ClO}_3^-$ в растворе

### Осаждение нитроном

**Ход анализа.** Растворяют  $\sim 100$  мг хлорат-иона  $\text{ClO}_3^-$  в 60 мл воды. К нейтральному раствору добавляют 1 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают до кипения. Для осаждения хлората добавляют к горячему раствору 10 мл ацетатного раствора нитрона на каждые 100 мг  $\text{ClO}_3^-$ . Осаждающий реактив готовят растворением 10 г нитрона в 5 мл ледяной уксусной кислоты и 85 мл воды. После охлаждения дают смеси постоять 2—3 ч в воде со льдом и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывают осадок холодным насыщенным раствором нитрон-хлората, а затем 6 порциями по 2 мл ледяной воды. Сушат при  $105^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу до постоянной массы. Нельзя допускать перегрева осадка во избежание взрыва. Взвешивают нитрон-хлорат  $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4) \cdot \text{HClO}_3$ . Фактор пересчета на  $\text{ClO}_3^-$  — 0,2103; на  $\text{HClO}_3$  — 0,2128.

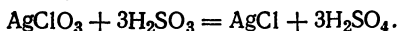
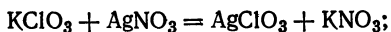
### Осаждение $\alpha$ -динафто-диметиламином

**Ход анализа.** К раствору пробы добавляют 10 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают до кипения и добавляют 10 мл раствора осаждающего реагента (10 г  $\alpha$ -динафто-диметиламина растворяют в 50 мл ледяной уксусной кислоты и добавляют 50 мл воды). После охлаждения дают постоять 3 ч и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывают холодной водой. Сушат 1 ч при  $110^\circ\text{C}$ . Взвешивают  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HClO}_3$ . Фактор пересчета на  $\text{ClO}_3^-$  — 0,2185; на  $\text{HClO}_3$  — 0,2212.

### Осаждение нитратом серебра

**Ход анализа.** Хлорат-ион восстанавливают до хлорид-иона применением  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (солей  $\text{Fe}^{2+}$  или порошка цинка). К раствору пробы хлората добавляют 0,1 н. раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . Если при этом выпал белый осадок, то это значит, что в хлорате имеется примесь хлорида. Осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровывают и определяют содержание  $\text{Cl}^-$ , как описано выше.

К фильтрату добавляют 1 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:1), затем 6 %-ный раствор сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и нагревают на водяной бане 30 мин. Осадок  $\text{AgCl}$  через 2—3 ч отфильтровывают на стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают водой с каплями  $\text{HNO}_3$  до полного удаления побочных продуктов окисления ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ). Осадок сушат при  $120$ — $130^\circ\text{C}$  и взвешивают  $\text{AgCl}$ . Уравнение реакции:

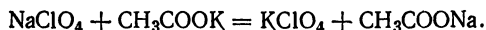


Фактор пересчета  $\text{AgCl}$  на  $\text{ClO}_3^-$  — 0,5822.

## Определение перхлората $\text{ClO}_4^-$ в растворе

### Выделение в виде перхлората калия $\text{KClO}_4$

*Ход анализа.* Раствор пробы выпаривают до малого объема и добавляют к горячему раствору ( $80-90^\circ\text{C}$ ) насыщенный на холоду раствор ацетата калия  $\text{CH}_3\text{COOK}$  в незначительном избытке. Дают остыть и затем постоять 1 ч в холодном месте. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают водой, содержащей  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , затем 100 %-ным этанолом и сушат осадок при  $110^\circ\text{C}$ . Взвешивают перхлорат калия  $\text{KClO}_4$ . Уравнение реакции:



Фактор пересчета  $\text{KClO}_4$  на  $\text{ClO}_4^-$  — 0,7178.

### Осаждение нитроном

*Ход анализа.* К раствору 100 мг  $\text{ClO}_4^-$  в 60 мл воды добавляют 1 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают до кипения. К горячему раствору добавляют 10 %-ный раствор ацетата нитрона по 10 мл на 100 мг перхлората. Осаждающий реагент готовят растворением 10 г нитрона в 5 мл ледяной уксусной кислоты и 85 мл воды. После осаждения смеси дают стоять 2—3 ч в воде со льдом. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают сначала холодным насыщенным раствором нитрон-перхлората, а затем 6 раз по 2 мл ледяной воды. Сушат при  $105^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу, не превышая температуру. Во избежание взрыва на плитке не сушат. Взвешивают нитрон-перхлорат  $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4)\text{HClO}_4$ . Фактор пересчета на  $\text{ClO}_4^-$  — 0,2409; на  $\text{HClO}_4$  — 0,2434.

### Осаждение $\alpha$ -динафто-диметиламином

*Ход анализа.* К нейтральному раствору пробы  $\text{ClO}_4^-$  добавляют 10 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают до кипения и добавляют 10 мл раствора реактива (10 г  $\alpha$ -динафто-диметиламина растворяют в 50 мл нагретой ледяной уксусной кислоты и добавляют 50 мл воды). После охлаждения дают 3 ч постоять и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывают холодной водой. Сушат 1 ч при  $110^\circ\text{C}$ . Взвешивают  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HClO}_4$ . Фактор пересчета на  $\text{ClO}_4^-$  — 0,2501.

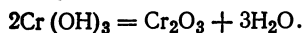
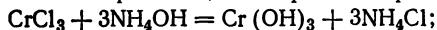
## ХРОМ

### Определение хрома $\text{Cr}^{3+}$ или хромата $\text{CrO}_4^{2-}$ в растворе

#### Осаждение аммиаком

*Ход анализа.* Раствор пробы, содержащий 50—100 мг  $\text{Cr}^{3+}$ , нагревают до кипения и добавляют при непрерывном перемешивании по каплям концентрированный аммиак до полного осаждения  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  с небольшим избытком (до слабого запаха). Оставляют на водяной бане до коагуляции осадка и образования над осадком бесцветного и прозрачного раствора. Раствор декантируют, осадок промывают декантацией горя-

чей водой, фильтруя через фильтр красная лента, промывают на фильтре горячей водой. Осадок сушат в платиновом или фарфоровом тигле и прокаливают при 1000 °С. Взвешивают триоксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фактор пересчета на хром — 0,6843. Уравнения реакций:



Осадок гидроксида Cr(OH)<sub>3</sub> адсорбирует щелочные металлы. В их присутствии осадок переосаждают. Для этого осадок растворяют в горячей HCl (1:1) и снова проводят осаждение аммиаком. Этой методикой отделяют Cr<sup>3+</sup> от двухвалентных металлов. Осаждение Cr(OH)<sub>3</sub> проводят также уротропином.

#### *Осаждение Cr<sup>3+</sup> из хроматов*

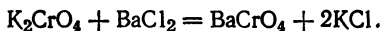
*Ход анализа.* Хромат CrO<sub>4</sub> (или дихромат Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) восстанавливают до Cr<sup>3+</sup> этанолом. К раствору пробы объемом ~20 мл добавляют 5 мл разбавленной HCl (1:1) и этанола. Нагревают на водяной бане до тех пор, пока раствор станет чисто зеленым: этот процесс восстановления длится ~10 мин. Раствор разбавляют водой и проводят осаждение, как описано выше. Уравнение реакции:



Фактор пересчета Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на хром — 0,6843; на CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 1,5262; на Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> — 1,4211.

#### *Осаждение в виде хромата бария*

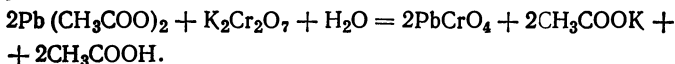
*Ход анализа.* К нейтральному раствору хромата добавляют 1 мл 1 н. раствора уксусной кислоты и 0,5 г ацетата натрия CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O. Нагревают до кипения и добавляют 0,2 н. раствор хлорида бария BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в незначительном избытке. Оставляют смесь на водяной бане 1 ч и дают постепенно остыть. Осадок BaCrO<sub>4</sub> отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель и промывают холодной водой. Осадок сушат при 100 °С и снова промывают этанолом, далее сушат при 130—150 °С. Взвешивают хромат бария BaCrO<sub>4</sub>. Фактор пересчета на хром — 0,2053; на хромат CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 0,4579; на триоксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,2352. Уравнение реакции:



Осаждение проводят только из нейтрального или очень слабоуксуснокислого раствора. Мешают сульфат-ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

#### *Осаждение в виде хромата свинца*

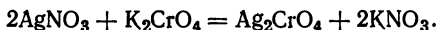
Проводят как осаждение свинца Pb<sup>2+</sup> хроматом в обратном порядке. Взвешивают PbCrO<sub>4</sub>. Фактор пересчета на хром — 0,1609; на хромат CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 0,3589. Уравнение реакции:



#### *Осаждение в виде хромата серебра*

*Ход анализа.* Нейтральный раствор пробы ~150 мг CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в 100 мл нагревают до кипения и добавляют 0,1 н. раствор нитрата серебра AgNO<sub>3</sub>

в незначительном избытке. Через 12 ч фильтруют на стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают насыщенным раствором хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Осадок сушат при  $130^\circ\text{C}$  в течение 2—3 ч. Взвешивают хромат серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Уравнение реакции:

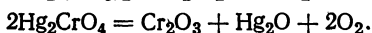
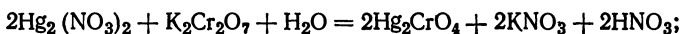


Фактор пересчета на хром — 0,1568; на  $\text{CrO}_4^{2-}$  — 0,3497.

Мешают: хлорид и сульфат.

#### *Осаждение в виде хромата ртути*

*Ход анализа.* К нейтральному или слабоазотнокислотному раствору пробы добавляют 0,2 н. раствор нитрата ртути (I) в незначительном избытке и нагревают до кипения. Огненно-красный осадок хромата ртути  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 0,01 н. раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при  $800\text{—}900^\circ\text{C}$  до триоксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Уравнения реакций:



Фактор пересчета  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на хром — 0,6843; на хромат  $\text{CrO}_4^{2-}$  — 1,5262.

## **ЦЕЗИИ**

### **Определение $\text{Cs}^+$ в растворе**

#### *Осаждение дипикриламином*

*Ход анализа.* Раствор, содержащий 10—120 мг  $\text{Cs}^+$  в 20 мл, нагревают до  $60\text{—}70^\circ\text{C}$  и добавляют к нему при перемешивании двойной избыток 3 %-ного раствора дипикриламната лития. Охлаждают смесь до  $1\text{—}0^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре 3—5 ч. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают охлажденным эфиром три раза порциями по 3 мл. Сушат при  $85\text{—}90^\circ\text{C}$ . Охлаждают в эксикаторе с силикагелем. Взвешивают дипикриламнат цезия  $\text{CsC}_{12}\text{H}_4\text{N}_7\text{O}_{12}$ . Фактор пересчета на цезий — 0,2327.

Мешают:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Hg}$  (I и II),  $\text{NH}_4^+$ .

## **ЦЕРИИ**

### **Определение $\text{Ce}^{4+}$ в растворе**

#### *Осаждение аммиаком*

*Ход анализа.* Раствор пробы церия  $\text{Ce}^{4+}$  нейтрализуют аммиаком (1:1) до pH 4 по метиловому оранжевому. Раствор нагревают до кипения и добавляют сухой персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в избытке. Выпадает желтый осадок гидроксида церия  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ . Осадок отфильтровывают на фильтр красная лента и промывают слабоаммиачной водой. В платиновом или фарфоровом тигле осадок с фильтром сушат, озоляют, засыпают слоем щавелевой кислоты и осторожно прокаливают при  $900\text{—}1000^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Взвешивают диоксид церия  $\text{CeO}_2$ . Фактор пересчета на церий — 0,8141.



### Осаждение о-оксихинолином

*Ход анализа.* К раствору пробы, содержащему 10—50 мг  $Ce^{4+}$  в 100 мл, добавляют 1 г гидроксилamina солянокислого  $NH_2OH \cdot HCl$  и нагревают смесь до полного обесцвечивания раствора. Добавляют 10 мл 20 %-ного раствора тартрата натрия  $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$  и 20 мл 2 н. раствора  $NH_4OH$ . Добавляют к нагретой до 60 °С смеси 2 %-ный этанольный раствор о-оксихинолина до желто-оранжевого окрашивания отстоявшегося над осадком раствора. Нагревают до кипения и оставляют на 30 мин при слабом нагревании. После оседания осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают теплой водой с несколькими каплями аммиака до обесцвечивания промывных вод. Осадок оксината церия  $Ce(C_9H_6ON)_3$  сушат при 110 °С и взвешивают. Фактор пересчета на церий — 0,2447.

Осадок оксината церия можно отфильтровать через фильтр красная лента. Промытый осадок сушат в платиновом или фарфоровом тигле, озолотят засыпают слоем щавелевой кислоты и прокалывают при 900—1000 °С до диоксида церия  $CeO_2$ . Фактор пересчета на церий — 0,8141.

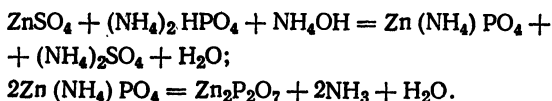
## ЦИНК

### Определение $Zn^{2+}$ в растворе

#### Осаждение гидрофосфатом аммония

*Ход анализа.* Кислый раствор пробы со 100 мг  $Zn^{2+}$  нейтрализуют аммиаком (1:1) по лакмусу. Из посторонних ионов в растворе могут быть только щелочные металлы. Добавляют к раствору 5 г хлорида аммония  $NH_4Cl$ , 5 мл 2 н. раствора ацетата натрия  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  для повышения буферности раствора, разбавляют до 150 мл и нагревают до кипения. Раствор должен быть нейтральным по метиловому красному (переходная красно-желтая окраска). Для осаждения цинка добавляют по каплям раствор 2—3 г гидрофосфата аммония  $(NH_4)_2HPO_4$ , растворенные в 20 мл воды и нейтрализованные аммиаком по фенолфталеину. Оставляют на 2 ч на водяной бане, при этом осадок должен стать кристаллическим. Если этого не произошло, добавляют еще немного хлорида аммония. Дают остыть и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 1 %-ным раствором гидрофосфата аммония, затем промывают водой и этанолом. Осадок сушат при 105 °С и взвешивают фосфат цинк-аммония  $Zn(NH_4)PO_4$ . Избыток аммиака ведет к образованию аммиачного комплекса и увеличению растворимости осадка. Полное осаждение происходит при pH 6,6.

Осадок  $Zn(NH_4)PO_4$  можно отфильтровать через фильтр белая лента, промыть, как описано выше, затем в фарфоровом или платиновом тигле просушить, озолить и прокалить при 900 °С до пирофосфата цинка  $Zn_2P_2O_7$ . Осадок должен быть чисто белым, без серого оттенка. Прокаливание ведут без влияния восстанавливающих газов. Уравнения реакций:

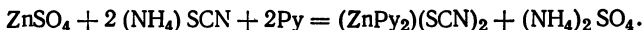


Фактор пересчета фосфата цинк-аммония  $Zn(NH_4)PO_4$  на цинк — 0,3665; пирофосфата цинка на цинк — 0,4291.

Методика дает очень точные результаты при соблюдении условий осаждения.

### Осаждение пиридин-роданидом

*Ход анализа.* К 50 мл нейтрального раствора 100 мг цинка добавляют 0,5—1,0 г роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и 1 мл пиридина при хорошем перемешивании и охлаждении в ледяной воде. Холодный раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывают жидкостями в следующем порядке: сначала 3 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и 5 мл пиридина в 1 л воды; затем 3—5 раз раствором 13 мл этанола, 85,5 мл воды, 1,5 мл пиридина и 0,1 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ; после этого 10 мл этанола с 1 мл пиридина и под конец 15 мл эфира с 2 каплями пиридина. Осадок цинк-пиридин роданида  $(\text{ZnPy}_2)(\text{SCN})_2$  сушат в вакуум-эксикаторе 10—15 мин и взвешивают. Уравнение реакции:



Фактор пересчета цинк-пиридин роданида  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$  на цинк — 0,1925.

### Осаждение о-оксихинолином

*Ход анализа.* В зависимости от необходимости отделения  $\text{Zn}^{2+}$  от мешающих элементов осаждение проводят в различных условиях.

1. В уксуснокислой среде. К слабокислому или нейтральному раствору пробы добавляют 3—5 г ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и несколько капель ледяной уксусной кислоты до концентрации ее 2—3 %. Для осаждения  $\text{Zn}^{2+}$  добавляют 2 %-ный этанольный раствор о-оксихинолина до появления желтого окрашивания раствора над осадком. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают осадок горячей водой до исчезновения желтого окрашивания промывных вод. Сушат при 130 °С до оксината цинка  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ .

Осадок можно отфильтровать через фильтр красная лента, промыть, как описано выше, затем озолить и прокалить при 950—1000 °С до оксида цинка  $\text{ZnO}$ . Фактор пересчета оксината цинка на цинк — 0,1848; оксида цинка на цинк — 0,8034.

Не мешают щелочные металлы.

2. В натриево-щелочной тартратной среде. На 100 мл раствора пробы добавляют 2—5 г винной кислоты и нейтрализуют 2 н. раствором  $\text{NaOH}$  по фенолфталеину, затем добавляют еще 10—15 мл 2 н.  $\text{NaOH}$ . Осаждают цинк добавлением на холоду 3 %-ного этанольного раствора о-оксихинолина. Нагревают до 60 °С до коагуляции осадка и дают остыть. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают 1 %-ным раствором тартрата натрия. Далее ведут определение как описано выше (см. п. 1).

Этой методикой отделяют  $\text{Zn}^{2+}$  от  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}$  (III),  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{V}^{3+}$ . Мешают:  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ .

### Осаждение антралиловой кислотой

*Ход анализа.* Нейтральный раствор 100 мг  $\text{Zn}^{2+}$  в 150 мл нагревают до кипения и добавляют 20 мл 3 %-ного раствора антралиловой кислоты. Дают 15 мин постоять и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают разбавленным раствором осадителя (1 : 20), затем этанолом. Сушат при 105—110 °С. Взвешивают антралилат цинка  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2)_2$ . Фактор пересчета на цинк — 0,1936.

Если исходный раствор кислый, то его выпаривают почти досуха, растворяют остаток в воде и нейтрализуют 5 %-ным раствором карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по метиловому оранжевому. Мешают:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , соли аммония и ацетат.

## Осаждение хинальдиновой кислотой

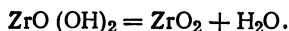
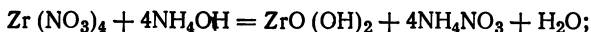
*Ход анализа.* К раствору 100 мг цинка в 150 мл добавляют 5 мл разбавленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:1) и нагревают до кипения. Добавляют по каплям при перемешивании 3,3 %-ного раствора хинальдиновой кислоты до полного осаждения цинка. Осадок хинальдата цинка  $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой, сушат при  $125^\circ\text{C}$  и взвешивают. Фактор пересчета хинальдата цинка на цинк — 0,1528.

## ЦИРКОНИЙ

### Определение $\text{Zr}^{4+}$ в растворе

#### Осаждение аммиаком

*Ход анализа.* Минеральноокислый раствор пробы циркония  $\text{Zr}^{4+}$  нагревают до кипения и нейтрализуют по каплям концентрированным аммиаком до pH 6—7 по феноловому красному (2—3 капли 0,1 %-ного раствора в этаноле 20:80). Выпадает осадок дигидроксид-оксид циркония  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ . Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают горячей водой, в платиновом тигле сушат, озоляют и прокалывают при  $1200^\circ\text{C}$ . Взвешивают диоксид циркония  $\text{ZrO}_2$ . Уравнение реакции:



Фактор пересчета диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$  на цирконий — 0,7403.

#### Выделение осадка $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ гидролизом

*Ход анализа.* Разбавленный серноокислый раствор  $\text{Zr}^{4+}$  кипятят до полного выделения осадка  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ . Осадок отфильтровывают и ведут определение, как описано выше.

#### Осаждение о-оксихинолином

*Ход анализа.* Азотнокислый раствор ~15 мг  $\text{Zr}^{4+}$  выпаривают на водяной бане до малого объема. Добавляют 5—10 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 150 мл воды, нагревают до  $60^\circ\text{C}$  и добавляют 5—10 мл 3 %-ного этанольного раствора о-оксихинолина и 70 мл 2 н. раствора ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Нагревают смесь до кипения и выдерживают при нагревании до коагуляции светло-желтого осадка. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают сначала горячей водой с ацетатом аммония, затем чистой холодной водой. Осадок сушат при  $130$ — $140^\circ\text{C}$  и взвешивают оксинат циркония  $\text{Zr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$ . Фактор пересчета на цирконий — 0,1367.

Осадок можно отфильтровать через фильтр белая лента, промыть, в фарфоровом или платиновом тигле сушить, озолить и прокалить при  $1200^\circ\text{C}$  до диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$ . Фактор пересчета на цирконий — 0,7403.

Осадок оксината циркония можно растворить в 2 н.  $\text{HCl}$  и определить  $\text{Zr}^{4+}$  броматометрически. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия  $\text{KBrO}_3$  соответствует 0,5701 мг циркония.

### *Осаждение купферонам*

*Ход анализа.* К 400 мл раствора пробы, содержащего 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на холоду добавляют 6 %-ный раствор купферона для осаждения циркония. Купферон добавляют до появления в месте падения капли быстро исчезающего осадка избытка осадителя. Через 5 мин отстаивания осадок  $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_4$  отфильтровывают на фильтр красная лента, промывают 5—6 раз 2 н. раствором  $\text{HCl}$  или 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с 0,2 % купферона. В платиновом тигле осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают при 1200 °С до диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$ . Фактор пересчета на цирконий — 0,7403.

Этой методикой отделяют цирконий от  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{VO}_3^{3-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Не мешают: ЭДТА, винная кислота, щавелевая и лимонная кислоты. Мешают:  $\text{Ti}^{4+}$ , V (IV и V), Mo (VI), W (VI), U (IV), Ta (V), Nb (V), Sn (IV),  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$ .