

Глава 5. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЙ АЛЮМИНИЙ

Отделение Al^{3+} от Fe^{3+}

Ход анализа. 1. К раствору пробы добавляют 5—6 г тартрата натрия $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ и концентрированный аммиак до явного запаха, нагревают до кипения и добавляют достаточное количество цианида калия KCN для комплексования железа и удержания его в растворе. Комплекс $[Fe(CN)_6]^{3-}$ восстанавливают до $[Fe(CN)_6]^{4-}$ добавлением 10—15 мл 10 %-ного раствора гидросиламина солянокислого $NH_2OH \cdot HCl$. В этом растворе проводят осаждение Al^{3+} о-оксихинолином в ацетатной среде.

Фильтрат после отделения оксината алюминия выпаривают с H_2SO_4 до выделения обильных паров H_2SO_4 для разрушения органических реактивов и комплекса железа. Остаток после охлаждения растворяют в воде и проводят осаждение Fe^{3+} аммиаком.

2. В аликвотной части раствора пробы, содержащей Al^{3+} и Fe^{3+} , осаждают гидроксиды обоих металлов действием аммиака. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают, сушат и прокаливают до получения суммы оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3).

В другой аликвотной части раствора восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} с применением $SnCl_2$, Zn или SO_2 и титруют Fe^{2+} дихроматом или перманганатом.

3. К раствору пробы смеси Al^{3+} и Fe^{3+} добавляют 1,5 г малоновокислого натрия и ледяной уксусной кислоты до ее концентрации 10 %. Осаждают Fe^{3+} о-оксихинолином в ацетатной среде и определяют железо.

В фильтрате осаждают Al^{3+} о-оксихинолином в слабоаммиачной среде и определяют алюминий.

Отделение Al^{3+} от Be^{2+}

Ход анализа. Слабокислый раствор пробы ~200 мл нагревают до $70^\circ C$ и проводят осаждение Al^{3+} добавлением при перемешивании избытка смеси 20 %-ного раствора ацетата аммония и 2 %-ного этанольного раствора *o*-оксихинолина (1:1). Раствор с осадком выдерживают при $70^\circ C$ до коагуляции осадка оксината алюминия. Затем фильтруют и определяют Al^{3+} .

В фильтрате осаждают Be^{2+} аммиаком. Осадок $Be(OH)_2$ отфильтровывают и промывают водой, содержащей ацетат аммония. Осадок прокаливают до BeO . Если осадок не совсем чисто белый, то его смачивают каплями концентрированной HNO_3 , выпаривают и снова прокаливают. Фактор пересчета BeO на бериллий — 0,3605.

Отделение Al^{3+} от Ti^{4+}

Ход анализа. К сернокислому раствору пробы добавляют 2—3 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 10 мл 2 н. раствора CH_3COOH . Нагревают смесь до кипения и выдерживают при кипении до полного выделения осадка $TiO(OH)_2$. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают 0,1 н. раствором CH_3COOH . Осадок сушат, озолотят фильтр, засыпают 2 г щавелевой кислоты и осторожно выпаривают с каплями H_2SO_4 . После охлаждения растворяют в 200 мл воды и повторяют осаждение, как описано вначале. Осадок прокаливают при $1000^\circ C$ до TiO_2 .

В фильтрате осаждают Al^{3+} аммиаком. Прокаливают до Al_2O_3 .

Отделение Al^{3+} от Zn^{2+}

Ход анализа. Осаждают цинк электролизом в щелочной среде, затем Al^{3+} осаждают аммиаком. К раствору пробы добавляют 3—5 г сухого гидроксида натрия $NaOH$, размешивают до растворения и проводят электролиз при $20^\circ C$ при 1,0—0,5 А и 3,0—4,4 В до полного выделения цинка на платиновый электрод, покрытый медью. На осаждение 500 мг цинка требуется ~3 ч.

Раствор после электролиза нейтрализуют HCl (1:1) до кислой реакции и проводят осаждение Al^{3+} аммиаком.

Отделение Al^{3+} от Mg^{2+}

Ход анализа. Для отделения малых количеств, например 50 мг Al^{3+} от 200 мг Mg^{2+} , к кислому раствору добавляют 2 н. раствор $NaOH$ до начала образования мути гидроксидов, которую растворяют добавлением по каплям CH_3COOH (1:1). В этом растворе осаждают Al^{3+} *o*-оксихинолином на холоду.

Фильтрат делают аммиачным и определяют Mg^{2+} осаждением *o*-оксихинолином.

Если в растворе имеется много Al^{3+} и мало Mg^{2+} , к нему добавляют 3—5 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и нейтрализуют 2 н. раствором $NaOH$ по фенолфталеину. Добавляют еще 15 мл 2 н. $NaOH$ и осаждают Mg^{2+} оксихинолином.

Фильтрат нейтрализуют винной кислотой, добавляют аммиак и осаждают Al^{3+} *о*-оксихинолином.

БЕРИЛЛИЙ

Отделение Be^{2+} от Fe^{3+} .

Ход анализа. К нейтральному или слабокислому раствору смеси добавляют 2 г винной кислоты и разбавляют раствор до 200—300 мл. Нагревают до 70 °С и осаждают Fe^{3+} *о*-оксихинолином. Для этого добавляют смесь 20 %-ного раствора ацетата аммония и 2 %-ного этанольного раствора оксихинолина (1 : 1) до полного осаждения Fe^{3+} . Нагревают смесь при 70 °С до коагуляции осадка. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой, затем холодной водой до обесцвечивания фильтрата. Сушат осадок оксината железа $Fe(C_9H_6ON)_3$ при 130 °С и взвешивают. Фактор пересчета на железо — 0,1144.

В фильтрате осаждают Be^{2+} аммиаком. Раствор нагревают до кипения и добавляют аммиак (1 : 1) до запаха. Осадок $Be(OH)_2$ после коагуляции отфильтровывают через фильтр красная лента, хорошо промывают горячей водой. Осадок в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают 30 мин на газовой горелке при красном калении до оксида бериллия BeO . Фактор пересчета на бериллий — 0,3605. Осадок BeO гигроскопичен.

Отделение Be^{2+} от Al^{3+}

Ход анализа — см. отделение Al^{3+} от Be^{2+} .

БРОМ

Отделение Br^- от Cl^-

Ход анализа. К аликвотной части азотнокислого раствора смеси на холоду добавляют 0,1 н. раствор нитрата серебра $AgNO_3$ для осаждения $AgBr$ и $AgCl$. Недолго кипятят и после охлаждения фильтруют. Промытый осадок сушат при 150 °С и взвешивают сумму галогенидов ($AgCl + AgBr$) — p , г.

В другой аликвотной части раствора пробы проводят такое же осаждение. Промытый осадок переводят с водой в фарфоровую чашку, вводят 1 г электролитического кадмия, добавляют 2 н. раствор H_2SO_4 до слабнокислой реакции и нагревают на водяной бане. Через 30 мин галогениды серебра будут полностью восстановлены до металлического серебра. Его отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой, затем на фильтре растворяют в каплях концентрированной HNO_3 , разбавляют водой и осаждают Ag^+ 0,1 н. раствором $NaCl$. Осадок $AgCl$ отфильтровывают, промывают, сушат и взвешивают (q , г).

Результат вычисляют по формулам:

$$AgCl + AgBr = X + Y = p;$$

$$X + 0,7633Y = q;$$

$$0,2368Y = p - q;$$

$$\text{AgCl} = X = p - Y;$$

$$\text{AgBr} = Y = 4,224 (p - q).$$

Затем вычисляют процентное содержание бромида и хлорида.

Отделение Br^- от Cl^- или I^-

Ход анализа. Осаждают в аликвотной части раствора сумму галогенидов 0,1 н. раствором AgNO_3 , как описано для Cl^- , определяют сумму галогенидов p .

Смесь галогенидов выпаривают с 3—4-кратным количеством бромида аммония NH_4Br (для определения брома Br^-) и прокалывают при 500°C в муфельной печи до постоянной массы для перевода галогенидов в бромид q (г).

Для определения иодида смесь галогенидов серебра выпаривают с 3—4-кратным количеством иодида аммония NH_4I и тоже прокалывают при 500°C до постоянной массы q (г).

Вычисления ведут по следующим формулам.

Cl^-/Br^- после переведения в AgBr :

$$\text{AgCl} = 3,224 (q - p) = X_1$$

$$\text{AgBr} = p - X_1;$$

Cl^-/I^- после переведения в AgI :

$$\text{AgCl} = 1,567 (q - p) = X_2,$$

$$\text{AgI} = p - X_2;$$

Br^-/I^- после переведения в AgI :

$$\text{AgBr} = 3,996 (q - p) = X_3;$$

$$\text{AgI} = p - X_3.$$

ВАНАДИЙ

Отделение VO_3^- от MoO_4^{2-} и AsO_3^{3-}

Ход анализа. Осаждение из 0,2 н. сернокислого раствора смеси молибдата и арсенита проводят сероводородом. Для этого насыщают раствор H_2S в колбе с клапаном Бунзена, затем нагревают. Осадок сульфидов отфильтровывают и промывают водой, содержащей H_2S . В фильтрате повторяют осаждение для полноты выделения молибдена и мышьяка. Промытый осадок сульфидов растворяют в HCl (1 : 1) и проводят разделение молибдена и мышьяка.

Фильтрат кипятят до удаления H_2S , добавляют к нему персульфат аммония или калия, снова кипятят и осаждают VO_3^- о-оксихинолином.

Отделение VO_3^- от PO_4^{3-}

Ход анализа. В растворе смеси осаждают VO_3^- о-оксихинолином и определяют ванадий.

После разрушения оксихинолина в фильтрате осаждают фосфат PO_4^{3-} магниальной смесью.

Отделение ванадия от хрома и марганца

Ход анализа. Возможно определение в растворе стали, если раствор свободен от HCl . Добавляют к раствору пробы 20 мл 5 н. раствора H_2SO_4 , 3—5 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 , 2 г твердого персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и разбавляют раствор до ~120 мл. Кипятят смесь 5 мин. Добавляют 10 мл HCl (1:1) и кипятят до прекращения выделения хлора. Раствор над осадком должен быть прозрачным. После остывания добавляют 2—3 капли 1 %-ного этанольного раствора дифениламина, 5 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют 0,02 н. раствором FeSO_4 или соли Мора до перехода фиолетовой окраски в зеленую через серую. Титруют сумму $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и VO_3^- (первое титрование — a , мл).

К оттитрованному раствору добавляют 20 мл 0,3 н. раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 25 мл 0,3 н. раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 и через 1 мин 1 каплю 0,0025 М раствора иодата калия KIO_3 , еще через 1 мин титруют 0,02 н. раствором FeSO_4 ванадат VO_3^- . (второе титрование — b , мл).

К пробе добавляют 8 г сухого фторида натрия NaF и растворяют его взбалтыванием. Проводят окисление добавлением 20 мл 0,3 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, затем порциями добавляют 20 мл 0,03 н. раствора Na_3AsO_3 и перемешивают. Через 2—3 мин титруют 0,02 н. раствором FeSO_4 сумму VO_3^- и MnO_4^- . (третье титрование — c , мл). Вычисляют процентное содержание по формулам:

$$V = b \cdot 0,1020/m;$$

$$\text{Cr} = (a - b) \cdot 0,03467/m;$$

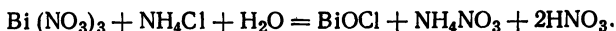
$$\text{Mn} = (c - b) \cdot 0,1099/m,$$

где m — навеска, г.

ВИСМУТ

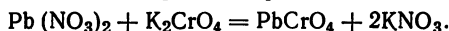
Отделение Bi^{3+} от Pb^{2+}

Ход анализа. Раствор пробы в 200 мл должен содержать 5 мл 2 н. HNO_3 и не более 100 мг Bi^{3+} . Отношение Bi к Pb (а также и Pb к Bi), не должно превышать 1:10. Для осаждения Bi^{3+} применяют NH_4Cl (0,26 г NH_4Cl растворяют в 100 мл воды). На 100 мг Bi^{3+} приливают 10 мл этого раствора, добавляя его по каплям к слабокипящему раствору пробы, стакан закрывают часовым стеклом и кипятят еще несколько минут. На следующий день отфильтровывают осадок хлор-оксида висмута BiOCl через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают холодной водой, сушат при 100 °С и взвешивают. Фактор пересчета BiOCl на висмут — 0,8024. Уравнение реакции:



Фильтрат выпаривают досуха и остаток растворяют в воде. Добавляют 2—3 г ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 5 мл CH_3COOH (1:1). Осаждают в нагретом до кипения растворе Pb^{2+} добавлением 0,1 н. раствора хромата калия K_2CrO_4 . После охлаждения фильтруют через

стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают холодной водой и сушат при 100 °С осадок хромата свинца $PbCrO_4$. Фактор пересчета на свинец — 0,6411. Уравнение реакции:



ВОЛЬФРАМ

Отделение WO_4^{2-} от AsO_3^{3-}

Ход анализа. Смесь соединений вольфрама и мышьяка сплавляют в серебряном тигле или чашке с 5—6 г NaOH, чтобы перевести их в Na_2WO_4 и Na_3AsO_4 . Плав растворяют в воде и добавлением NH_4NO_3 устанавливают pH 8,5. Осаждают AsO_4^{3-} магниезальной смесью.

Прокаливают и взвешивают пироарсенат магния $Mg_2As_2O_7$. Фактор пересчета на мышьяк — 0,4826, на арсенат — 0,8949.

В фильтрате выделяют WO_3 с азотной кислотой. Взвешивают WO_3 . Фактор пересчета на вольфрам — 0,7930; на вольфрамат WO_4^{2-} — 1,0689.

Отделение WO_4^{2-} от Sn (IV)

Ход анализа. К раствору пробы, содержащей 100 мг металлов, добавляют 5 г ацетата аммония, разбавляют до ~200 мл и нейтрализуют аммиаком (1:1) по метиловому оранжевому. Нагревают раствор до 80 °С и добавляют избыток ацетатного раствора о-оксихинолина для осаждения WO_4^{2-} . Применяют раствор 20 г о-оксихинолина в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Выдерживают 1—2 ч на водяной бане, фильтруют через фильтр красная лента и промывают. Промывная жидкость содержит по 5 г/л ацетата аммония, оксалата аммония и 10 мл раствора осадителя; эту смесь точно нейтрализуют аммиаком по лакмусу. Далее осадок промывают холодной водой, сушат, озоляют и прокаливают при 800 °С до триоксида вольфрама WO_3 . Можно осадок отфильтровать через стеклянный фильтрующий тигель № 3, после промывания осадок сушат при 120 °С до оксината вольфрамата $(C_9H_6ON)_2WO_2$. Фактор пересчета оксината на вольфрам — 0,3647; на вольфрамат WO_4^{2-} —

0,4916. Фактор пересчета триоксида вольфрама на вольфрам — 0,7930.

В фильтрате осаждают олово в виде метаоловянной кислоты.

ЖЕЛЕЗО

Отделение Fe^{3+} от Ti^{4+}

Ход анализа. К раствору пробы хлоридов Fe^{3+} и Ti^{4+} добавляют 3 мл концентрированной HCl, упаривают до 10 мл и растворяют в нем 2 г винной кислоты. Разбавляют до 100 мл и насыщают раствор сероводородом. Нейтрализуют концентрированным аммиаком по фенолфталеину и снова насыщают H_2S . Выпадает железо в виде FeS . Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают водой с H_2S . Сульфид растворяют в 2 н. HCl, отгоняют H_2S кипячением, окисляют Fe^{2+} добавлением 10 %-ной H_2O_2 , затем осаждают Fe^{3+} аммиаком. Взвешивают Fe_2O_3 . Фактор пересчета на железо — 0,6994.

Фильтрат после отделения сульфида железа выпаривают, затем добавляют концентрированные H_2SO_4 и H_2O_2 и выпаривают до паров H_2SO_4 для разрушения винной кислоты. После охлаждения разбавляют остаток до 200 мл водой, добавляют 4—6 г ацетата натрия и кипятят 1 мин. Выпадает осадок метатитановой кислоты H_2TiO_3 . Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают горячей водой. Сушат, озоляют и прокаливают при 1000°C до диоксида титана TiO_2 . Фактор пересчета на титан — 0,5995.

Отделение Fe^{3+} от Ti^{4+} и Al^{3+}

Ход анализа. К 200 мл раствора смеси добавляют 1 г винной кислоты и 1—2 мл H_2SO_4 (1:1), слабо нагревают и пропускают серодовород до насыщения. Нейтрализуют раствор аммиаком по фенолфталеину и снова насыщают H_2S под клапаном Бунзена. Осадок сульфида железа отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают водой с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и растворяют в 2 н. HCl . Раствор кипятят до удаления H_2S , окисляют Fe^{2+} кипячением с персульфатом аммония и осаждают Fe^{3+} аммиаком. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отфильтровывают, промывают, затем прокаливают при $800\text{—}900^\circ\text{C}$ до Fe_2O_3 . Вычисляют железо. Фильтрат после охлаждения нейтрализуют по каплям H_2SO_4 (1:1) по метиловому оранжевому. После достижения красного окрашивания добавляют еще 30 мл H_2SO_4 (1:1). Осаждают Ti^{4+} добавлением 6 %-ного раствора купферона. После короткого стояния осадок купфероната титана отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают водой с HCl . Осадок сушат, озоляют и прокаливают при $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ до диоксида титана TiO_2 .

К фильтрату добавляют аммиак (1:1) до запаха и нагревают до 70°C . Осаждают Al^{3+} 3 %-ным ацетатным раствором *o*-оксихинолина. Взвешивают оксидат алюминия $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$. Фактор пересчета на алюминий — 0,05872.

Отделение Fe^{3+} от Mn^{2+} , Al^{3+} и PO_4^{3-} .

Ход анализа. К 200 мл раствора пробы добавляют 10—12 мл 10 %-ного раствора NaOH , 1 мл 30 %-ной H_2O_2 и кипятят смесь 30 мин. Выпадает бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$, его промывают декантацией щелочной водой, отфильтровывают и еще промывают несколько раз.

Фильтрат выпаривают до 200 мл и нейтрализуют HCl (1:1) до слабощелочной реакции. Добавляют 0,2 н. раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и нагревают до полного осаждения $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат, озоляют и прокаливают при 800°C до $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Фактор пересчета на PO_4^{3-} — 0,3155.

Фильтрат после отделения фосфата PO_4^{3-} нейтрализуют HCl (1:1) и осаждают Al^{3+} аммиаком в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$. Определяют Al^{3+} .

Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$ с фильтра переводят в стакан, в котором находится точно отмеренное количество миллилитров 0,1 н. раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Добавляют к смеси 15 мл H_2SO_4 (1:4) и нагревают. Разбавляют раствор до 150 мл и титруют избыток $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 н. раствором KMnO_4 . 1 мл 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ соответствует 2,7470 мг марганца.

Раствор после титрования содержит Mn^{2+} и Fe^{3+} . К нему добавляют 15—20 мл H_2SO_4 (1:4) и пропускают раствор через редуктор,

заправленный электролитическим кадмием. При этом Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} . Редуктор промывают 100 мл H_2SO_4 (1 : 20) и титруют Fe^{2+} 0,1 н. раствором KMnO_4 . 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 5,585 мг железа.

ЗОЛОТО

Отделение Au^{3+} от Pt^{4+}

Ход анализа. 1. Золото Au^{3+} выделяют в виде металла восстановлением щавелевой кислотой и гидроксиламином (см. раздел «Золото»).

В фильтрате выделяют платину. Для этого выпаривают раствор с H_2SO_4 до паров, разбавляют водой и насыщают сероводородом. Осадок PtS_2 отфильтровывают, промывают 0,1 н. раствором H_2SO_4 , прокаляют при 600°C до платины, которую и взвешивают.

2. Разделяют Au^{3+} и Pt^{4+} электролизом. К раствору смеси добавляют 2 мл концентрированной HCl и 2 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ на 100 мл и осаждают золото на платиновом электроде при $50\text{--}60^\circ\text{C}$, 0,09—0,001 А и 0,7 В при размешивании.

Оставшийся раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 100 мл воды с 2 мл H_2SO_4 (1 : 5). Осаждают платину при 0,3—0,09 А и 1,5 В.

ИОД

Отделение I_2 от I^-

Ход анализа. 1. К нейтральному раствору добавляют 50 мл 2 н. H_2SO_4 и 6—8 мл 0,5 н. раствора KCN . Добавляют 2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором KIO_3 (расход — a , мл) до обесцвечивания.

Образовавшийся ICN титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Расход составляет b (мл).

Расчет ведут по формулам:

$$\text{I}^- = [(5/2) a - b] 6,346 \text{ мг,}$$

$$\text{I}_2 = [b - (3/2) a] 12,691 \text{ мг.}$$

Отделение I^- от Cl^-

Ход анализа. К 100 мл нейтральной пробы смеси добавляют 1 каплю 1 н. HNO_3 и 3 капли 0,2 %-ного водного раствора конго красного. Раствор должен иметь рН 5,0—5,5. Титруют 0,1 н. раствором AgNO_3 до перехода окраски суспензии от зеленовато-голубого к розовой. Этот переход резкий и обратимый. Раствор индикатора должен быть свободным от хлоридов. Таким образом титруют иодид I^- .

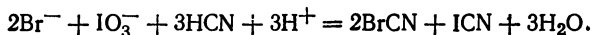
Во второй аликвотной части (10,0 мл) пробы титруют сумму I^- и Cl^- 0,1 н. раствором AgNO_3 по Фольгарду.

Отделение I^- от Br^-

Ход анализа. К раствору смеси добавляют 1—2 г NaCl , 50 мл 5 н. H_2SO_4 , 10 мл 0,5 н. раствора KCN и 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крах-

мала. Титруют 0,1 н. раствором KIO_3 до обесцвечивания. 1 мл 0,1 н. раствора KIO_3 соответствует 12,691 мг иодида.

К оттитрованному раствору добавляют 50,0 мл 0,1 н. раствора KIO_3 , если содержится в пробе не более 100 мг Br^- . Нагревают смесь до $45^\circ C$, выдерживают при этой температуре 60 мин и титруют затем обратным методом ICN 0,1 н. раствором Na_3AsO_3 . 1 мл 0,1 н. раствора KIO_3 соответствует 3,996 мг бромидов. Уравнение реакции:



КАДМИЙ

Отделение Cd^{2+} от Bi^{3+} электролитическим способом

Ход анализа. В раствор добавляют HNO_3 до концентрации ее 1—2 % (объемн.). Осаждение висмута ведут при $80^\circ C$, 0,5—0,1 А и 2 В. При этом 200 мг висмута выделяется за 2—3 ч; при перемешивании вращающимся электродом достаточно 20—30 мин. Концентрация HNO_3 не должна превышать 2 %, во избежание образования пероксида. Промывают электроды очень осторожно, так как осадок не очень плотный. Перед выключением напряжения кислоту непременно нейтрализуют аммиаком или переносят электроды под напряжением в стакан с дистиллированной водой и продолжают электролиз 10—30 мин.

Для выделения кадмия раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в 0,5 н. H_2SO_4 и добавляют 5 г $KHSO_4$. Проводят осаждение кадмия при 20 °С, 0,2—0,1 А и 2,4—2,8 В. За 3—4 ч выделяется ~300 мг Cd. При перемешивании применяют 1,5—0,7 А и 2,7 В; осаждение 300 мг длится 30 мин. Плотность тока должна быть достаточно высокой, чтобы кадмий не переходил в раствор. Разбавление раствора не производят. Мешают Cl^- и NO_3^- .

Отделение Cd^{2+} от Zn^{2+} электролитическим способом

Ход анализа. Для выделения кадмия к раствору добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты и 5 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Осаждение ведут при $70^\circ C$, 1,2—0,3 А и 2,3 В при перемешивании.

Для осаждения цинка к раствору пробы добавляют 8 г $K_2C_2O_4$, 2 г $(NH_4)_2C_2O_4$ и 0,3 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Выделение ведут при $70^\circ C$ и 0,1—0,03 А, 3,3—4,0 В.

КАЛИЙ

Отделение K^+ от Na^+

Ход анализа. Определяют сумму K^+ и Na^+ в виде хлоридов. Раствор может содержать только Na^+ , K^+ и NH_4^+ , в нем не должно содержаться сульфатов, силикатов, фосфатов или боратов. В платиновой чашке выпаривают раствор после добавки HCl и слабо прокалывают до постоянной массы. Остаток содержит сумму NaCl и KCl.

Полученный остаток растворяют в 20 мл воды, добавляют 20 мл $HClO_4$, свободной от сульфата и выпаривают раствор досуха. Снова добавляют 5 мл воды, 5 мл $HClO_4$ и выпаривают досуха. Остаток обрабатывают 25 мл 97 %-ного этанола с 0,2 % $HClO_4$ для удаления $NaClO_4$. В чашку добавляют малыми порциями этанол, растирают смесь и декантируют на стеклянный фильтрующий тигель № 4. Осадок переводят на фильтр чистым этанолом и немного промывают. Осадок

KClO₄ сушат при 130 °С и взвешивают. Фактор пересчета KClO₄ на калий — 0,2822; на KCl — 0,5381. Фактор пересчета NaCl на натрий — 0,3934.

КАЛЬЦИЙ

Отделение Ca²⁺ от Mg²⁺

Ход анализа. Солянокислый раствор пробы кипятят для удаления CO₂, добавляют к нему избыток NH₄Cl и достаточное количество (NH₄)₂C₂O₄. Нейтрализуют раствор аммиаком по метиловому красному и добавляют избыток (NH₄)₂C₂O₄. Через 4 ч (не более) осадок отфильтровывают и промывают. Если в пробе имеется большое количество Mg²⁺, то осадок растворяют в HCl и снова проводят осаждение Ca²⁺. Взвешивают оксалат кальция Ca(C₂O₄)·H₂O. Фактор пересчета на кальций — 0,2743.

Фильтрат упаривают до ~100 мл и осаждают Mg²⁺ гидрофосфатом аммония. Прокаливают до Mg₂P₂O₇. Фактор пересчета на магний — 0,2185.

Отделение Ca²⁺ от PO₄³⁻

Ход анализа. Растворяют пробу в ледяной уксусной кислоте (или концентрированной HCl), добавляя ее по каплям. Разбавляют и добавляют к раствору 4—5 г ацетата аммония. Добавляют избыток 5 %-ного раствора FeCl₃ и нагревают раствор до кипения, при этом выпадает FePO₄ и основные соли ацетата железа (III). Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой, затем водой смывают его в стакан. Добавляют к нему избыток раствора (NH₄)₂S, при этом появляется осадок FeS и раствор фосфата аммония. Нагревают смесь на водяной бане 30 мин, осадок отфильтровывают и промывают теплой водой. Фильтрат выпаривают до ~10 мл и еще раз фильтруют. В фильтрате осаждают PO₄³⁻ магниезиальной смесью и определяют его в виде Mg₂P₂O₇.

Фильтрат выпаривают до малого объема и осаждают в нем Ca²⁺ оксалатом, как обычно.

Фосфат можно определить из исходного раствора.

КОБАЛЬТ

Отделение Co²⁺ от Fe³⁺

Ход анализа. 1. При малом содержании Fe³⁺. Добавляют к раствору пробы 5—8 мл концентрированной HCl, доводят объем до 50 мл и осаждают Fe³⁺ при 20 °С купфероном. Взвешивают Fe₂O₃.

Фильтрат выпаривают на водяной бане досуха, разрушают органические вещества выпариванием с HNO₃ несколько раз. Остаток растворяют в малом объеме воды и осаждают Co²⁺ α-нитрозо-β-нафтолом. Взвешивают Co(C₁₀H₆O₂N)₃. Фактор пересчета на кобальт — 0,09454.

2. При большом содержании Fe³⁺. Слабо солянокислый раствор разбавляют до 200 мл, нагревают до кипения и добавляют суспензию ZnO малыми порциями до появления рыхлого осадка Fe(OH)₃. Оксид цинка перед применением прокаливают и взбалтывают с водой, сво-

бодной от CO_2 . Нагревают до кипения, дают отстояться, декантируют прозрачный раствор через фильтр красная лента и промывают осадок несколько раз декантацией горячей водой, затем переводят на фильтр. После промывания осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и ZnO растворяют в малом объеме HCl , добавляют 0,5 г NH_4Cl и выпаривают на водяной бане досуха. Растворяют остаток в 20 мл воды и добавляют на 100 мг Fe^{3+} 1,5 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2—3 капли 2 н. CH_3COOH и разбавляют до 300—500 мл. Нагревают до кипения, раствор фильтруют, осадок промывают декантацией горячей водой и переводят на фильтр. После промывания на фильтре его растворяют в теплой HCl и затем осаждают $\text{Fe}(\text{OH})_3$ действием аммиака.

К фильтрату после отделения Fe^{3+} и Zn^{2+} добавляют 1 мл концентрированной HCl и упаривают до ~5—10 мл, добавляют 10 капель 30 %-ной H_2O_2 и далее ведут определение Co^{2+} осаждением α -нитрозо- β -нафтолом.

Отделение Co^{2+} от Ni^{2+}

Ход анализа. 1. К холодному раствору смеси добавляют 10 капель 30 %-ной H_2O_2 и 20 %-ный раствор NaOH до полного осаждения $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Осадок отфильтровывают и растворяют в 25 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор разбавляют до 200 мл и осаждают Co^{3+} α -нитрозо- β -нафтолом.

Фильтрат кипятят до разрушения H_2O_2 и осаждают Ni^{2+} диметилглиоксимом.

2. Переводят 20—30 мл раствора смеси в делительную воронку, добавляют 12 г NH_4SCN и взбалтывают до растворения. Образуются комплексы $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{SCN})_4]$. Добавляют 75 мл смеси амилового спирта и эфира (1 : 25) и перемешивают. После отстаивания слой жидкостей разделяют и еще 2 раза повторяют экстракцию. Объединенные органические экстракты в другой делительной воронке встряхивают с 20 мл 10 %-ной H_2SO_4 для реэкстракции Co^{2+} . В полученном растворе CoSO_4 осаждают Co^{2+} и определяют его.

В водном слое при первой экстракции находится Ni^{2+} ; раствор выпаривают на водяной бане досуха и для разрушения комплекса остаток слабо прокаливают 10 мин. Добавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и снова нагревают на водяной бане. Полученный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ фильтруют (если требуется) и определяют в нем Ni^{2+} .

МАГНИЙ

Отделение Mg^{2+} от PO_4^{3-}

Ход анализа. В 50 мл раствора может содержаться до 25 мг Mg^{2+} и пятикратное количество PO_4^{3-} . Добавляют 1—3 г NH_4Cl , по каплям NH_4OH до щелочной реакции и 3 %-ный этанольный раствор *o*-оксихинолина в избытке. Нагревают смесь до кипения и выдерживают 5—10 мин при этой температуре. При этом фосфат магния переходит в оксинат магния. После охлаждения до 80 °С определение продолжаем. Взвешивают $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Фактор пересчета на магний—0,06975.

В фильтрате разрушают оксихинолин кипячением с H_2O_2 и осаждают в нем PO_4^{3-} магниальной смесью. Взвешивают $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Фактор пересчета на PO_4^{3-} —0,8534.

Отделение Mg^{2+} от Ca^{2+}

Ход анализа — см. отделение Ca^{2+} от Mg^{2+} .

Отделение Mg^{2+} от Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 5—10 г ацетата аммония и немного аммиака. Нагревают смесь до кипения и осаждают Mg^{2+} оксихинолином. Затем добавляют аммиак до щелочной реакции по фенолфталеину и осадок оксината магния отфильтровывают и промывают горячей водой с CH_3COONH_4 и NH_4OH . Если посторонних ионов очень много, то осадок растворяют в теплой HCl и снова осаждают Mg^{2+} . Взвешивают $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$. Фактор пересчета на магний — 0,06975.

Отделение Mg^{2+} от Zn^{2+}

Ход анализа. Осаждают Zn^{2+} хинальдиновой кислотой. В фильтрате осаждают Mg^{2+} гидрофосфатом аммония и определяют его в виде $Mg_2P_2O_7$.

МАРГАНЕЦ

Отделение Mn^{2+} от PO_4^{3-}

Ход анализа. Фосфат-ион осаждают молибдатом аммония. Фильтрат нейтрализуют аммиаком (1 : 1) и добавляют небольшой избыток сульфида аммония $(NH_4)_2S$. Смесь нагревают на водяной бане до тех пор, пока жидкость над осадком окрасится в желто-красный цвет вследствие образования растворимой тиосоли молибдена. Марганец выпадает в виде сульфида MnS , его отфильтровывают, промывают водой, содержащей $(NH_4)_2S$. Осадок MnS растворяют в горячей HCl , отгоняют H_2S кипячением и осаждают Mn^{2+} гидрофосфатом аммония.

Отделение Mn^{2+} от Cd^{2+} электролитическим способом

Ход анализа. Для выделения кадмия к раствору добавляют 5 мл муравьиной кислоты $HCOOH$ и 1—2 г формиата натрия $HCOONa$. Нагревают раствор до $50^\circ C$ и осаждают кадмий при 0,4 А и 2,5—3,0 В при перемешивании.

Для выделения Mn^{2+} добавляют к раствору 10 г ацетата аммония, 2—3 г хромовоаммонийных квасцов и 10 мл этанола. Проводят электролиз при $75—80^\circ C$ и 1,5 А. Осаждение MnO_2 продолжают 1 ч, промывают водой, затем этанолом и сушат. Фактор пересчета MnO_2 на марганец — 0,6319.

Осадок можно прокалить до Mn_3O_4 . Для этого после сушки его промывают еще раз водой, чтобы полностью удалить сульфат хрома, затем сушат и прокаливают. Фактор пересчета Mn_3O_4 на марганец — 0,7203.

Мешает Cl^- . В этом случае раствор выпаривают с H_2SO_4 до густых паров серной кислоты.

МЕДЬ

Отделение Cu^{2+} от Ag^+

Ход анализа. 1. Растворяют пробу в нескольких миллилитрах HNO_3 . Раствор выпаривают на водяной бане досуха и растворяют остаток в

слабокислой воде. Нагревают раствор до кипения и осаждают Ag^+ 0,2 н. раствором HCl в небольшом избытке.

Фильтрат выпаривают до 50 мл и осаждают Cu^{2+} в горячем растворе добавлением по каплям горячего 10 %-ного раствора KOH в небольшом избытке (до посинения лакмусовой бумажки). Немного кипятят и дают черному осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$ отстояться в теплом месте, затем отфильтровывают и промывают горячей водой, сушат и прокаляют в фарфоровом тигле до оксида меди CuO . Фактор пересчета на медь — 0,7988.

2. Добавляют к раствору 1—2 мл HNO_3 , нагревают до 60°C и проводят электролиз для выделения серебра при 0,1 А и 1,35 В. Для выделения 100 мг серебра требуется 1—2 ч. Можно вести электролиз в сернической среде: к раствору добавляют 4—5 мл H_2SO_4 , нагревают до 50°C и выделяют серебро при 0,4 А и 1,2 В при размешивании. На выделение 100 мг затрачивается ~1 ч.

В оставшемся электролизате выделяют медь также электролизом. Содержание HNO_3 доводят до 2—4 % (объемн.), добавляют 0,15 г KClO_3 . Хлорат предохраняет раствор от образования NO_2 . Ведут выделение при 20°C , 0,7—0,6 А и 2,0—2,5 В при размешивании. За 15 мин выделяется до 400 мг меди.

Отделение Cu^{2+} от Cd^{2+}

Ход анализа. В точно нейтральном растворе осаждают Cu^{2+} меркаптобензтриазолом. Определяют медь в виде оксида меди (II).

В фильтрате добавляют избыток аммиака до переведения Cd^{2+} в комплекс $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Добавляют еще раствор меркаптобензтриазола и далее ведут определение, как при определении Cd^{2+} . Взвешивают осадок $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{N})_2$; фактор пересчета на кадмий — 0,2527.

Отделение Cu^{2+} от Ni^{2+}

Ход анализа. 1. Осаждают Cu^{2+} из виннокислого раствора, добавив к нему 5—8 г сегнетовой соли, бензоинноксимом.

В фильтрате осаждают Ni^{2+} диметилглиоксимом.

2. Выделяют Cu^{2+} электролизом из раствора, содержащего 1 % (объемн.) H_2SO_4 . Нагревают раствор до 70°C и осаждают медь при 2,5—0,7 А и 2,2 В при размешивании.

Для выделения Ni^{2+} добавляют к раствору 0,3 мл 65 %-ной HNO_3 и 3 г NH_4NO_3 , нагревают раствор до 60 — 70°C и проводят электролиз при 3,0—2,0 А и 4,0—5,0 В (при размешивании).

Никель можно осадить и любым другим методом.

Отделение Cu^{2+} от Pb^{2+} и Sn^{2+}

Ход анализа. Растворяют 2 г оловянистой бронзы в 30 мл 85 %-ной H_2SO_4 при нагревании в конической колбе под часовым стеклом до тех пор, пока содержимое колбы будет представлять собой белую компактную массу. После охлаждения добавляют в колбу 50 мл воды, 3 мл HNO_3 и нагревают смесь. Свинец выделяется в осадок в виде PbSO_4 . Осадок отфильтровывают и ведут определение свинца сульфатным методом. Если частицы сплава растворились не полностью (имеются черные частицы в составе PbSO_4), то осадок сульфата свинца после взвешивания растворяют в 30 %-ном растворе $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$, отфильтровы-

вают нерастворимый остаток и определяют его содержание взвешиванием после просушивания (как в $PbSO_4$, так и в навеске).

Фильтрат в мерной колбе на 200 мл разбавляют до метки, отбирают 50,0 мл раствора, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора бифталата калия $C_6H_4 \cdot COOH \cdot COOK$ и 3 г KI. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 6,354 мг меди.

Другую аликвотную часть фильтрата нейтрализуют добавкой $NaHCO_3$, при этом появляется осадок. Кипятят и добавляют теплую 2 н. CH_3COOH до прекращения вспенивания. Через 1—2 ч осадок $SnO_2 \cdot xH_2O$ коагулирует и его отфильтровывают, промывают горячим раствором 2 н. по CH_3COOH , $CdCl_2$ и KCl , пока осадок не будет совершенно белым, затем промывают горячей водой. Осадок сушат, озоляют и прокаливают до SnO_2 . Фактор пересчета на олово — 0,7876.

МОЛИБДЕН

Отделение MoO_4^{2-} от AsO_4^{3-}

Ход анализа. Осаждают арсенат AsO_4^{3-} магниальной смесью.

В фильтрате 1 н. по H_2SO_4 осаждают MoO_4^{2-} сероводородом. Нагревают раствор до кипения и насыщают сероводородом в колбе с клапаном Бунзена. Нагревают на водяной бане под пробкой до коагуляции осадка MoS_3 . После остывания осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей H_2S и 0,2 % H_2SO_4 . Осадок сушат, озоляют и прокаливают на воздушной бане при $450^\circ C$ до перехода MoS_3 до MoO_3 . Фактор пересчета MoO_3 на молибден — 0,6665.

Отделение MoO_4^{2-} от Cu^{2+} и Zn^{2+}

Ход анализа. Осаждают Cu^{2+} оксихинолином в натриево-ацетатной среде.

В фильтрате осаждают Zn^{2+} оксихинолином в тартратно-щелочной среде.

После отделения Zn^{2+} определяют MoO_4^{2-} осаждением оксихинолином в ацетатно-уксуснокислой среде.

МЫШЬЯК

Отделение AsO_4^{3-} от MoO_4^{2-}

Ход анализа — см. отделение MoO_4^{2-} от AsO_4^{3-}

Отделение AsO_4^{3-} от Cu^{2+}

Ход анализа — см. отделение Cu^{2+} от AsO_4^{3-} .

Отделение AsO_4^{3-} от Sb^{3+} и Sn^{2+}

Ход анализа. Отделяют $AsCl_3$ дистилляцией в перегонном аппарате. Чтобы избежать дистилляцию $SbCl_3$, между перегонной колбой и холодильником (см. рис. 16) вставляют фракционную разделительную

приставку. Проводят отгонку и определение броматометрическим методом 1 мл 0,1 н. раствора KBrO_3 соответствует 3,7455 мг мышьяка или 4,9455 мг триоксида мышьяка As_2O_3 .

После отгонки AsCl_3 аппарат разбирают, фракционную разделительную приставку обмывают в растворе пробы концентрированной HCl и убирают. К раствору добавляют 7—10 мл 85 %-ной H_3PO_4 и 50 мл воды. Отгон SbCl_3 проводят под током CO_2 через раствор при нагревании до 155—165 °С. Из капельной воронки добавляют по каплям концентрированную HCl по мере отгонки жидкости. За 40—50 мин весь SbCl_3 будет отогнан. Для проверки полноты отгона отбирают 1 мл последней порции дистиллята и добавляют 10 мл сероводородной воды, осадка не должна появляться. Определяют Sb^{3+} броматометрически; 1 мл 0,1 н. раствора KBrO_3 соответствует 6,088 мг сурьмы или 7,288 мг триоксида сурьмы Sb_2O_3 .

В том же приборе отгоняют SnCl_4 , заменив колбу-приемник. Нагревают дистилляционную колбу до 140 °С, добавляют из капельной воронки по каплям смесь 40 %-ной HBr и концентрированной HCl (1 : 3). Под конец испытывают полноту отгонки SnCl_4 , как описано выше для SbCl_3 пробой с H_2S .

Если в пробе кроме трех определяемых элементов нет посторонних веществ, то отгонка SnCl_4 не требуется. Для анализа используют остаток в отгонной колбе. Олово определяют выпариванием досуха и прокаливанием до SnO_2 или броматометрическим методом. 1 мл 0,1 н. раствора KBrO_3 соответствует 5,935 мг олова или 7,535 мг диоксида олова SnO_2 .

НАТРИЙ

Отделение Na^+ от Ca^{2+}

Ход анализа. К раствору пробы добавляют HCl до слабокислой реакции, кипятят для удаления CO_2 . Добавляют аммиак до щелочной реакции и в кипящем растворе осаждают Ca^{2+} оксалатом аммония. Далее определяют Ca^{2+} взвешиванием $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или титрованием оксалата перманганатом. Фактор пересчета оксалата кальция на кальций — 0,2743. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 2,0035 мг кальция.

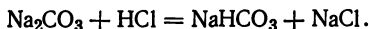
Фильтрат выпаривают в платиновой чашке досуха и прокалывают до NaCl . Фактор пересчета NaCl на натрий — 0,3934.

Отделение Na^+ от K^+

Ход анализа — см. отделение K^+ от Na^+ .

Разделение NaOH и Na_2CO_3

Ход анализа. Проводят титрование 0,1 н. раствором HCl сначала с фенолфталеином, затем с метиловым оранжевым. По фенолфталеину до обесцвечивания нейтрализуется NaOH и половину Na_2CO_3 по уравнению:



Раствор должен быть разбавленным, титрование проводится медленно. Расход составляет a (мл).

Возникший NaHCO_3 титруется далее до конца с метилоранжем до перехода желтого окрашивания в оранжевое. Расход HCl составляет b (мл). Расчет ведут по формуле:

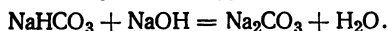
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \cdot b \cdot 5,2997 \text{ мг};$$

$$\text{NaOH} = (a - b) 4,0000 \text{ мг}.$$

Разделение Na_2CO_3 и NaHCO_3

Ход анализа. 1. Титруют 0,1 н. раствором HCl по метиловому оранжевому в аликвотной части общую сумму солей- a (мл).

Ко второй аликвотной части добавляют избыток точно отмеренного количества 0,1 н. раствора NaOH b (мл). При этом бикарбонат переходит в карбонат по уравнению:



Раствор теперь содержит только Na_2CO_3 и избыток NaOH . Титруют обратным методом 0,1 н. раствором HCl по метиловому оранжевому сумму $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$. Расход составляет c (мл). Расчет ведут по формулам:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = (a - b + c) \cdot 5,2997 \text{ мг}$$

$$\text{NaHCO}_3 = (b - c) \cdot 8,4010 \text{ мг}.$$

2. Разбавленный раствор медленно титруют 0,1 н. HCl по фенолфталеину на холоду. Это титрование дает половину содержания карбоната a (мл). К бесцветному раствору добавляют метиловый оранжевый и титруют далее 0,1 н. HCl остаток карбоната и гидрокарбонат b (мл). Результат рассчитывают по формулам:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \cdot a \cdot 5,2997 \text{ мг},$$

$$\text{NaHCO}_3 = (b - a) \cdot 8,4010 \text{ мг}.$$

НИКЕЛЬ

Отделение Ni^{2+} от Mn^{2+}

Ход анализа. Из слабоуксуснокислого раствора пробы осаждают Ni^{2+} диметилглиоксидом. Перед осаждением добавляют к раствору 2—3 г ацетата натрия. Осадок отфильтровывают, промывают водой с ацетатом натрия, затем чистой водой. Сушат при 110—120°C и взвешивают $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$. Фактор пересчета на никель — 0,2032.

В фильтрате осаждают Mn^{2+} добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в избытке. Смесь кипятят несколько минут, пока осадок MnS не приобретет серо-зеленую окраску. Фильтруют через фильтр красная лента, промывают 4 %-ным раствором NH_4NO_3 , содержащим $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Осадок на фильтре растворяют в 2 н. HCl , добавляя ее по каплям, отгоняют H_2S кипячением и осаждают Mn^{2+} гидрофосфатом аммония.

Отделение Ni^{2+} от Cu^{2+}

Ход анализа — см. отделение Cu^{2+} от Ni^{2+} .

Отделение Ni^{2+} от Zn^{2+}

Ход анализа. 1. Осаждают Ni^{2+} диметилглиоксимом из аммиачного раствора.

В фильтрате осаждают Zn^{2+} добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, осадок ZnS отфильтровывают, промывают и растворяют в горячей 2 н. HCl . Удаляют H_2S кипячением и осаждают Zn^{2+} антралиновой кислотой или фосфатом.

2. Кислый раствор, содержащий до 150 мг обоих элементов, переводят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают 25,0 мл в колбу для титрования, устанавливают рН 5 добавлением аммиака. Добавляют 10 мл 1 н. раствора NH_4Cl и 100 мг мурексида (смесь с NaCl , 1 : 100). Доводят рН до 9 добавлением буферного раствора (смесь равных объемов 1 н. растворов NH_4OH и NH_4Cl). Раствор разбавляют до ~ 100 мл и титруют 0,1 н. (или 0,01 н.) раствором ЭДТА до перехода желтого окрашивания в фиолетовое. Титруют сумму Ni^{2+} и Zn^{2+} .

Отбирают вторую аликвотную часть 25,0 мл и нейтрализуют до рН 5 аммиаком. Добавляют 5 %-ный раствор KCN для маскировки Ni^{2+} до растворения образовавшегося осадка, а затем еще 5 капель избытка. Добавляют 3 %-ный раствор формальдегида до тех пор, пока опалесценция от капли будет сохраняться не более 4 с, затем добавляют 3 капли избытка. Добавляют мурексид и устанавливают рН 9, как описано выше, и титруют 0,1 н. (0,01 н.) раствором ЭДТА. Определяют Zn^{2+} ; 1 мл 0,1 н. раствора ЭДТА соответствует 6,538 мг цинка или 5,869 мг никеля.

3. Электролитическое определение. К раствору пробы добавляют 20 мл концентрированного аммиака и 0,5—1 г гидразин-сульфата $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, нагревают до 90°C и ведут осаждение никеля при 0,2—0,1 А и 3—4 В.

В электролизате разрушают гидразин-сульфат кипячением с H_2O_2 , добавляют к раствору 5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 10 мл аммиака, нагревают до 80°C и выделяют цинк при 1,0—0,3 А и 4,0 В или при 50°C , 2,5 А и 4,0 В при размешивании.

Отделение Ni^{2+} от Co^{2+}

Ход анализа — см. отделение Co^{2+} от Ni^{2+} .

НИОБИЙ

Отделение Nb (V) от Ta (V)

Ход анализа — см. отделение Ta (V) от Nb (V).

ОЛОВО

Отделение Sn^{4+} от Sb^{3+}

Ход анализа. Олово должно быть в виде Sn^{4+} , а сурьма — Sb^{3+} . К раствору пробы добавляют 20 мл HCl и доводят до 100 мл. Титруют Sb^{3+} 0,1 н. раствором KBgO_3 с метиловым оранжевым. 1 мл 0,1 н. раствора KBgO_3 соответствует 6,088 мг сурьмы.

Проводят восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} . Добавляют к раствору в литровой колбе 20 мл HCl и 8 г гранул или стружки цинка. После растворения при 20°C , на что требуется ~ 20 мин, смывают горло колбы, добавляют еще 4 г цинка, закрывают колбу пробкой с насадкой Геккеля, заполненной насыщенным раствором NaHCO_3 . Через 20 мин добавляют 75 мл HCl и нагревают на слабом пламени. За 30 мин осадок олова растворится. После охлаждения добавляют к раствору 100 мл воды, 0,5 г иодида калия KI , 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, 10 мл HCl и быстро титруют 0,1 н. раствором KBgO_3 до синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора KBgO_3 соответствует 5,935 мг олова.

Отделение Sn^{4+} от Bi^{3+}

Ход анализа — см. отделение Bi^{3+} от Sn^{4+} .

Отделение Sn^{4+} от Ag^+

Ход анализа — см. отделение Ag^+ от Sn^{4+} .

Отделение Sn^{4+} от AsO_4^{3-} , Sb^{3+} , Zn^{2+} и Pb^{2+}

Ход анализа. Осаждение олова проводят купферомом. Олово предварительно окисляют действием H_2O_2 в среде HNO_3 , затем кипятят для разрушения H_2O_2 . Если применяют 1,5—2-кратный избыток купферона, то его разрушения для дальнейших определений не требуется.

В фильтрате после отделения Sn^{4+} осаждают Sb^{3+} сероводородом.

Для осаждения As^{3+} в фильтрате доводят кислотность HNO_3 до 1 н. Отгоняют H_2S кипячением и осаждают мышьяк магниезальной смесью. Взвешивают $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

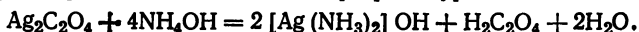
При осаждении свинца в растворе не должно содержаться ионов, осаждающих Pb^{2+} . Фильтрат (после отделения As^{3+}) выпаривают с H_2SO_4 до паров серной кислоты и определяют свинец.

Для определения цинка фильтрат после отделения PbSO_4 нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции и осаждают Zn^{2+} гидрофосфатом аммония.

СВИНЕЦ

Отделение Pb^{2+} от Ag^+

Ход анализа. Кислый раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в воде. Из нагретого до кипения раствора осаждают Pb^{2+} и Ag^+ насыщенным на холоду раствором щавелевой кислоты. Следует избегать большого избытка осадителя. Добавляют по каплям NH_4OH (1:1) до растворения осадка оксалата серебра по уравнению:



Избыток аммиака отгоняют кипячением, быстро охлаждают смесь и холодную фильтруют, осадок промывают холодной водой. На фильтре осадок растворяют в горячей 2 н. H_2SO_4 . Кислоту наливают малыми порциями на фильтр (на осадок) и 1—2 мин отсасывают. В полученном растворе титруют оксалат, эквивалентный свинцу, 0,1 н. раствором перманганата калия; 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 10,36 мг свинца.

К фильтрату после отделения Pb^{2+} добавляют HNO_3 и определяют Ag^+ титрованием по Фольгарду; 1 мл 0,1 н. раствора NH_4SCN соответствует 10,788 мг серебра.

Отделение Pb^{2+} от Cu^{2+}

Ход анализа. 1. К раствору добавляют H_2SO_4 и выпаривают сначала до паров, а затем до полного удаления серной кислоты. После охлаждения остаток обрабатывают этанолом, отфильтровывают PbSO_4 , про-

мывают водой с H_2SO_4 , затем этанолом. Взвешивают $PbSO_4$. Фактор пересчета на свинец — 0,6833.

Фильтрат после осаждения Pb^{2+} выпаривают до ~50 мл и осаждают Cu^{2+} действием KOH . Взвешивают CuO . Фактор пересчета на медь — 0,7988.

2. Осаждают Cu^{2+} бензоинноксимом. В фильтрате выделяют Pb^{2+} в виде сульфата свинца, как описано в п. 1.

Разделение можно провести осаждением Cu^{2+} хиальдиновой кислотой, а Pb^{2+} в фильтрате выделить в виде сульфата, как описано выше.

Отделение Pb^{2+} от Sn^{4+}

Ход анализа. Растворяют навеску припоя в HNO_3 , при этом смачивают навеску сначала водой, затем добавляют HNO_3 по каплям при нагревании. После растворения добавляют 50 мл горячей воды и дают отстояться выделившемуся осадку $SnO_2 \cdot xH_2O$. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой до полного удаления ионов Pb^{2+} .

Осадок сушат и отделяют от фильтра, который затем озоляют отдельно в фарфоровом тигле. Осадок переводят в тигель, смачивают каплями HNO_3 и осторожно выпаривают досуха, затем прокаливают на дутьевой горелке до SnO_2 .

Осадок содержит много адсорбированного Pb^{2+} . К осадку добавляют пятикратный избыток смеси Na_2CO_3 и порошка серы (1:1) и сплавляют на пламени горелки. Образуется растворимый тиостаннат натрия Na_2SnS_3 и нерастворимый сульфид свинца PbS . Плав растворяют в горячей воде, осадок PbS отфильтровывают, промывают и прокаливают до PbO . Вводят поправку в массу SnO_2 . Фактор пересчета SnO_2 на олово — 0,7877.

Фильтрат после отделения Sn^{4+} выпаривают с H_2SO_4 и определяют $PbSO_4$. Фактор пересчета $PbSO_4$ на свинец — 0,6833.

Отделение Pb^{2+} от Bi^{3+}

Ход анализа — см. отделение Bi^{3+} от Pb^{2+} .

СЕРА

Отделение SO_3^{2-} от $S_2O_3^{2-}$

Ход анализа. Пробу смеси разбавляют в мерной колбе до метки. Отбирают аликвотную часть раствора и титруют 0,1 н. раствором иода сумму сульфита и тиосульфата.

Вторую аликвотную часть переводят в мерную колбу и добавляют к ней избыток 5 %-ного раствора нитрата стронция $Sr(NO_3)_2$. Разбавляют раствор до метки, перемешивают и оставляют на ночь для осаждения $SrSO_3$. Часть раствора отфильтровывают через сухой фильтр, не взмучивая осадка. Отбирают часть фильтрата и титруют в ней тиосульфат 0,1 н. раствором иода. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 4,003 мг SO_3^{2-} или 11,213 мг $S_2O_3^{2-}$.

СЕРЕБРО

Отделение Ag^+ от Pb^{2+}

Ход анализа — см. отделение Pb^{2+} от Ag^+ .

Отделение Ag^+ от Cu^{2+}

Ход анализа — см. отделение Cu^{2+} от Ag^+ .

Отделение Ag^+ от Bi^{3+}

Ход анализа. Выделяют электролизом серебро из уксуснокислого или азотнокислого раствора при 60°C , 0,1 А и 1,23 В.

В электролизате доводят концентрацию HNO_3 до 1—2 % по объему и ведут выделение Bi^{3+} при 80°C , 0,5—0,1 А и 2 В.

Отделение Ag^+ от Sn^{4+}

Ход анализа. Выделяют серебро электролизом при 50 — 60°C , 0,5 А и 1,35 В. К раствору предварительно добавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3 , 5 мл этанола для предотвращения образования пероксида серебра Ag_2O_2 и 5 Сегнетовой соли. На выделение 100 мг серебра требуется 1—2 ч, при перемешивании — 15 мин.

В оставшемся электролизате выделяют Sn^{4+} выпариванием с HNO_3 . Взвешивают SnO_2 .

Отделение Ag^+ от Pt^{4+}

Ход анализа. Осаждение серебра электролизом проводят из нейтрального раствора при 60°C , 0,06—0,03 А и 1,1—1,3 В. К раствору предварительно добавляют 1—2 г KCN.

В электролизат добавляют концентрированную H_2SO_4 до 2 % объемных и проводят осаждение платины при 60°C , 0,08—0,01 А и 1,2 В. Осаждается 300 мг платины за 3—4 ч; при перемешивании, 60°C , 0,3—0,03 А и 1,2 В выделяется 100 мг за 30 мин.

СУРЬМА

Отделение Sb^{3+} от As^{3+}

Ход анализа — см. отделение As^{3+} от Sb^{3+} .

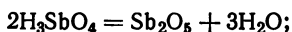
Отделение Sb^{3+} от Pb^{2+}

Ход анализа. Растворяют сплав в HNO_3 (2:1) и продолжают нагревание до выделения белого порошкообразного осадка сурьмяной кислоты H_3SbO_4 . Разбавляют раствор водой и выпаривают досуха. Добавляют воды с HNO_3 и хорошо перемешивают. Осадок отфильтровывают и промывают водой с HNO_3 по отрицательной реакции на Pb^{2+} .

Осадок сушат при 60°C , переводят в большой фарфоровый тигель и растворяют в сульфиде аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, затем добавляют HNO_3 (1:1) и выпаривают досуха. Добавляют 6 мл дымящей HNO_3 и 2 мл H_2SO_4 . Реакция протекает бурно. Затем смесь нагревают и выпаривают до белых дымов, тигель при этом закрывают часовым стеклом. Остаток прокалывают в открытом тигле в муфельной печи или на воздушной бане.

После остывания добавляют немного NH_4NO_3 и окончательно

прокаливают осадок под крышкой при 850—900 °С. Осадок Sb_2O_4 во время прокаливания окрашивается в желтый цвет, после остывания становится бесцветным. Уравнения реакций:



Фактор пересчета Sb_2O_4 на сурьму — 0,7919, (или 0,7922 — эмпирически).

Фильтрат после отделения Sb^{3+} выпаривают с H_2SO_4 до густых белых паров. После охлаждения остаток смачивают 25 мл воды, затем добавляют 25 мл этанола. Через 2 ч отстаивания осадок $PbSO_4$ отфильтровывают, промывают 50 %-ным этанолом, затем 100 %-ным этанолом, сушат при 100 °С, прокаливают при 500—600 °С. Взвешивают $PbSO_4$; фактор пересчета на свинец — 0,6833.

Отделение Pb^{2+} от Bi^{3+}

Ход анализа — см. отделение Bi^{3+} от Pb^{2+} .

ТАНТАЛ

Отделение Ta (V) от Nb (V) и Ti (IV)

Ход анализа. Применяют ~5 мл раствора смеси, в которой содержится ~1 мг Ta (V). Для отделения Ta от Nb и Ti помещают раствор в делительную воронку вместимостью 50 мл и смешивают с 15 мл 0,4 н. H_2F_2 в 4 н. H_2SO_4 и 5 мл циклогексана. Хорошо перемешивают 1 мин и отделяют после отстаивания органическую фазу. Водный слой экстрагируют еще 2 раза порциями по 5 мл циклогексанона. При этом весь Ta (V) переходит в органическую фазу, а Nb (V) и Ti (IV) остаются в водном слое. Органическую фазу для выделения Ta (V) промывают три раза по 7 мл реагента [4 г $(NH_4)_2C_2O_4$ и 4 г H_3BO_3 растворены в воде и разбавлены до 100 мл]. Реэкстракт содержит Ta (V) в виде оксалатного комплекса, в нем определяют Ta (IV) известными методами.

ТИТАН

Отделение Ti^{4+} от Th^{4+}

Ход анализа — см. отделение Th^{4+} от Ti^{4+} .

Отделение Ti (IV) от Ta (V)

Ход анализа — см. отделение Ta (V) от Ti (IV).

Отделение Ti^{4+} от Al^{3+}

Ход анализа. 1. См. отделение Al^{3+} от Ti^{4+}

2. К сернокислому раствору добавляют 3—4 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$,

10 мл 2 н. CH_3COOH и нагревают до полного выделения осадка $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Горячий раствор фильтруют, осадок промывают 0,1 н. CH_3COOH . Затем помещают в стакан, смачивают H_2SO_4 , добавляют сухой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и выпаривают до паров. После охлаждения разбавляют до 200 мл водой и повторяют осаждение. После фильтрования осадок прокаливают при 1000°C до TiO_2 . Фактор пересчета на титан — 0,5995.

В фильтрате определяют Al^{3+} осаждением аммиаком.

Отделение Ti^{4+} от U (IV)

Ход анализа. Титан осаждают купферомом из слабосернокислого раствора. Взвешивают диоксид титана TiO_2 .

В фильтрате осаждают уран действием аммиака. Взвешивают U_3O_8 .

ТОРИИ

Отделение Th^{4+} от Ti^{4+}

Ход анализа. Проводится осаждением салициловой кислотой. Из нейтрального раствора осаждают Th^{4+} избытком 5 %-ного раствора салицилата аммония и нагревают до кипения. Выпадает осадок $(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOO})\text{Th}(\text{OH})_3$, его отфильтровывают, промывают 1 %-ным раствором осадителя до исчезновения желтого окрашивания промывных вод. Прокаливают осадок при 1100°C до ThO_2 . Фактор пересчета на торий — 0,8788.

Титан (IV) осаждают в фильтрате аммиаком или другим способом. Взвешивают TiO_2 . Фактор пересчета на титан — 0,5995.

Отделение Th^{4+} от Fe^{3+}

Ход анализа. 1. В растворе восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} добавлением 10—20 мл 6 %-ного раствора сернистой кислоты. Через раствор пропускают ток CO_2 для предохранения Fe^{2+} от окисления. К слабо сернокислому раствору добавляют 3—5 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и нагревают на водяной бане. Выделяется осадок $\text{Th}(\text{OH})_4$. Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают при 1100°C до ThO_2 . Фактор пересчета на торий — 0,8788.

Фильтрат кипятят до удаления SO_2 и CO_2 . Окисляют Fe^{2+} кипячением с H_2O_2 . При этом выделяется осадок основного ацетата железа. Его отфильтровывают, затем растворяют в 2 н. HCl и осаждают $\text{Fe}(\text{OH})_3$ аммиаком. Взвешивают Fe_2O_3 . Фактор пересчета на железо — 0,6994.

2. К раствору пробы добавляют избыток 5 %-ного раствора ЭДТА, аммиак до появления устойчивого запаха и 5—10 мл 30 %-ного H_2O_2 . Дают смеси стоять 1 ч, при этом выделяется пероксид тория в виде хорошо фильтруемого осадка. Его отфильтровывают, растворяют в минеральной кислоте и осаждают аммиаком. Осадок $\text{Th}(\text{OH})_4$ отфильтровывают, промывают и прокаливают при 1100°C до ThO_2 .

В фиолетовом фильтрате разрушают H_2O_2 кипячением и осаждают Fe^{3+} (или Al^{3+}) раствором NaOH , KOH или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Определяют Fe^{3+} или Al^{3+} в виде триоксидов.

Отделение Th^{4+} от Zr^{4+}

Ход анализа. К слабосолянокислому раствору осторожно добавляют концентрированный раствор оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ до растворения образовавшегося вначале осадка, затем разбавляют равным объемом воды. Добавляют по каплям концентрированную HCl ; выпадает осадок оксалата тория $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Осадок отфильтровывают, промывают 1 %-ной HCl , содержащей оксалат аммония. После просушивания осадок прокаливают при 1100°C до ThO_2 . Фактор пересчета на торий — 0,8788.

К фильтрату объемом ~ 400 мл добавляют H_2SO_4 до $\sim 10\%$ и проводят на холоду осаждение Zr^{4+} 6 %-ным раствором купферона. Осадок $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_4$ отфильтровывают, промывают 5—6 раз 2 н. HCl и прокаливают при 1200°C до ZrO_2 . Фактор пересчета на цирконий — 0,7403.

УРАН

Отделение U (IV) от Ti^{4+}

Ход анализа. В слабокислом растворе (HCl или H_2SO_4) осаждают Ti^{4+} избытком 6 %-ного раствора купферона при 20°C . Желтый осадок купфероната титана $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_4$ отфильтровывают и промывают холодной водой, сушат и прокаливают до TiO_2 . Фактор пересчета на титан — 0,5995.

В фильтрате осаждают уран избытком аммиака при нагревании. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат, озоляют и прокаливают при 1000°C до U_3O_8 . Фактор пересчета на уран — 0,8480.

Отделение U (IV) от Mg^{2+}

Ход анализа. К нейтральному раствору пробы добавляют хлорид аммония; выпадает осадок ураната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. Осадок отфильтровывают, промывают, сушат и прокаливают до U_3O_8 при 1000°C .

В фильтрате осаждают Mg^{2+} добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и аммиака в виде $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$. Определение в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ проводят, как описано на с. 223. Фактор пересчета на магний — 0,2185.

ФОСФОР

Отделение Mg^{2+} от PO_4^{3-}

Ход анализа — см. отделение PO_4^{3-} от Mg^{2+}

Отделение VO_3^- от PO_4^{3-}

Ход анализа. В нейтральном растворе осаждают ванадат VO_3^- 4 %-ным раствором *о*-оксихинолина в ацетоне. Осадок оксината $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4\text{V}_2\text{O}_3$ сушат при 130°C или прокаливают при 650°C до V_2O_5 .

В фильтрате разрушают оксихинолин кипячением с HNO_3 и H_2O_2 и осаждают PO_4^{3-} магниальной смесью.

Отделение AsO_4^{3-} от PO_4^{3-}

Ход анализа. Арсенат осаждают из 6 н. раствора HCl сильным током сероводорода при охлаждении в ледяной воде. После насыщения закрывают колбу с раствором и дают стоять 2 ч. Быстро фильтруют и промывают холодной водой. Промывают еще этанолом и сушат при 105°C . Взвешивают As_2S_5 . Фактор пересчета на мышьяк — 0,4831, на арсенат — 0,8958.

В фильтрате отгоняют H_2S кипячением и осаждают PO_4^{3-} магниезальной смесью. Взвешивают $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Фактор пересчета на PO_4^{3-} — 0,8534.

Отделение PO_4^{3-} от ионов металлов

Ход анализа. 1. Осаждением молибдатом аммония отделяют PO_4^{3-} от Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} и Mg^{2+} .

2. Тяжелые металлы отделяют от PO_4^{3-} осаждением оксихинолином. В фильтрате разрушают оксихинолин выпариванием аммиачного раствора досуха или выпариванием с HNO_3 и H_2O_2 . В остатке после добавления осаждают PO_4^{3-} магниезальной смесью; взвешивают $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

3. Фосфат осаждают в виде магний — аммоний фосфата. После отделения осадка определяют Mg^{2+} , эквивалентный фосфату, титрованием раствором комплексона III.

К кислому раствору, содержащему $\sim 0,4$ г PO_4^{3-} , а также двух- и трехвалентные металлы, добавляют в достаточном количестве 0,2 М раствора комплексона III и сухой винной кислоты. После добавления 25 мл 5 %-ного раствора сульфата магния и нескольких капель раствора фенолфталеина нагревают раствор до кипения и к горячему раствору добавляют медленно по каплям аммиак (1 : 1) до отчетливой красной окраски. После стояния в течение нескольких часов осадок отфильтровывают и промывают горячей слабоаммиачной водой, этим же раствором промывают стакан. Осадок на фильтре растворяют в горячей HCl (1 : 1) и хорошо промывают фильтр водой, собирая раствор и промывные воды в стакан, в котором проводилось осаждение. К кислому раствору добавляют 50,0 мл 0,1 М раствора комплексона III и приблизительно нейтрализуют 10 %-ным раствором NaOH по универсальной индикаторной бумажке с рН 1—10. Разбавляют до 100 мл, добавляют индикаторную буферную таблетку, 1 мл концентрированного аммиака и избыток комплексона III титруют 0,1 М раствором сульфата цинка. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 9,4971 мг PO_4^{3-} или 7,0972 мг P_2O_5 .

Отделение PO_4^{3-} от MoO_4^{2-}

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 5 г ацетата аммония и 20 мл ледяной CH_3COOH , осаждают MoO_4^{2-} сероводородом под клапаном Бунзена при нагревании. Насыщенный раствор оставляют на водяной

бане, не открывая пробки, до коагуляции осадка. Осадок MoS_3 отфильтровывают, промывают водой, содержащей H_2S и 0,2 % H_2SO_4 , прокаливают при 450 °С на воздушной бане до MoO_3 . Фактор пересчета на MoO_4^{2-} — 1,1112.

Фильтрат выпаривают с HNO_3 досуха, растворяют в воде и осаждают PO_4^{3-} магниальной смесью, взвешивают $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; фактор пересчета на PO_4^{3-} — 0,8534.

ХЛОР

Отделение Cl^- от Br^-

Ход анализа — см. отделение Br^- от Cl^- .

Отделение Cl^- от CN^-

Ход анализа. 1. Титруют сначала цианид в колбе на 100 мл в малом объеме воды по Либиху 0,1 н. раствором AgNO_3 .

К оттитрованному раствору добавляют избыток 0,1 н. раствора AgNO_3 до полного осаждения CN^- и Cl^- , добавляют HNO_3 , переводят в мерную колбу и разбавляют до метки. После хорошего перемешивания отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр и в аликвотной части фильтрата определяют избыток AgNO_3 по Фольгарду.

1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 соответствует 5,2036 мг CN^- или 3,5457 мг Cl^- .

2. Из нейтрального раствора дистиллируют HCN при 35 °С с током CO_2 в колбу-приемник, в котором находится азотнокислый раствор AgNO_3 . Образовавшийся осадок AgCN отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 100 °С. Фактор пересчета на цианид — 0,1943.

Остаток пробы с Cl^- кипятят для удаления CO_2 и осаждают Cl^- 0,1 н. раствором AgNO_3 или титруют его по Мору. Фактор пересчета AgCl на Cl^- — 0,2474.

1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 соответствует 3,5457 мг Cl^- .

Отделение Cl^- от SCN^-

Ход анализа. К аликвотной части раствора пробы добавляют избыток 0,1 н. раствора AgNO_3 , хорошо перемешивают и титруют обратным методом избыток AgNO_3 по Фольгарду. Титруют сумму Cl^- и SCN^- .

Во второй аликвотной части раствора пробы титруют SCN^- иодометрически.

ХРОМ

Отделение Cr^{3+} от Fe^{3+}

Ход анализа. Кислый раствор нейтрализуют карбонатом натрия Na_2CO_3 , затем осаждают $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ по каплям 6-кратным избытком 10 %-ного раствора NaOH . Добавляют к смеси 1 мл 30 %-ного H_2O_2 и нагревают. При этом Cr^{3+} или $\text{Cr}(\text{OH})_3$ окисляется до CrO_4^{2-} , а Fe^{2+}

и далее ведут определение, как описано на с. 274. Взвешивают пиридин-роданидные комплексы. Фактор пересчета на медь — 0,1880; на цинк — 0,1925.

3. Отделение Cu^{2+} проводят электролитически. Цинк в электролизате осаждают любым известным способом.

Отделение Zn^{2+} от Cd^{2+}

Ход анализа. Разделение проводится электролитически.

Отделение Zn^{2+} от Mn^{2+}

Ход анализа. 1. Цинк осаждают хинальдиновой кислотой.

Марганец осаждают в фильтрате действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в виде сульфида MnS . Осадок растворяют в HCl , отгоняют H_2S и осаждают Mn^{2+} гидрофосфатом аммония. Взвешивают $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

2. Осаждают Zn^{2+} оксихинолином в 3 %-ной уксусной кислоте. В фильтрате осаждают Mn^{2+} также оксихинолином.

3. Можно провести разделение электролитическим способом.

Отделение Zn^{2+} от Ni^{2+}

Ход анализа. Никель Ni^{2+} осаждают 1 %-ным раствором диметилглиоксима.

Цинк Zn^{2+} осаждают в фильтрате электролитическим способом.

Отделение Zn^{2+} от Al^{3+}

Ход анализа. Цинк выделяют электролитическим способом. К раствору добавляют 3—5 г гидроксида натрия, перемешивают до растворения, и ведут электролиз при 20 °С, 1,0—0,5 А и 3,0—4,4 В.

Электролизат нейтрализуют уксусной кислотой и осаждают Al^{3+} аммиаком. Взвешивают Al_2O_3 .

Отделение Zn^{2+} от Mg^{2+} (Ba^{2+} или Ca^{2+})

Ход анализа. 1. Цинк осаждают хинальдиновой кислотой. В фильтрате осаждают Mg^{2+} гидрофосфатом аммония, взвешивают пирофосфат магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Таким же путем отделяют Zn^{2+} от Ba^{2+} или Ca^{2+} .

2. Цинк Zn^{2+} осаждают о-оксихинолином в уксуснокислом растворе. Оксихинолят магния в этих условиях растворим.

В фильтрате осаждают Mg^{2+} оксихинолином в аммиачной среде.

Отделение Zn^{2+} от PO_4^{3-}

Ход анализа. Минеральнокислый раствор нейтрализуют карбонатом натрия Na_2CO_3 до начала образования мути. Добавляют ~6 мл ледяной уксусной кислоты, разбавляют до 200 мл и нагревают, пока раствор станет прозрачным. Прибавляют раствор хинальдиновой кислоты и определяют цинк.

В фильтрате осаждают PO_4^{3-} магниальной смесью и взвешивают пирофосфат магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

ЦИРКОНИИ

Отделение Zr^{4+} от Th^{4+}

Ход анализа — см. отделение Th^{5+} от Zr^{4+}

Глава 6. МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

ВИСМУТ

Определение в азотнокислой среде

Ход анализа. Осаждение проводят в 1—2 %-ной HNO_3 (объемн.) при 80°C , 0,5—0,1 А и 2 В. За 2—3 ч выделяется ~200 мг висмута; при размешивании это же количество выделяется за 20—30 мин. Кислотность раствора не должна превышать 2 % во избежание образования пероксида висмута. Промывание электродов проводят осторожно, так как осадок не очень плотный. Перед выключением напряжения кислоту нейтрализуют аммиаком или переносят электроды под напряжением в стакан с дистиллированной водой и продолжают электролиз еще 10—30 мин.

Можно проводить электролиз из слабокислого раствора: он должен содержать 2,5 мл концентрированной HNO_3 и 6—8 г Сегнетовой соли; условия электролиза те же. Применяют сетчатый электрод.

Определение в азотно-виннокислой среде

Ход анализа. Раствор должен содержать 2,5 мл концентрированной HNO_3 и 15 г винной кислоты. Электролиз ведут при 20°C , 0,8—0,5 А и 1,9 В. При перемешивании 100 мг висмута выделяется за 7 мин. Перед промыванием, которое проводится осторожно (см. выше), кислоту нейтрализуют аммиаком.

Определение в уксуснокислой среде

Ход анализа. Раствор должен содержать 0,1 н. NaOH ; к нему добавляют 30 мл 50 %-ной CH_3COOH и 1—2 г сухой борной кислоты H_3BO_3 . Нагревают до 70°C , ведут электролиз при 0,5—0,1 А и 1,8 В, через 40 мин напряжение должно составлять 2,5 В. За 50 мин выделяется 200 мг висмута. Промывание и выключение проводят, как описано выше.

ГАЛЛИЙ

Определение в аммиачной среде

Ход анализа. Растворяют $Ga(OH)_3$ в H_2SO_4 без избытка, добавляют 10 мл концентрированного аммиака и 20—40 г сухого сульфата аммония. Электролиз ведут при 60—70 °С, 3,0—2,0 А и 3,0—3,5 В при перемешивании. За 50 мин выделяется 100 мг галлия. Затягивать электролиз не следует, так как при этом растворяется платиновый электрод.

ЖЕЛЕЗО

Определение в оксалатной среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 6—8 г оксалата аммония и 5 г хлорида аммония. Нагревают до 50 °С и ведут электролиз при 1,5—1,0 А и 2,5—3,6 В. Осадок железа не устойчив на воздухе, так как окисляется кислородом воздуха. Это следует учитывать при промывании и сушке электрода.

ЗОЛОТО

Определение в сернокислой среде

Ход анализа. Добавляют к раствору 1—2 мл концентрированной H_2SO_4 и 1—2 г ацетата аммония. Осаждение ведут сначала при 20 °С, затем во время электролиза температуру повышают до 60 °С. Выделение производят при 0,1 А и 1,0—1,3 В; 100 мг золота осаждается за 30 мин. При перемешивании 200 мг осаждается за 20 мин.

Определение в цианидной среде

Ход анализа. Добавляют к раствору пробы 5 %-ный раствор КОН до слабощелочной реакции и 1—2 г цианида калия. Ведут осаждение при 2,4—2,5 В, повышая температуру от 20 °С до 60 °С. За 2—3 ч выделяется 200 мг золота. При перемешивании, 50 °С, 0,5—0,3 А и 2,5—2,6 В за 30 мин выделяется 100 мг золота.

ИНДИЙ

Определение в формиатной среде

Ход анализа. Свежеосажденный гидроксид индия растворяют в 0,1 н. растворе H_2SO_4 без избытка и добавляют к раствору 5 г формиата аммония. Электролиз проводят при 20 °С и 3,0—1,0 А при перемешивании. При этом 100 мг индия выделяется за 30 мин.

КАДМИЙ

Определение в сернокислой среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 5 г $KHSO_4$ и концентрированной H_2SO_4 до 0,5 н. концентрации. Электролиз ведут при 20 °С, 0,2—

0,1 А и 2,4—2,8 В; за 3—4 ч выделяется 300 мг кадмия. При перемешивании 1,5—0,7 А и 2,7 В 300 мг осаждается за 30 мин. Плотность тока поддерживают на высоком уровне, так как иначе кадмий снова переходит в раствор. Мешает Cl^- и NO_3^- .

Можно проводить осаждение из нейтрального раствора; для этого добавляют к раствору 3 г KHSO_4 и 3 г CH_3COONa . Осаждение ведут при 70 °С, 1,5—0,5 А и 2,4—2,6 В при перемешивании. За 30 мин осаждается ~300 мг кадмия, однако осадок склонен к образованию губки.

Определение в аммиачной среде

Ход анализа. Добавляют к раствору пробы 20 мл концентрированного аммиака и 5 г сульфата аммония. Осаждение ведут при 40—50 °С, 1,5—0,7 А и 2,4—2,7 В при перемешивании. За 30 мин выделяется ~300 мг кадмия. Методика особенно подходит для выделения малых количеств кадмия.

Определение в цианидной среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют по каплям 0,1 н. раствор NaOH до начала образования осадка, затем еще избыток 5 мл. Добавляют к смеси цианид калия до растворения осадка и еще 0,5 г KCN . Осаждение ведут при 20 °С, 2,0—1,5 А и 2,7—3,0 В при перемешивании. За 30 мин выделяется 200 мг кадмия.

КОБАЛЬТ

Определение в аммиачной среде

Ход анализа. Раствор пробы может содержать 10—100 мг Co^{2+} . В стакане на 250 мл нейтрализуют 100 мл раствора аммиаком и добавляют еще 100 мл NH_4OH (1:1), 0,5 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 5 г NH_4F . Нагревают смесь до 60 °С, пока раствор не станет золотисто-желтым. Переводят раствор в платиновую чашку с поверхностью в 15 см² в качестве анода, катод — платиновый вращающийся. Электролиз ведут при 0,1 А до полного исчезновения окраски, далее 30 мин при 0,2 А.

Под напряжением электролит в чашке заменяют водой. Для этого раствор осторожно отсасывают из чашки и заменяют его водой. На замену и промывку расходуют до 2 л воды. Электроды промывают сначала водой, а затем чистым этанолом. Осадок кобальта должен иметь блестящий металлический вид. Бронзовая или коричневая окраска указывает на его окисление, что ведет к ошибке определения. Сушат электроды в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре. Взвешивают оба электрода, так как возможен переход платины с электрода на электрод.

Необходимо точно соблюдать условия электролиза. Мешают комплексообразователи: NO_3^- , NO_2^- , CN^- , SO_3^{2-} , их удаляют кипячением (в кислом растворе).

МАРГАНЕЦ

Определение в ацетатно-аммонийной среде

Ход анализа. К раствору пробы Mn^{2+} добавляют 10 г ацетата аммония, 2—3 г хромовокалиевых квасцов $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и 10 мл этанола. Электролиз ведут при 75—80 °С и 1,5 А; осаждение MnO_2 в платиновой чашке-аноде длится 1 ч. Осадок осторожно промывают водой, затем этанолом и сушат. Осадок MnO_2 легко прокаливают до Mn_2O_3 . Фактор пересчета на марганец составляет 0,7203.

Мешает Cl^- , его удаляют предварительно выпариванием с H_2SO_4 до белых паров.

МЕДЬ

Определение в серноокислой среде

Ход анализа. Раствор должен содержать 1,5 % H_2SO_4 (объемн.). Осаждение ведут на сетчатый платиновый электрод при 20 °С и 2 В при перемешивании. За 20 мин выделяется 100 мг меди. При 70 °С и 2 В при перемешивании 100 мг меди выделяется за 5—10 мин (без перемешивания требуется 1—3 ч, без подогревания оставляют на ночь).

Мешают: NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , AsO_3^{3-} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , MoO_4^{2-} и большие количества Fe^{3+} . Не мешают: Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , оксалат, ацетат.

Определение в азотнокислой среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют концентрированную HNO_3 до 2—34 % (объемн.) и 0,15 г $KClO_3$. Хлорат калия добавляют для устранения образования NO_2 . Электролиз ведут при 20 °С, 6 А и 2,0—2,5 В при перемешивании. За 15 мин выделяется 400 мг меди. Без перемешивания при 0,8—0,2 А и 2,4—2,5 В требуется 4—5 ч, а при 70 °С требуется 2—3 ч.

Напряжение отключают после промывки электрода, так как HNO_3 растворяет осадок меди. Влияние оксидов азота устраняют добавлением мочевины (карбамида); Fe^{3+} также мешает.

Определение в аммиачной среде

Ход анализа. К нейтральному раствору добавляют аммиак до 10—15 % (объемн.) и 3 г сульфата аммония. Осаждение ведут при 20 °С, 0,7—0,1 А и 1,7—2,0 В при перемешивании. За 30 мин выделяется 300 мг меди.

Определение в цианидной среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 2,5 г цианида калия и 1 г КОН, ведут электролиз при 60—70 °С, 1 А и 2,8—3,0 В. За 1 ч выделяется 300 мг меди.

Определение меди в формовочных и литейных медных сплавах

Сплавы меди с цинком, алюминием и никель-цинком, содержащие до 60 % меди

Ход анализа. Берут 2,5 г пробы в стакан вместимостью 400 мл, добавляют 15 мл раствора борной кислоты (40 г H_3BO_3 в 1 л воды), 2 мл фтористоводородной кислоты и 30 мл HNO_3 (1:1). Накрывают стакан часовым стеклом и по окончании реакции нагревают до полного растворения пробы.

Часовое стекло и стенки стакана обмывают 50 мл воды, накрывают стакан часовым стеклом и кипятят раствор ~5 мин для полного удаления оксидов азота. После охлаждения раствор нейтрализуют концентрированным аммиаком до выделения осадка. Осадок растворяют добавлением по каплям HNO_3 (1:1) и прибавляют еще 20 мл HNO_3 (1:1), разбавляют раствор до 300 мл водой.

Высушенные и взвешенные электроды присоединяют к прибору для электролиза, погружают в раствор и накрывают двумя половинками часового стекла. Электролиз проводят без перемешивания при плотности тока 0,6 А/дм² (при 2—2,5 А и 2,2—2,5 В). Когда раствор станет бесцветным, плотность тока уменьшают до 0,3 А/дм², половинки стекла, стержни электродов и стенки стакана промывают водой. Далее продолжают электролиз до полного выделения меди. Для проверки полноты осаждения меди катод опускают в раствор глубже на 0,5 см и наблюдают, появляется ли на чистой платине окраска меди. Если окрашивание катода не наблюдается, то стакан, не выключая прибора, заменяют таким же стаканом с 350 мл воды. Электролиз продолжают еще 15 мин. После этого катод вынимают из электролита, промывают над стаканом и отключают напряжение. Катод снимают, промывают погружением в этанол или метанол, сушат при $110 \pm 3^\circ C$ в течение 3—5 мин и после охлаждения взвешивают.

Анализ длится ~8 ч.

Одновременное определение меди и свинца в бронзе

Состав бронзы: 78—93 % Cu, 0—20 % Sn, 0—7 % Zn и 0—22 % Pb. При электролизе медь выделяется на катоде, а свинец на аноде в виде диоксида свинца PbO_2 .

Ход анализа. Растворяют 1,000 г тонкой стружки бронзы в 10 мл HNO_3 (1:1) в стакане вместимостью 200 мл, накрыв стакан часовым стеклом. По окончании бурной реакции добавляют 4—5 мл концентрированной HNO_3 и нагревают до полного растворения сплава. Раствор кипятят до удаления оксидов азота. Стекло снимают и обмывают над стаканом. Добавляют 15 мл 10 %-ного раствора нитрата аммония, нагревают до начала кипения для коагулирования метаоловянной кислоты и извлечения из нее адсорбированной меди. Дают отстояться осадку в течение 30 мин при $80—90^\circ C$ и раствор декантируют через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан. Осадок в стакане промывают декантацией горячим раствором HNO_3 (1:100), содержащим 1 % нитрата аммония. Осадок переводят на фильтр и продолжают промывание до полного удаления ионов Cu^{2+} в вытекающей жидкости (проба с 5 %-ным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$). Фильтрат с промывными водами упаривают до 100—120 мл, добавляя 0,2—0,5 г мочевины (карбамида) и проводят электролиз.

Взвешенные электроды присоединяют к источнику тока: катод (сетку) к отрицательному полюсу, анод (спираль) к положительному. Электроды располагают так, чтобы они не касались друг друга и чтобы спираль находилась в центре сетки. Если анод будет не в центре сетки катода, то осадок может получиться рыхлым. Электроды погружают в стакан с анализируемым раствором. Напряжение 2 В, сила тока 1,5 А. Раствор выдерживают на плитке при 50—60 °С (не выше!) в течение всего анализа. В стакан опускают стеклянную мешалку и включают ее. стакан закрывают двумя половинками часового стекла. Через 30 мин половинки стекла обмывают над стаканом подогретой до 60 °С водой, стенки стакана также обмывают и продолжают электролиз еще 10—15 мин. Если погруженная часть анода не покроется коричневым налетом PbO_2 , то выделение свинца считают законченным, если покроеется — электролиз продолжают.

Для выделения меди к раствору прибавляют при перемешивании 25 мл 10 %-ного раствора аммиака для нейтрализации HNO_3 . Добавляют 4 мл H_2SO_4 (1:1) и проводят выделение меди до обесцвечивания раствора. Проверяют полноту выделения меди как и свинца, наблюдая, покроеется ли свежепогруженная часть катода налетом меди. Если погруженная поверхность сетки покрывается медью, то электролиз продолжают еще 30 мин, и снова делают такую же пробу, добавляя горячую воду, чтобы погрузить в раствор новую поверхность катода. Если поверхность катода остается чистой, то электролиз считают законченным. Не прерывая тока стакан с раствором опускают и промывают над ним электроды.

Выключают напряжение, вынимают электроды и сушат в сушильном шкафу: катод при 100—105 °С в течение 5—6 мин, анод сушат при 200—220 °С в течение 1 ч. Электроды размещают в шкафу на часовом стекле или листе фильтровальной бумаги. После охлаждения электроды взвешивают. Фактор пересчета PbO_2 на свинец — 0,8662.

НИКЕЛЬ

Определение в аммиачной среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 25 мл концентрированного аммиака и 3—5 г сульфата аммония. Электролиз ведут при 20 °С, 1 А и 3—4 В; выделяется 300 мг никеля за 2 ч. При 70 °С, 4 А и 3—4 В при размешивании выделяется 500 мг никеля за 30 мин. Электролиз не следует слишком затягивать, так как платиновый электрод при этом растворяется. Мешают: NO_3^- и NO_2^- .

Определение в оксалатной среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 10—20-кратное количество оксалата аммония. Ведут осаждение при 20 °С, 1 А и 4 В. За 3 ч выделяется 300 мг никеля.

ОЛОВО

Определение в оксалатной среде

Ход анализа. Раствор пробы нейтрализуют 10 %-ным раствором КОН до начала образования осадка и добавляют по 7 г оксалата аммония

на каждые 100 мг олова. Ведут осаждение при 20 °С, 0,6—0,2 А и 2,7—3,8 В; за 8—10 ч выделяется 300 мг олова. При 60 °С, 1,5—1,0 А и 2,7—3,8 В выделяется 300 мг олова за 4—5 ч.

В ходе реакции оксалат аммония окисляется и должен добавляться на каждый 1 А/ч по 2—3 г.

Определение в сернистокислой среде

Ход анализа. Раствор пробы нейтрализуют концентрированным аммиаком до начала образования мути. Осадок устраняют добавлением 15 мл раствора сульфида аммония и 20 мл 40 %-ного раствора сульфита натрия. Электролиз ведут при 30—40 °С, 1,5 А и 1,4 В при размешивании. За 20—30 мин выделяется 100 мг олова.

ПЛАТИНА

Определение в сернокислой среде

Ход анализа. Доводят кислотность раствора до 2 % H_2SO_4 объемных. Проводят электролиз при 60 °С, 0,08—0,01 А и 1,2 В; при этом 300 мг платины выделяется за 3—4 ч. При перемешивании и при 60 °С, 0,3—0,03 А и 1,2 В выделяется 100 мг за 30 мин. Применяют платиновый электрод, покрытый медью.

Определение в солянокислой среде

Ход анализа. К раствору платинохлористоводородной кислоты добавляют 2 мл концентрированной HCl и 2 г ацетата аммония. Электролиз проводят при 60 °С, 0,10—0,03 А и 1,1—1,5 В. За 2 ч выделяется 100 мг платины.

РТУТЬ

Определение в цианидно-щелочной среде

Ход анализа. Осаждение проводят в цианидно-щелочном растворе на платиновый электрод. Добавляют к раствору пробы 10 %-ный раствор KOH до начала образования осадка и затем растворяют его в избытке цианида калия. На 100 мл раствора с 0,1 г ртути (не более) добавляют еще 5 мл раствора KOH и ведут электролиз при 0,5 А и 1,5 В в течение 2—3 ч. Осадок очень осторожно (окунанием) промывают водой, этанолом и эфиром. Сушат в эксикаторе, в котором находится чашка со ртутью.

СВИНЕЦ

Осаждение в виде PbO_2 в азотнокислой среде

Ход анализа. Концентрация HNO_3 при 0,1 г свинца в 100 мл раствора должна составлять 5—15 %; при больших количествах свинца 15—25 %. Анодное осаждение ведут в платиновой чашке при 60—90 °С, 10—1 А.

Благоприятно влияет добавление 0,1 г нитрата меди в качестве де-

поляризатора. Через 2 ч раствор разбавляют до 150 мл, добавляют HNO_3 для восстановления кислотности. Выпавший гидроксид с трудом обезвоживается. Анод осторожно промывают водой, затем этанолом и осторожно нагревают 15 мин при 600—650 °С в муфельной печи до перехода осадка в желтоватый оксид PbO , поместив чашку-электрод в закрытый кварцевый стакан. Фактор пересчета PbO на свинец — 0,9283.

Мешают: Ag^+ , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , AsO_3^{3-} , PO_4^{3-} и Cl^- .

СЕРЕБРО

Определение в серноокислой среде

Ход анализа. К азотнокислomu раствору добавляют 3—5 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до выделения белых паров. По охлаждении разбавляют водой до концентрации H_2SO_4 4 % (объемн.). Нагревают до растворения Ag_2SO_4 . Ведут электролиз при 80 °С, 0,1 А и 1,2 В. За 1 ч выделяется 100 мг серебра; при перемешивании требуется 8—10 мин. Методика особенно пригодна для отделения серебра от Pb^{2+} , Cu^{2+} , AsO_3^{3-} и Sb^{3+} .

Определение в азотнокислой среде

Ход анализа. К нейтральному раствору пробы добавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3 и 5 мл этанола для предотвращения образования Ag_2O_2 . Осаждение ведут при 50—60 °С, 0,5 А и 1,35 В. На выделение 100 мг серебра требуется 1—2 ч.

Вместо этанола можно добавить 2—3 г нитрата аммония. Электролиз ведут при 0,4—0,15 А и 1,37 В. При размешивании выделяется за 10—15 мин 300 мг серебра.

Определение в аммиачной среде

Ход анализа. Добавляют к раствору пробы 10 мл концентрированного аммиака и 3 г нитрата аммония. Электролиз ведут при 70 °С, 0,5—0,1 А и 1,25 В. За 1 ч выделяется 100 мг серебра. При перемешивании, 70 °С, 0,8—0,1 А и 1,0—1,2 В выделяется 200 мг серебра за 8 мин.

Определение в цианидно-калиевой среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют шестикратный избыток цианида калия, по сравнению с тем количеством, которое требуется для осаждения AgCN . Осадок должен раствориться с образованием прозрачного раствора. Ведут электролиз при 20 °С, 0,3—0,1 А и 3—4 В. На выделение 100 мг серебра требуется 3—4 ч.

Для убыстрения электролиза смесь нагревают до 70 °С и перемешивают. Для предотвращения выделения HCN к раствору добавляют 3 мл 2 н. раствора KOH , осаждение ведут при 1,0—0,5 А и 2,5—3,2 В. За 15 мин выделяется 200 мг серебра.

СУРЬМА

Определение в солянокислой среде

Ход анализа. Раствор пробы должен содержать 3,5 % HCl (объемн.). Добавляют 0,5—1,0 г гидразин-сульфата $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и ведут осаждение при 60 °С, 0,3 А и 0,5—0,9 В. Осаждается 100 мг сурьмы за 1—2 ч.

Можно вести электролиз при 60 °С, 0,35—0,20 А, 1,0—1,2 В и перемешивании; 100 мг сурьмы выделяется за 30 мин.

ЦИНК

Определение в сернокислой среде

Ход анализа. Устанавливают кислотность раствора пробы равной 0,1 н. H_2SO_4 . Осаждение ведут при 15 °С, 2,0—0,2 А и 4,0—5,5 В при перемешивании. За 40 мин выделяется 200 мг цинка.

Мешают: Cl^- , NO_3^- и NO_2^- .

Определение в уксуснокислой среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 5 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,5—1,0 мл ледяной уксусной кислоты. Ведут электролиз при 10—15 °С, 0,5—0,1 А и 3,3—3,5 В. За 2—3 ч выделяется 200 мг цинка.

Можно вести электролиз при 20 °С, 3,0—2,0 А и 4,0 В при перемешивании. Осаждается 300 мг цинка за 30 мин.

Определение в аммиачной среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 5 г сульфата аммония и 25 мл концентрированного аммиака. Электролиз ведут при 80 °С, 1,0—0,3 А и 4,0 В или при 50 °С, 2,5 А и 4,0 В при перемешивании.

Определение в щелочной среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 7 мл 2 н. раствора NaOH на каждые 100 мг цинка и ведут электролиз при 20 °С, 1,0—0,5 А и 3,0—4,4 В. За 3 ч выделяется 500 мг цинка.

Можно вести осаждение при 20 °С и 4,0—3,0 А при перемешивании. За 3 ч выделяется 500 мг цинка.

Мешают: Cl^- , NO_3^- и соли аммония. Обращать внимание на предотвращение окисления осадка при просушивании.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Берка А., Вултерин Я., Зыка Я.* Новые ред-окс-методы в аналитической химии. /Пер. с чешск. М.: Химия, 1968. 318 с.
- Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М.* Руководство по аналитической химии редких элементов. 2-е изд. М.: Химия, 1978. 432 с.
- Буданова Л. М., Володарская Р. С., Канаев И. А.* Анализ алюминий-евых и магниевых сплавов. М.: Metallurgia, 1966. 360 с.
- Технический анализ /Под ред. Годовской К. И., 3-е изд. М.: Высшая школа, 1979. 464 с.
- Иванова Э. И., Савостин А. П.,* Технический анализ. М.: Metallurgia, 1981. 280 с.
- Анализ металлов: Пер. с нем. /Под ред. К. Вандельбурга. М.: Metallurgia, 1984. 152 с.
- Котик Ф. И., Ибрагимов С. Г.* Контроль металлов и сплавов в машиностроении. Справочник. М.: Машиностроение, 1983. 248 с.
- Котик Ф. И.* Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. Справочник. М., Машиностроение, 1978. 192 с.
- Основы номенклатуры неорганических веществ /Под ред. Степина Б. Д. М.: Химия, 1983. 112 с.
- Карякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества. 4-е изд. М.: Химия, 1974. 408 с.
- Лазарев А. И.* Органические реактивы в анализе металлов: Справочник. М.: Metallurgia, 1980. 232 с.
- Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. 5-е изд. М.: Химия, 1979. 480 с.
- Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И.* Химический анализ производственных сточных вод. 3-е изд. М.: Химия, 1966. 278 с.
- Коростелев П. П.* Реактивы и растворы в металлургическом анализе: Справочник. М.: Metallurgia, 1977. 400 с.
- Кольтгоф И. М., Бельчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж.* Объемный анализ. Т. III; Пер. с англ. М.: Госхимиздат, 1961. 840 с.
- Грошев А. П.* Технический анализ. 2-е изд. М.: Госхимиздат, 1958. 432 с.
- Коренман И. М.* Новые титриметрические методы. М.: Химия, 1983, 176 с.
- Миллютина Т. М., Конькова О. В.* Технический анализ в металлургии цветных и редких металлов. М.: Metallurgia, 1977. 208 с.
- Степин В. В., Курбатова В. И., Федорова Н. Д.* Анализ черных металлов и сплавов. 3-е изд. М.: Metallurgia, 1980. 272 с.
- Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ /Под ред. Торочешникова Н. С. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1976. 344 с.
- Потапов В. М., Татаринчук С. Н.* Органическая химия. 2-е изд. М.: Химия, 1976. 504 с.
- Справочник химика. 2-е изд. Т. IV. М., Химия, 1965. 920 с.
- Шемякин Ф. М., Карпов А. Н., Бруснецов А. Н.* Аналитическая химия. 3-е изд. М.: Высшая школа, 1973. 560 с.
- Фритц Дж., Шенк Г.* Количественный анализ: Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 562 с.
- Руководство по аналитической химии: Пер. с нем. М.: Мир, 1975. 464 с.
- Справочник химика-аналитика. М.: Metallurgia, 1976. 184 с.
- Коростелев П. П.* Химический анализ черных металлов. М.: Metallurgia, 1979. 272 с.

Коростелев П. П. Лабораторная техника химического анализа. М.: Химия, 1981. 312 с.

Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

Определение титана, ванадия, хрома и элементов группы железа в минеральном сырье. М.: Недра, 1983. 184 с.

Годовская К. И., Толстая Л. Т. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю качества электрохимических покрытий. М.: Машиностроение, 1984. 182 с.

Правдин П. В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла. М.: Химия, 1978. 304 с.

Писаренко В. В. Основы технического анализа. М.: Высшая школа, 1972. 280 с.

Пономарев А. И. Методы химического анализа железных титаномагнетитовых и хромовых руд. М.: Наука, 1966. 320 с.

Мусакин А. П., Рачинский Ф. Ю., Суглобова К. Д. Оборудование химических лабораторий. Справочник. Л.: Химия, 1978. 480 с.

Бок Р. Методы разложения в аналитической химии: Пер. с англ. М.: Химия, 1984. 430 с.

Minczewski J., Marczenko Z. Chemia analityczna. Warszawa, Państwowe wydawnictwo naukowe, 1965, 820 S.

Galecki J. Preparatyka nieorganiczna. Warszawa, Wydawnictwo naukowo—techniczne, 1964. 968 S.

Müllr G—O. Lehrbuch der angewendten Chemie Bd. III. Quantitativ—anorganisches Praktikum. Leipzig, S. Hirzel Verlag, 1975. 604 S.

Rauscher K., Voigt J., Wilke J., Wilke K. — Th. Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis. Leipzig, 3-e Auflage. VEB Deutschen Verlag für Grundstoffindustrie, 1965. 312 S.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот:
в жаропрочных сплавах 10
— ниобиевых сплавах 12
— органических веществах 13
- Азот, соединения:
гидразин 6
гидроксиламин 7
нитраты 8, 179
нитриды 10
нитриты 7
- Алкалиметрия 87
- Алюминий:
в магниевых сплавах 17, 181
— растворе 16, 121, 179
— феррохrome 182
— электролитах 122
отделение 276, 277
- Аппаратура, назначение:
дистилляция борно-метилового эфира 187
- мышьяка 64
определение азота 10—13
— железа 28
— олова 72
— серы 88
— — совместно с углеродом 91
отгонка аммиака 9
хранение стандартных растворов титана 32, 172
- Аргентометрия 139
— примеры 122—125, 131—137
- Арсенит-нитритный метод 55—57
- Арсенометрия 141
— примеры применения 44, 54
- Аскорбиновая кислота, свойства 144
- Аскорбинометрия 144
- Барий:
в магниевых сплавах 184
— растворе 183

- Бериллий:
 в растворе 184
 — рудах 185
 — сплавах 185, 186
 отделение 278
- Бор 187
- Бром:
 свободный 18
 отделение 278, 279
- Бром, соединения:
 бромат калия, свойства 147
 броматы 18
бромиды 18
 — в растворе 122, 188
- Броматометрия 147
 — примеры применения 6, 7, 16, 22, 42, 45, 51, 52, 64, 66, 68, 74, 83, 93—95, 97, 100, 102, 107, 117, 119, 120
- Бромид-броматный метод 17, 45, 149
- Бромометрия 149
 — пример применения 65
- Ванадат аммония, свойства 150
- Ванадий:
 в алюминиевом сплаве Al—V 22
 — ниобиевых сплавах 20
 — растворе 19, 189
 феррованадии 21, 190
 — черных металлах 20
 отделение 279, 280
 совместно с хромом 19
- Ванадометрия 150
 — примеры применения 6, 26
- Вариаминбляу индикатор 145
- Висмут:
 в азотвиноокислой среде 304
 — азотнокислой среде 304
 — растворе 22, 190
 — сплавах Вуда и Розе 193
 — уксуснокислой среде 304
 отделение Bi^{3+} от Pb^{2+} 280
- Висмутатный метод 54, 56
- Водород 24
- Вольфрам 25:
 в сталях и сплавах 196
 — ферровольфраме 195
 — феррониобии 196
 отделение 281
- Вольфрамат в растворе 194
- Газоанализатор ГОУ 89, 90
- Галлий:
 в аммиачной среде 305
 — растворе 197
- Германий в растворе 198
- Джонса редуктор 29
- Дихромат калия, свойства 145
- Дихроматометрия 145
 — примеры применения 8, 26, 30, 34—37, 52, 72, 77, 95, 96
- Дюма метод 15
- Железо:
 в алюминиевых сплавах 37
 — гексацианоферрате 38, 39
 — железной руде 34
 — марганцевой руде 34
 — оксалатной среде 305
 — растворе 25, 30, 198
 — ферромарганце 35
 — ферромолибдене 36
 — феррохроме 36
 — шлаках 28
 металлургическое в рудах, шлаках 30
 отделение 281, 282
- Железоаммоний сульфат 177
- Золото:
 в растворе 39, 200
 — сернокислой среде 305
 — цианидной среде 305
 — цианистом электролите 40
 — отделение Au^{3+} от Pt^{4+} 283
- Индий:
 в растворе 201
 — формиатной среде 305
- Иод:
 в растворе 200
 отделение 283
 свободный 41
 свойства 155
- Иод, соединения:
 иодат 44, 201
 иодат калия, свойства 153
 иодид 42, 123
 совместно с иодом 43
 периодат 44, 201
- Иодатометрия 153
 — примеры применения 24, 27, 43, 60, 117, 118
- Иодидометрический метод 126
- Иодометрия 154
 — примеры применения 8, 25, 39—42, 44, 45, 47, 49, 50, 53, 58, 60, 61, 64, 65, 69, 70, 71, 73—77, 80, 82—84, 87, 92, 95, 96, 103, 106, 107

- Кадмий:**
 в аммиачной среде 306
 — магниевых сплавах 47, 204
 — медных сплавах 205
 — растворе 45, 202
 — среднокислой среде 45, 305
 — цианидной среде 46, 306
 отделение 284
- Калий:**
 в растворе 47, 205
 — силикатах 207
 — стекле 206, 207
 — шамоте 208
 отделение K^+ от Na^+ 284
- Кальций:**
 в алюминиевых сплавах 209
 — магниевых сплавах 209
 — растворе 48, 208
 отделение 285
- Квасцы** 177
- Киппа аппарат** 72
- Кислород** в растворе 49
- Кобальт:**
 в аммиачной среде 306
 — растворе 51, 210
 — сталях и сплавах 212
 отделение 285, 286
- Крахмал**, свойства 160
- Кремний** 214—219
- Кремния диоксид** в шлаке 220
- Кьельдаля метод** 9, 13
- Лантан** в растворе 221
- Либиха метод** 136
- Литий** 222, 223
- Магний:**
 в алюминиевых сплавах 225
 — растворе 52, 223
 отделение 286, 287
- Марганец:**
 в алюминиевых сплавах 56
 — ацетатно-аммонийной среде 307
 — жаропрочных сплавах 56
 — магниевых сплавах 57
 — растворе 53, 226
 — черных металлах 55
 отделение 287
- Марганец, соединения:**
 диоксид в марганцевой руде 57
 перманганат в растворе 58
- Медь:**
 в азотнокислой среде 307
 — алюминиевых сплавах 61
 — аммиачной среде 307
 — бронзе и сплавах Cu 308
 — растворе 58, 228
 — рудах 60
 — сернокислой среде 62, 307
 — смеси CuO , Cu_2O и Cu 59
 — хлориде меди 59
 — цианидной среде 307
 — электролитах 62
 отделение 287, 288
- Меркуриметрия** 162
 — примеры применения 59
- Меркурометрия** 162
 — примеры 32, 34, 124
- Микрометод**, примеры применения 42, 132
- Молибден:**
 в сталях 232
 молибдат в растворе 62, 231
 — отделение 289
- Мора соль**, свойства 177
 — метод, пример применения 137
- Мышьак** 63
 — в свинцовых сплавах 66
- Мышьак, соединения:**
 арсенат 65, 124
 — в растворе 233
 — отделение 289
 арсенит 64
 — в растворе 123, 233
- Мышьяковистый ангидрид**, свойства 142
- Натрий** 67:
 в растворе 235
 отделение 290
- Никель:**
 в алюминиевых сплавах 236
 — аммиачной среде 309
 — магниевых сплавах 237
 — медных сплавах 237
 — оксалатной среде 309
 — растворе 68, 236
 — ферросплавах 238
- Ниобий** 69
- Нитрат ртути**, свойства 161, 162
 — серебра, свойства 139
 — тория, свойства 174
- Озон** 50
- Окисления-восстановления** методы 6
- Оксалат**, свойства 168, 169
- Оксалатометрия**, пример 23
- Олово:**
 в баббитах на основе Pb 72
 — магниевых сплавах 71, 242

- оксалатной среде 309
- растворе 70, 74, 241, 242
- сернистоокислой среде 310
- серноокислом электролите 73
- сплаве 78 % Sn — 9 % Al —
5 % Cd — 8 % Zn 241
- с титаном 71
- совместно с сурьмой 74

Органические растворители 160

Осаждение:

- аммиаком 179, 184, 185, 197, 198, 201, 221, 260, 263, 270, 272, 275
- антраниловой кислотой 204, 212, 274
- ацетатом свинца 231, 232
- бензидинхлоридгидратом 195
- бензоатом аммония 181, 182
- N*-бензоил-*N*-фенилгидроксил-амином 258
- бензонноксिमом 229, 232
- бензолселенинатом аммония 254
- гексаметилентетраминном 180
- гексаминкобальтхлоридом 186
- гидролизным способом 239
- гидрофосфатом аммония 181, 202, 210, 223, 225, 226, 263, 273
- диантипирилпропилметаном 205, 256
- диантипирилфенилметаном 190
- 2,2-диметилгексадином-3,5 185
- диметилглиоксिमом 236—238, 243
- α -динафто-диметиламином 269, 270
- дипикриламином 206, 207, 272
- дифенатом аммония 193
- дихроматом калия 183
- диэтилдитиофосфатом никеля 204
- йодидом 190, 255
- купферомом 181, 189, 192, 198, 199, 229, 232, 239, 257—264
- магnezиальной смесью 234, 264, 266
- меркаптобензтиазолом 193, 200, 204, 231, 248, 256
- молибдатом аммония 265
- β -нафтохинолином 195
- нитратом меди 251
- ртути 189, 194, 231
- серебра 188, 189, 200, 201, 233, 251, 262, 269
- нитратом серебра 234
- α -нитрозо- β -нафтолом 199, 211, 212, 242

- нитрон-ацетатом 244
- нитроном 269, 270
- оксалатом 208, 209, 222
- о-оксихинолином 180, 181, 189, 193—203, 211, 225—228, 236, 247, 260, 264, 273—275
- в аммиачной среде 225
- ацетатной среде 225
- вионокислой среде 181
- натриево-щелочной тар-тратной среде 274
- уксуснокислой среде 180, 274
- щелочной среде 225
- перхлоратом 205
- пиридин-роданидом 203, 211, 227, 274
- пирогаллолом 192, 255
- роданидом 228
- салицилальдоксिमом 230, 248
- сульфат-ионом бария 249
- сульфатом 183, 184
- тетрафениларсонием 244
- тетрафенилборатом натрия 206—208, 246
- тиомочевой 191, 228
- тионалидом 192, 229, 253, 256
- уротропином 180
- фениларсоновой кислотой 257, 261
- фосфатом 191
- хинольдиновой кислотой 204, 230, 264, 275
- хлоридом 252, 253
- палладия 201
- трифенилолова 268
- хроматом 256
- щавелевой кислотой 260, 261

Палладий в растворе 242

- Перманганат калия, свойства 164
- Перманганатометрия 164
- примеры 7, 21, 24, 30, 38, 47, 48, 62, 65, 69, 75, 79, 86, 92, 94, 100—105
- Персульфатно-серебряный метод, примеры применения 53, 56, 108, 110
- Платина 243, 310
- Прокаливания методы 262

Разделения методы 276

- Растворы и реактивы, приготовление:
- азотная кислота 105
- алюмокалиевые квасцы 222

- амальгированный цинк 68, 70
 антралиловая кислота 212
 арсенит натрия 142
 арсенит-нитрит натрия 142
 аскорбиновая кислота 144
 ацетат нитрона 179
 бензидинхлоридгидрат 195
 бромат калия 148
 бромид-бромат 17, 98, 149
 гексамминокобальтхлорид 186
 гексацаноферрат калия 138
 гидроксид марганца 136
 — натрия 105
 гидрохинон 40, 115
 о-данизидин 40
 2,2-диметилгександин-3,5 186
 α-динафтодиметиламин 179
 дипикриламид, 3 %-ный 206
 дифенат аммония 194
 дифенил-2,2-дикарбоновая кислота 194
 дихромат калия 146
 диэтилдитиофосфат никеля, 0,025M 47
 желатина 219
 железоаммонийные квасцы 123
 желтая кровяная соль 138
 золотого, стандартный р-р 40
 иод, 0,1 н. 156
 иодат калия 154
 иодид, щелочной раствор 50
 кадмий с о-фенантролином, 0,01M 198
 карбоната цинка или карбоната кадмия суспензия 84
 Кюпа смесь 34
 крахмал 160
 магnezияльная смесь 234, 265
 магнийуранилацетат 235
 метиленовая синяя 71
 молибдат аммония 105, 265
 мышьяковистый ангидрид 142
 β-нафтохинолин, 2 %-ный 196
 нитрат ртути 161, 163
 — серебра 139
 — тория 174
 α-нитрозо-β-нафтол 212, 213
 оксалат аммония, 0,1 н. 23
 оксида цинка суспензия 214
 о-оксихинолин 98, 117, 181, 197
 δ-оксихинолин, 5 %-ный 17
 пальмитат калия, 0,1 н. 49
 перманганат калия 163
 пероксид водорода, 0,1 н. 114
 Рейнке соль, 1 %-ный 246
 роданид калия 171
 сульфат железа, 0,02 н. 20
 — титана 172
 — церия 176
 — цинка 39, 138
 тетрафенилборат натрия 206
 тиосульфат натрия 157
 титан, 0,1 н. 31
 фенилсерная кислота 15
 фенилантралиловая кислота 20
 ферроин, 0,05M 115
 формиат аммония 243
 хинальдиновая кислота 204
 хлорамин Т, 0,1 н. 27
 хлорид железа 24
 — марганца 50
 — натрия 129, 140
 — олова, 0,1 н. 33
 — титана 172
 Циммермана-Рейнгардта 24, 26
 цинк-уранил-ацетат 68
 цитрон-ацетат 245
 щавелевая кислота 168
 Редокс методы 6
 Рений 75, 244
 Роданид-ион 124, 125
 Роданиды, определение 125, 247
 — свойства 170
 Роданометрия 170
 — пример применения 126
 Ртуть:
 в растворе 75, 76, 126, 245
 — цианид-щелочной среде 310
 Рубидий 246
 Свинец:
 в азотнокислой среде 310
 — растворе 77, 126, 246
 — типографском сплаве 248
 отделение 293, 294
 Селен:
 в растворе 248
 — рудах 80
 — сталях 249
 Селеновая кислота 79
 Сера:
 в боксите 251
 — растворе 249
 — — персульфатная 86
 — — сульфатная 85, 129
 — — сульфидная 82, 250
 — — сульфитная 83
 — — тиосульфатная 83, 250
 — смеси S^{2-} , SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ 84
 — сталях и чугунах 87
 — сточных водах 130, 251
 — ферросплавах 87, 252

- отделение SO_3^{2-} от $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 294
- Серебро:
- в азотнокислой среде 311
 - растворе 127, 252
 - сернокислой среде 311
 - сплавах 128, 253
 - цианидно-калиевой среде 311
- отделение 295
- Скандий 254
- Стандартизация:
- гравиметрическим методом 141, 178
 - по гидразину сернокислому 152
 - дихромату калия 151, 158, 173
 - железной руде 163, 173
 - железоаммонийным квасцам, 0,1 н. раствору 173
 - железу металлическому 169
 - иоду 143, 145
 - Мора методу 140
 - соли 144, 151
 - мышьяковистому ангидриду 148, 156
 - нитрату серебра 171
 - оксалату 168, 169, 176
 - оксиду меди (I) 159
 - олову, 0,1 н. раствору 154
 - перманганату калия 143, 173
 - роданиду калия 141
 - ртути 171
 - стандартному образцу 143, 157
 - сульфату гидразина 154
 - сурьме 149
 - тиосульфату натрия 148, 156, 170, 177
 - Фаянса методу 141
 - фортепианной проволоке 152
 - хлориду натрия 140, 164
 - щавелевой кислоте 167
- титрованием с ализарином С 175
- Стронций 254
- Сульфат-ион 129, 130
- Сульфат титана, свойства 172
- церия, свойства 175
- Сурьма:
- в растворе 92, 255
 - руде 94
 - солянокислой среде 312
 - типографском сплаве 93
- отделение 295
- Таллий в магниевых сплавах 256
- растворе 94, 255
- Тантал:
- в растворе 258
 - сталях 257
- отделение 296
- тантал в растворе 257
- Теллур в растворе 259
- теллуридах Cd, Zn и Hg 96
- Теллуристая кислота 95
- Теллуровая кислота 96
- Тиосульфат натрия, свойства 157
- Тиоцианат аммония, свойства 170
- калия, свойства 171
- Титан:
- в диоксиде титана 98
 - ильменитовых концентратах 98
 - растворе 96, 259
 - ферротитане 99
- определение 296, 297
- Титанометрия 171
- пример применения 31
- Титрования растворы:
- арсенит-нитрит 56
 - гидрохинон 114, 115
 - железоаммонийные квасцы 98, 99
 - метиленовая синяя 74
 - Мора соль 21
 - нитрат бария 129, 130
 - пальминат калия 48
 - пероксид водорода 113
 - сульфат железа 98
 - цинка 38
 - ферроцианид 137, 138
 - хлорид бария 129, 130
- Тищенко склянки 72
- Ториметрия 174
- пример применения 132
- Торий 260:
- в магниевых сплавах 261
 - растворе 100
- отделение 297, 298
- Углерод в карбонатах 262
- Уран, отделение 298
- Уранил-ион в растворе 101, 263
- Фаянса метод, пример 122
- Феррометрия, примеры применения 109, 111—113, 115, 116
- Ферроцианидный метод 46
- Фольгардта метод, примеры применения 122—124
- Фосфор:
- в железных сплавах 103
 - феррованадии 266
 - красный 102

- отделение 298, 299
- фосфат 103
 - в растворе 264
- фосфит 103
- Фосфористая кислота 103
- Фтор:
 - в растворе 105, 131, 267
 - электролите борофторо-водородного свинцевания 133
- Фторометрия, примеры 121, 122
- Хлор:
 - свободный 106
 - отделение 300
- Хлор, соединения:
 - гипохлорит 106
 - перхлорат 136
 - в растворе 270
 - хлорат 107
 - в растворе 269
 - хлорид в растворе 133, 268
 - — сточных водах 135
 - — электролите аммиакатно-хлоридного цинкования 135
 - натрия, свойства 140
 - титана, свойства 172
- Хлорноватистая кислота 106
- Хром:
 - в рудах 111
 - сталях 108, 109, 112
 - феррохроме 110
 - электролите 112, 113
 - отделение 300, 301
- Хром-ион 107, 108
 - в растворе 270
- Хроматометрия, пример 126
- Цезий в растворе 272
- Церий:
 - в мишметалле 116
 - растворе 113, 272
 - сплаве с магнием 115
 - чугуна 115
 - отделение от РЗЭ 302
- Цериметрия 175
 - примеры применения 25, 27, 38, 59, 63, 65, 76, 92, 95, 100
- Цианид в растворе 136, 262
- Цинк:
 - в алюминиевых сплавах 118
 - аммиачной среде 312
 - растворе 116, 137, 273
 - сернокислой среде 312
 - сточных водах 119, 138
 - уксуснокислой среде 312
 - щелочной среде 312
 - электролите пирофосфатного латунирования 118
 - отделение 302, 303
- Цирконий:
 - в растворе 120, 275
 - отделение 303
- Щавелевая кислота, свойства 167
- Электрогравиметрия 304