

## 1. МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ РЕАКТИВОВ

Растворы готовят различной концентрации: разбавленные, насыщенные, процентные, буферные, эталонные (или образцовые) и титрованные [7].

Растворы в лабораториях обычно готовят на дистиллированной воде. Дистиллированную воду получают перегонкой природной воды. Наиболее удобен для получения дистиллированной воды перегонный куб с электрическим обогревом, так как в этом случае вода не загрязняется продуктами сгорания газа. При определении микроэлементов, как правило, пользуются бидистиллятом, т.е. водой, которую перегоняют дважды. Для получения воды, пригодной для аналитических целей, часто используют ионообменные установки, которые позволяют получать катионированную воду, т.е. воду, свободную от катионов, или полностью обессоленную воду, называемую деминерализованной водой.

При получении катионированной воды водопроводную воду пропускают через катионит в Н-форме. В процессе катионирования вода подкисляется и ее нельзя использовать для приготовления водных вытяжек и определения рН.

Деминерализованная вода лишена этого недостатка, и величина ее рН колеблется в пределах 6,6—6,8. Деминерализованную воду получают, пропуская природную (водопроводную) воду через катионитовый и анионитовый фильтры. В зависимости от того, какое количество обессоленной воды требуется для работы, установка для получения деминерализованной воды может быть различной сложности.

В трубку из стекла или прозрачной пластмассы (плексигласа, полистирола) высотой 30—33 см и диаметром 3,5—4 см с битым стеклом помещают ионообменные смолы в следующем порядке: сначала катионит в Н-форме в количестве 40 г, а затем анионит в ОН-форме в количестве 50 г. Иониты отделяют друг от друга прокладкой из стеклянной ваты. Водопроводную воду направляют в верхнюю часть колонки и пропускают через фильтр со скоростью 300 мл/ч.

При такой скорости производительность колонки равна 6–7 л/сут. Через описанную установку можно пропустить без перезарядки 30–35 л московской водопроводной воды.

Прошедшую через колонку воду периодически контролируют на ионы кальция по мурексиду и на ионы хлора пробой с  $\text{AgNO}_3$ . После “проскока” ионов хлора или ионов кальция катионит и анионит вынимают из колонки отдельно и переносят в стаканы. Катионит для регенерации заливают 5 %-ным раствором  $\text{HCl}$  и оставляют на 10–12 ч, после чего кислоту сливают и катионит отмывают дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов хлора. Анионит регенерируют 28 %-ным раствором  $\text{NaOH}$  и отмывают от щелочи дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по фенолфталеину.

В лабораторных условиях пользуются более сложной установкой производительностью 22 л/ч. Эта установка состоит из двух трубок-колонок высотой 60 см и диаметром 4,5 см. В трубки загружают по 500 г заряженных ионообменных смол: в одну — Н-катионит, в другую — ОН-анионит. Водопроводный кран соединяют резиновой трубкой с отводной трубкой в пробке колонки с катионитом. Вытекающую из фильтра кислотную воду направляют в колонку с анионитом. Скорость фильтрации не должна превышать 400 мл/мин.

После того как через смолу будет пропущено 100 л воды, с целью контроля за работой фильтра следует периодически (примерно через 10 л) брать пробы для испытания. Пробу берут из воды, прошедшей через катионит. Испытание производят титрованием 25 мл кислотной воды 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  по метиловому оранжевому. Если наблюдается резкое падение кислотности в воде, фильтрацию прекращают и проводят регенерацию ионообменных смол. Фильтры могут работать 5–6 лет.

Для загрузки колонки катионитом можно использовать смолы КУ-2, СБС, СБСР, МСФ или СДВ-3. Из анионитов пользуются смолами марки ЭДЭ-10П, ММГ-1 или Н-О. Следует иметь в виду, что анионит ЭДЭ-10П обычно содержит много хлора, поэтому требует более длительной отмывки щелочью, а затем дистиллированной водой.

Главное требование к воде для химического анализа — это отсутствие примесей в таком количестве, которое может быть определено применяемым в данном анализе методом. Поскольку в природной воде всегда присутствуют ионы кальция, магния, сульфата и хлорида, требования к очистке воды от этих ионов должны быть высокими в том случае,

когда выполняют валовой анализ, анализ водной вытяжки, определение обменных оснований.

В том же случае, когда готовят растворы для определения рН солевой вытяжки, определения обменной и гидролитической кислотности, углерода по Тюрину, растворы можно приготовить на природной воде (если нет дистиллированной), так как для первых трех анализов требуется определенная величина рН, которую устанавливают добавлением кислоты или щелочи. Содержание углерода в водопроводной воде обычно незначительно и не влияет на результаты анализа. Лучше проверить качество воды контрольным опытом. При наличии такого контроля любую природную воду можно использовать для приготовления растворов и в других случаях, если нет дистиллированной воды.

### **1.1. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ**

Разбавленные растворы получают разбавлением концентрированных кислот и аммиака. В выражениях "разбавленный 1 : 1, 1 : 2, 2 : 3 и т.д." первая цифра показывает объем кислоты или аммиака, а вторая — объем воды, взятой для разбавления. Разбавленные растворы используют для нейтрализации, подкисления, растворения осадков и других операций, где требуется сильноокислая или сильнощелочная среда. Разбавленные растворы 1 : 100, 1 : 200 и т.д. используют для промывания осадков.

### **1.2. НАСЫЩЕННЫЕ РАСТВОРЫ**

Насыщенными называют растворы, которые содержат наибольшее количество вещества, способное раствориться в данном объеме растворителя при комнатной температуре.

Приступая к приготовлению насыщенного раствора, устанавливают по табл. П1.1 содержание растворяемого вещества в 100 г насыщенного раствора при комнатной температуре, если раствор получают с целью перекристаллизации вещества. Рассчитывают количество вещества, необходимое для приготовления насыщенного раствора в заданном объеме, отвешивают это количество на технических весах с небольшим избытком, помещают в стакан или колбу и добавляют дистиллированную воду в таком количестве, чтобы при комнатной температуре растворить в ней возможно большее количество данного вещества.

Таблица П1.1

Содержание безводного вещества (в г) в 100 г насыщенного раствора  
при разной температуре

| Формула<br>вещества  | Крис-<br>тали-<br>зацион-<br>ная<br>вода | Температура, °C |      |       |         |         |       |       |
|--|--|-----------------|------|-------|---------|---------|-------|-------|
|  |  | 0               | 10   | 20    | 40      | 60      | 80    | 100   |
| AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>                 | —  | 0,72            | 0,88 | 1,04  | 1,41    | 1,89    | 2,52  | —     |
| AgNO <sub>3</sub>  | —  | 53,5            | 61,8 | 68,6  | 77,0    | 82,5    | 86,7  | 90,1  |
| AgNO <sub>2</sub>  | —  | 0,16            | 0,22 | 0,34  | 0,72    | 1,31    | —     | —     |
| Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | —  | 0,57            | 0,69 | 0,79  | 0,98    | 1,15    | 1,30  | 1,41  |
| AlCl <sub>3</sub>  | 6H <sub>2</sub> O                        | 43,8            | 44,9 | 45,9  | 47,3    | 48,1    | 48,6  | 49,0  |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                | 18H <sub>2</sub> O                       | 23,8            | 25,1 | 26,6  | 31,4    | 37,1    | 42,2  | 47,1  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | —  | 1,1             | 1,5  | 2,2   | 4,0     | 6,2     | 9,5   | 15,7  |
| Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | 3H <sub>2</sub> O                        | 59,0            | 63,0 | 71,0  | —       | —       | —     | —     |
| BaCl <sub>2</sub>  | 2H <sub>2</sub> O                        | 24,0            | 25,0 | 26,3  | 29,0    | 31,7    | 34,4  | 37,0  |
| Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                              | —  | 4,8             | 6,5  | 8,1   | 12,4    | 16,9    | 21,3  | 25,5  |
| Ba(OH) <sub>2</sub>  | 8H <sub>2</sub> O                        | 1,67            | 2,48 | 3,89  | 8,22    | 20,94   | 101,4 | —     |
| Br <sub>2</sub>  | —  | 4,22            | 3,40 | 3,20  | —       | —       | —     | —     |
| CO <sub>2</sub> *  | —  | 0,33            | 0,23 | 0,17  | 0,10    | 0,06    | —     | —     |
| Ca(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | 2H <sub>2</sub> O                        | 37,4            | 36,0 | 34,7  | 33,2    | 33,7    | 33,5  | —     |
| CaCl <sub>2</sub>  | 6H <sub>2</sub> O                        | 37,3            | 39,4 | 42,7  | —       | —       | —     | —     |
| CaCl <sub>2</sub>  | 4H <sub>2</sub> O                        | —               | —    | —     | 53,5    | 57,8    | 59,5  | 61,4  |
| CaCl <sub>2</sub>  | 2H <sub>2</sub> O                        | —               | —    | —     | —       | 57,8    | 59,5  | 61,4  |
| Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                             | —  | 16,15           | —    | 16,60 | 17,05   | 17,50   | 17,95 | 18,40 |
| Ca(OH) <sub>2</sub>  | —  | 0,19            | 0,18 | 0,17  | 0,14    | 0,12    | 0,09  | 0,08  |
| CaSO <sub>4</sub>  | 2H <sub>2</sub> O                        | 0,18            | 0,19 | 0,20  | 0,21    | 0,20    | —     | 0,16  |
| Cl <sub>2</sub> *  | —  | 1,46            | 0,98 | 0,72  | 0,45    | 0,32    | 0,22  | —     |
| KIO <sub>3</sub>   | —  | 4,74            | —    | 8,14  | 12,88   | 18,52   | 24,88 | 32,26 |
| KClO <sub>3</sub>  | —  | 3,2             | 4,8  | 6,8   | 12,7    | 20,6    | 28,4  | 36,0  |
| KOH  | —  | 49,2            | 50,8 | 52,8  | —       | —       | —     | —     |
| KNO <sub>3</sub>   | —  | 11,6            | 17,7 | 24,1  | 39,1    | 52,5    | 62,8  | 71,1  |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                 | —  | 6,87            | 8,47 | 10,0  | 13,0    | 15,4    | 17,6  | 19,4  |
| KHSO <sub>4</sub>  | —  | 33,9            | —    | 48,0  | 62,9    | —       | —     | 113,6 |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                 | —  | 51,9            | 52,2 | 52,8  | 53,9    | 55,9    | 58,3  | 60,9  |
| KHCO <sub>3</sub>  | —  | 18,4            | 21,7 | 24,9  | 31,2    | 37,5    | —     | —     |
| K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                                | —  | 36,4            | 37,9 | 38,9  | 40,1    | 42,1    | 44,5  | 46,5  |
| K <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub>                                | —  | 4,43            | 7,4  | 12,4  | 25,9    | 46,1    | 68,6  | 94,1  |
| KMnO <sub>4</sub>  | —  | 2,83            | 4,4  | 6,4   | 12,56   | 22,2    | —     | —     |
| K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                   | —  | 28,4            | 36,2 | 44,7  | 64,0    | 83,2    | 106,6 | —     |
| KCNS   | —  | 177,0           | —    | 217,5 | 325     | 420     | —     | 674   |
|  |  |                 |      |       | (50 °C) | (70 °C) |       |       |
| KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                             | 12H <sub>2</sub> O                       | 3,1             | 4,4  | 5,7   | 12,0    | 26,1    | 51,5  | —     |
| K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>                             | —  | 30,0            | 36,6 | 42,9  | 61,3    | —       | —     | 77,6  |
| K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>                             | 3H <sub>2</sub> O                        | 14,9            | 21,2 | 28,9  | 42,7    | 55,9    | 68,6  | 77,8  |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                | —  | —               | 15,5 | 18,5  | —       | 33,40   | 41,30 | —     |
| MgCl <sub>2</sub>  | 6H <sub>2</sub> O                        | 34,6            | 34,9 | 35,3  | 36,5    | 37,9    | 39,8  | 42,2  |
| MgSO <sub>4</sub>  | 7H <sub>2</sub> O                        | —               | 23,6 | 26,8  | 31,3    | 35,5    | 38,6  | 40,6  |
| Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                              | 6H <sub>2</sub> O                        | 62,6            | —    | 70,1  | 78,9    | 91,2    | 106,2 | —     |
| MnCl <sub>2</sub>  | 4H <sub>2</sub> O                        | 38,3            | —    | 42,4  | —       | —       | —     | —     |

Продолжение табл. П1.1

| Формула<br>вещества  | Крис-<br>тали-<br>зацион-<br>ная<br>вода | Температура, °C |       |       |       |                 |       |       |
|--|--|-----------------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|
|  |  | 0               | 10    | 20    | 40    | 60              | 80    | 100   |
| MnCl <sub>2</sub>  | 2H <sub>2</sub> O                        | —               | —     | —     | —     | 52,1            | 53,0  | 53,7  |
| MnSO <sub>4</sub>  | 7H <sub>2</sub> O                        | 53,23           | 60,01 | —     | —     | —               | —     | —     |
| MnSO <sub>4</sub>  | 5H <sub>2</sub> O                        | —               | 59,5  | 62,9  | —     | —               | —     | —     |
| MnSO <sub>4</sub>  | 4H <sub>2</sub> O                        | —               | —     | 64,5  | 68,6  | —               | —     | —     |
| MnSO <sub>4</sub>  | H <sub>2</sub> O                         | —               | —     | —     | —     | 55,0            | 48,0  | 34,0  |
| Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 6H <sub>2</sub> O                        | 102,0           | 117,9 | 142,8 | —     | —               | —     | —     |
| MoO <sub>3</sub>   | —  | —               | —     | 0,14  | 0,48  | 1,21            | 2,12  | —     |
| CoCl <sub>2</sub>  | 6H <sub>2</sub> O                        | 30,2            | 31,1  | 34,9  | 39,4  | —               | —     | —     |
| CoCl <sub>2</sub>  | 2H <sub>2</sub> O                        | —               | —     | —     | —     | 48,4            | 49,0  | 50,7  |
| Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 6H <sub>2</sub> O                        | 45,7            | —     | 50,0  | 55,9  | —               | —     | —     |
| Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 3H <sub>2</sub> O                        | —               | —     | —     | —     | 62,0            | 68,0  | —     |
| CoSO <sub>4</sub>  | 7H <sub>2</sub> O                        | 20,3            | 23,4  | 26,6  | 32,8  | —               | —     | —     |
| CoSO <sub>4</sub>  | 6H <sub>2</sub> O                        | —               | —     | —     | —     | 35,5            | —     | —     |
| CoSO <sub>4</sub>  | H <sub>2</sub> O                         | —               | —     | —     | —     | —               | 35,0  | 28,0  |
| CrO <sub>3</sub>   | —  | 62,0            | —     | 62,5  | 63,5  | 65,1            | —     | 67,4  |
| CuCl <sub>2</sub>  | 2H <sub>2</sub> O                        | 40,7            | 41,5  | 42,2  | 44,7  | —               | 49,8  | —     |
| Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 6H <sub>2</sub> O                        | 45,0            | 50,0  | 55,6  | 61,5  | —               | —     | —     |
| Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 3H <sub>2</sub> O                        | —               | —     | —     | —     | 64,2            | 67,5  | —     |
| CuSO <sub>4</sub>  | 5H <sub>2</sub> O                        | 12,9            | 14,8  | 17,2  | 22,8  | 28,1            | 34,9  | 42,4  |
| FeCl <sub>3</sub>  | 6H <sub>2</sub> O                        | 42,7            | 45,0  | 47,9  | —     | —               | 84,0  | 84,3  |
| FeSO <sub>4</sub>  | 7H <sub>2</sub> O                        | 13,5            | 17,0  | 21,0  | 28,7  | 35,5            | 30,3  | —     |
| FeSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ×<br>× SO <sub>4</sub> <sup>**</sup>                                       | 6H <sub>2</sub> O                        | 15,1            | 18,1  | 21,2  | 27,8  | 34,8            | 42,2  | —     |
| Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ×<br>× (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ×<br>× SO <sub>4</sub> <sup>***</sup> | 24H <sub>2</sub> O                       | —               | —     | 44,15 | —     | —               | —     | —     |
| H <sub>2</sub> S   | —  | 0,67            | 0,55  | 0,45  | 0,29  | —               | —     | —     |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>   | —  | 2,66            | 3,57  | 5,04  | 8,72  | 14,81           | 23,62 | 40,3  |
| KI   | —  | 127,9           | 136,1 | 144,2 | 160,0 | 176,0           | 192,0 | 209,0 |
| KF   | —  | 44,72           | 53,55 | —     | —     | —               | —     | —     |
| KF   | 4H <sub>2</sub> O                        | —               | —     | 94,93 | 108,1 | —               | —     | —     |
| KF   | 2H <sub>2</sub> O                        | —               | —     | —     | —     | 142,2           | 150,1 | —     |
| KBr  | —  | 34,5            | —     | 39,7  | 43,2  | 46,6            | 48,8  | 51,2  |
| KCl  | —  | 22,2            | 23,8  | 25,5  | 28,7  | 31,3            | 33,8  | 36,0  |
| KBrO <sub>3</sub>  | —  | 3,0             | 4,5   | 6,4   | 11,7  | 18,6            | 25,3  | 33,2  |
| NH <sub>4</sub> F  | —  | 50,0            | —     | —     | —     | —               | —     | —     |
| NH <sub>4</sub> Cl   | —  | 23,0            | 25,0  | 27,0  | 31,4  | 35,6            | 39,6  | 43,6  |
| NH <sub>4</sub> CNS  | —  | 119,4           | 143,9 | 170,2 | —     | —               | —     | —     |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | H <sub>2</sub> O                         | 2,4             | 3,2   | 4,5   | —     | —               | —     | —     |
| NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>   | —  | 11,9            | 15,8  | 21,0  | 24,2  | 31,0            | —     | —     |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>  | —  | 54,2            | 59,1  | 63,9  | 74,8  | 80,4            | 86,2  | 91,0  |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | —  | 41,4            | 42,2  | 43,0  | 44,8  | 46,8            | 48,8  | 50,8  |
| NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>  | —  | —               | —     | 4,8   | 13,2  | 30,5            | —     | —     |
| NaI  | 2H <sub>2</sub> O                        | 61,4            | 62,8  | 64,2  | 67,2  | (70 °C)<br>72,0 | —     | —     |

Продолжение табл. П1.1

| Формула вещества   | Кристаллическая вода | Температура, °C |                 |                 |       |       |             |       |
|--|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------------|-------|
|  |                      | 0               | 10              | 20              | 40    | 60    | 80          | 100   |
| NaF  | —                    | 3,53            | 4,01<br>(15 °C) | 4,17            | 4,40  | 4,68  | 4,89        | 5,08  |
| NaBr   | 2H <sub>2</sub> O    | 44,3            | —               | 47,5            | 51,4  | 54,1  | 54,2        | 54,8  |
| NaCl   | —                    | 35,7            | 35,8            | 36,0            | 36,6  | 37,3  | 38,4        | 39,8  |
| NaBrO <sub>3</sub>   | —                    | 27,5            | —               | 34,5            | 50,2  | 62,5  | 75,7        | 90,9  |
| NaIO <sub>3</sub>  | H <sub>2</sub> O     | 2,5             | —               | 9,0             | 13,3  | 19,8  | —           | —     |
| NaOH   | —                    | —               | 34,0            | 52,2            | 56,3  | 63,5  | 75,5        | 77,6  |
| Na <sub>2</sub> S  | 9H <sub>2</sub> O    | —               | 13,4            | 15,8            | 22,2  | 28,1  | 32,9        | —     |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | 10H <sub>2</sub> O   | 4,5             | 8,2             | 16,1            | —     | —     | —           | —     |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | —                    | —               | —               | —               | 48,8  | 45,3  | 43,7        | 42,5  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                                | 7H <sub>2</sub> O    | 13,9            | 20,0            | 26,9            | 28,0  | 28,8  | 28,3        | —     |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 5H <sub>2</sub> O    | 34,4            | 37,9            | 41,2            | 50,7  | 67,4  | 71,3        | 72,7  |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                | 10H <sub>2</sub> O   | 7,0             | 12,5            | 21,5            | 33,2  | 31,7  | —           | 31,0  |
| NaHCO <sub>3</sub>   | —                    | 6,9             | 8,15            | 9,6             | 12,7  | 16,4  | Разлагается |       |
| Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                               | 10H <sub>2</sub> O   | 31,70           | 50,17           | 88,7            | —     | —     | —           | —     |
| NaNO <sub>2</sub>  | —                    | 41,9            | 43,8            | 45,8            | 49,6  | —     | 57,0        | 62,0  |
| NaNO <sub>3</sub>  | —                    | 42,2            | 44,5            | 46,8            | 51,2  | 55,5  | 59,7        | 64,5  |
| NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>                 | 3H <sub>2</sub> O    | 26,6            | 29,0            | 31,7            | 39,5  | 58,2  | 60,5        | 63,0  |
| Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                  | 10H <sub>2</sub> O   | 1,9             | 2,4             | 4,1             | 8,8   | 15,1  | —           | —     |
| Na <sub>2</sub> B <sub>3</sub> O <sub>7</sub>                  | 5H <sub>2</sub> O    | —               | —               | —               | —     | —     | 31,2        | 55,2  |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                               | 12H <sub>2</sub> O   | 1,8             | 3,7             | 7,2             | 35,6  | 47,6  | 49,3        | 51,0  |
| NaVO <sub>3</sub>  | —                    | —               | —               | —               | 26,23 | 32,97 | —           | —     |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                              | 6H <sub>2</sub> O    | 21,8            | 24,2            | 27,4            | —     | 35,4  | 38,7        | 44,0  |
| NiSO <sub>4</sub>  | 7H <sub>2</sub> O    | 27,22           | 32,0            | —               | —     | —     | —           | —     |
| NiCl <sub>2</sub>  | 6H <sub>2</sub> O    | 34,5            | 36,0            | 37,9            | 42,3  | 44,8  | —           | 46,4  |
| Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | 3H <sub>2</sub> O    | —               | 45,6<br>(15 °C) | 55,0<br>(25 °C) | —     | —     | —           | —     |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                              | —                    | 26,7            | 30,8            | 34,3            | 41,0  | 46,8  | 51,8        | 56,0  |
| SO <sub>2</sub> *  | —                    | 22,83           | 16,21           | 11,29           | 5,41  | —     | —           | —     |
| ZnSO <sub>4</sub>  | 7H <sub>2</sub> O    | 29,4            | 32,0            | —               | —     | —     | 46,2        | 100,0 |
| Органические кислоты   |                      |                 |                 |                 |       |       |             |       |
| Бензойная<br>C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>      | —                    | 0,17            | 0,21            | 0,29            | 0,55  | 1,15  | —           | —     |
| Винная<br>C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>         | —                    | 53,5            | 55,8            | 58,2            | 63,8  | 68,6  | 73,2        | 77,5  |
| Щавелевая<br>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>      | 2H <sub>2</sub> O    | 3,42            | 6,08            | 8,69            | 17,7  | 30,7  | 45,8        | 54,8  |
| Янтарная<br>C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>       | —                    | 2,72            | 4,31            | 6,28            | 13,9  | 26,4  | 41,5        | 54,7  |

\*При 101,32 кПа (760 мм рт. ст.).

\*\*Соль Мора.

\*\*\*Железоаммонийные квасцы.

Стакан или колбу ставят на огонь и осторожно нагревают, все время перемешивая содержимое. Без перемешивания стакан или колба могут лопнуть от местного перегрева.

После того как вещество растворится полностью, раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр. Поскольку вещество для растворения взято в небольшом избытке по сравнению с его растворимостью при комнатной или заданной температуре, при охлаждении часть его выпадает на дно в виде кристаллов, что и служит признаком насыщения раствора.

### 1.3. ПРОЦЕНТНЫЕ РАСТВОРЫ

Процентные растворы твердых веществ обычно готовят в объемно-массовых соотношениях.

Объемно-весовыми процентными растворами называют такие, когда в 100 мл раствора содержится то или иное количество растворенного вещества (в г). В этом случае берут на технических весах навеску безводного вещества: для 1 %-ного раствора — 1 г на 100 мл раствора, для 2 %-ного — 2 г и т.д., переносят его в измерительный цилиндр, наливают некоторое количество дистиллированной воды и полностью растворяют навеску. Доводят объем раствора до заданного дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через складчатый бумажный фильтр в реактивную склянку.

Если требуется приготовить большое количество процентных растворов твердых веществ, например 8–10 л и больше, вычисляют необходимое количество растворяемого вещества, взвешивают его (если оно больше 200 г) на технических весах грузоподъемностью 1 кг, растворяют в возможно малом количестве воды и фильтруют в бутыл, на которой имеется отметка заданного объема. Доливают бутыл до метки дистиллированной водой, перемешивают и используют в работе.

Когда готовят процентный раствор из соли, имеющей кристаллизационную воду, навеску вычисляют на безводную соль.

Процентные растворы жидких кислот и аммиака готовят в массовом соотношении.

Весовыми процентными растворами называют такие, когда в 100 г раствора содержится то или иное количество растворенного вещества (в г).

Перед тем как приступить к приготовлению процентных растворов кислот и аммиака, проверяют плотность того рас-

твора кислоты или аммиака, из которого будут готовить заданный раствор. Проверка плотности концентрированных кислот и аммиака необходима, так как при хранении их плотность может измениться вследствие летучести (HCl, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH) или гигроскопичности (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Допустим, что требуется приготовить 5 л 10 %-ного раствора HCl. По табл. П1.2 узнают, что плотность 10 %-ного раствора HCl составляет 1,0474. Следовательно, в 5 л этого раствора содержится  $1,0474 \cdot 5000 = 5237$  г HCl. В данном количестве 10 %-ного раствора соляной кислоты содержится следующее количество хлористого водорода:

$$X = \frac{5237 \cdot 10}{100} = 523,7 \text{ г.}$$

Таблица П1.2

Концентрация и плотность главных кислот и щелочей при 20 °С

| Массовая концентрация, % | Плотность, г/см <sup>3</sup>   |                  |        |        |        |                 |
|--------------------------|--------------------------------|------------------|--------|--------|--------|-----------------|
|                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | HCl    | KOH    | NaOH   | NH <sub>3</sub> |
| 1                        | 1,0051                         | 1,0036           | 1,0032 | 1,0093 | 1,0095 | 0,9939          |
| 2                        | 1,0118                         | 0,0091           | 1,0082 | 1,0187 | 1,0207 | 0,9895          |
| 3                        | 1,0184                         | 1,0146           | 1,0132 | 1,0280 | 1,0318 | 0,9852          |
| 4                        | 1,0250                         | 1,0201           | 1,0181 | 1,0374 | 1,0428 | 0,9811          |
| 5                        | 1,0317                         | 1,0256           | 1,0230 | 1,0468 | 1,0538 | 0,9770          |
| 6                        | 1,0385                         | 1,0312           | 1,0279 | 1,0561 | 1,0648 | 0,9730          |
| 7                        | 1,0453                         | 1,0369           | 1,0327 | 1,0655 | 1,0758 | 0,9690          |
| 8                        | 1,0522                         | 1,0427           | 1,0376 | 1,0749 | 1,0869 | 0,9651          |
| 9                        | 1,0591                         | 1,0485           | 1,0425 | 1,0844 | 1,0979 | 0,9612          |
| 10                       | 1,0661                         | 1,0543           | 1,0474 | 1,0939 | 1,1089 | 0,9575          |
| 11                       | 1,0731                         | 1,0602           | 1,0526 | 1,1035 | 1,1199 | 0,9539          |
| 12                       | 1,0802                         | 1,0661           | 1,0574 | 1,1130 | 1,1309 | 0,9501          |
| 13                       | 1,0874                         | 1,0721           | 1,0624 | 1,1216 | 1,1419 | 0,9466          |
| 14                       | 1,0947                         | 1,0781           | 1,0675 | 1,1312 | 1,1530 | 0,9430          |
| 15                       | 1,1020                         | 1,0842           | 1,0725 | 1,1420 | 1,1641 | 0,9398          |
| 16                       | 1,1094                         | 1,0903           | 1,0776 | 1,1517 | 1,1751 | 0,9362          |
| 17                       | 1,1168                         | 1,0964           | 1,0827 | 1,1615 | 1,1861 | 0,9329          |
| 18                       | 1,1243                         | 1,1026           | 1,0878 | 1,1713 | 1,1972 | 0,9295          |
| 19                       | 1,1318                         | 1,1088           | 1,0929 | 1,1812 | 1,2082 | 0,9261          |
| 20                       | 1,1394                         | 1,1150           | 1,0980 | 1,1910 | 1,2191 | 0,9229          |
| 21                       | 1,1471                         | 1,1213           | 1,1031 | 1,2011 | 1,2301 | 0,9195          |
| 22                       | 1,1548                         | 1,1276           | 1,1083 | 1,2110 | 1,2411 | 0,9164          |
| 23                       | 1,1626                         | 1,1340           | 1,1135 | 1,2212 | 1,2520 | 0,9131          |
| 24                       | 1,1704                         | 1,1404           | 1,1187 | 1,2314 | 1,2629 | 0,9101          |
| 25                       | 1,1783                         | 1,1469           | 1,1239 | 1,2416 | 1,2738 | 0,9070          |
| 26                       | 1,1862                         | 1,1534           | 1,1290 | 1,2518 | 1,2848 | 0,9040          |
| 27                       | 1,1942                         | 1,1600           | 1,1342 | 1,2621 | 1,2956 | 0,9010          |
| 28                       | 1,2023                         | 1,1666           | 1,1392 | 1,2726 | 1,3064 | 0,8980          |
| 29                       | 1,2104                         | 1,1733           | 1,1443 | 1,2830 | 1,3172 | 0,8950          |
| 30                       | 1,2185                         | 1,1800           | 1,1493 | 1,2935 | 1,3279 | 0,8920          |
| 31                       | 1,2267                         | 1,1867           | 1,1544 | 1,3042 | 1,3385 | 0,8890          |
| 32                       | 1,2349                         | 1,1934           | 1,1593 | 1,3148 | 1,3490 | 0,8860          |
| 33                       | 1,2432                         | 1,2002           | 1,1643 | 1,3256 | 1,3594 | 0,8828          |
| 34                       | 1,2515                         | 1,2071           | 1,1691 | 1,3363 | 1,3696 | 0,8799          |



Продолжение табл. П1.2

| Массо-<br>вая кон-<br>центра-<br>ция, % | Плотность, г/см <sup>3</sup>   |                  |        |        |        |                 |
|---|--------------------------------|------------------|--------|--------|--------|-----------------|
|   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | HCl    | KOH    | NaOH   | NH <sub>3</sub> |
| 35                                      | 1,2599                         | 1,2140           | 1,1741 | 1,3472 | 1,3799 | 0,8765          |
| 36                                      | 1,2684                         | 1,2205           | 1,1789 | 1,3581 | 1,3900 | —               |
| 37                                      | 1,2769                         | 1,2270           | 1,1837 | 1,3692 | 1,4001 | —               |
| 38                                      | 1,2855                         | 1,2335           | 1,1885 | 1,3802 | 1,4101 | —               |
| 39                                      | 1,2941                         | 1,2399           | 1,1933 | 1,3913 | 1,4201 | —               |
| 40                                      | 1,3028                         | 1,2463           | 1,1980 | 1,4025 | 1,4300 | —               |
| 41                                      | 1,3116                         | 1,2527           | —      | 1,4137 | 1,4398 | —               |
| 42                                      | 1,3205                         | 1,2591           | —      | 1,4249 | 1,4494 | —               |
| 43                                      | 1,3294                         | 1,2665           | —      | 1,4363 | 1,4590 | —               |
| 44                                      | 1,3384                         | 1,2719           | —      | 1,4478 | 1,4685 | —               |
| 45                                      | 1,3476                         | 1,2783           | —      | 1,4593 | 1,4779 | —               |
| 46                                      | 1,3569                         | 1,2847           | —      | 1,4708 | 1,4873 | —               |
| 47                                      | 1,3663                         | 1,2911           | —      | 1,4825 | 1,4970 | —               |
| 48                                      | 1,3758                         | 1,2975           | —      | 1,4943 | 1,5065 | —               |
| 49                                      | 1,3854                         | 1,3040           | —      | 1,5061 | 1,5159 | —               |
| 50                                      | 1,3951                         | 1,3100           | —      | 1,5179 | 1,5253 | —               |
| 51                                      | 1,4049                         | 1,3160           | —      | 1,5299 | —      | —               |
| 52                                      | 1,4148                         | 1,3219           | —      | 1,5419 | —      | —               |
| 53                                      | 1,4248                         | 1,3278           | —      | —      | —      | —               |
| 54                                      | 1,4350                         | 1,3386           | —      | —      | —      | —               |
| 55                                      | 1,4453                         | 1,3393           | —      | —      | —      | —               |
| 56                                      | 1,4557                         | 1,3449           | —      | —      | —      | —               |
| 57                                      | 1,4662                         | 1,3505           | —      | —      | —      | —               |
| 58                                      | 1,4768                         | 1,3560           | —      | —      | —      | —               |
| 59                                      | 1,4875                         | 1,3614           | —      | —      | —      | —               |
| 60                                      | 1,4983                         | 1,3667           | —      | —      | —      | —               |
| 61                                      | 1,5091                         | 1,3719           | —      | —      | —      | —               |
| 62                                      | 1,5200                         | 1,3769           | —      | —      | —      | —               |
| 63                                      | 1,5310                         | 1,3818           | —      | —      | —      | —               |
| 64                                      | 1,5421                         | 1,3866           | —      | —      | —      | —               |
| 65                                      | 1,5533                         | 1,3913           | —      | —      | —      | —               |
| 66                                      | 1,5646                         | 1,3959           | —      | —      | —      | —               |
| 67                                      | 1,5760                         | 1,4004           | —      | —      | —      | —               |
| 68                                      | 1,5874                         | 1,4048           | —      | —      | —      | —               |
| 69                                      | 1,5989                         | 1,4091           | —      | —      | —      | —               |
| 70                                      | 1,6005                         | 1,4134           | —      | —      | —      | —               |
| 71                                      | 1,6221                         | 1,4176           | —      | —      | —      | —               |
| 72                                      | 1,6338                         | 1,4218           | —      | —      | —      | —               |
| 73                                      | 1,6456                         | 1,4258           | —      | —      | —      | —               |
| 74                                      | 1,6574                         | 1,4298           | —      | —      | —      | —               |
| 75                                      | 1,6692                         | 1,4337           | —      | —      | —      | —               |
| 76                                      | 1,6810                         | 1,4375           | —      | —      | —      | —               |
| 77                                      | 1,6927                         | 1,4413           | —      | —      | —      | —               |
| 78                                      | 1,7043                         | 1,4450           | —      | —      | —      | —               |
| 79                                      | 1,7158                         | 1,4486           | —      | —      | —      | —               |
| 80                                      | 1,7272                         | 1,4521           | —      | —      | —      | —               |
| 81                                      | 1,7383                         | 1,4555           | —      | —      | —      | —               |
| 82                                      | 1,7491                         | 1,4589           | —      | —      | —      | —               |
| 83                                      | 1,7594                         | 1,4622           | —      | —      | —      | —               |
| 84                                      | 1,7693                         | 1,4655           | —      | —      | —      | —               |
| 85                                      | 1,7786                         | 1,4686           | —      | —      | —      | —               |
| 86                                      | 1,7872                         | 1,4716           | —      | —      | —      | —               |
| 87                                      | 1,7951                         | 1,4745           | —      | —      | —      | —               |

Продолжение табл. П1.2

| Массо-<br>вая кон-<br>центра-<br>ция, % | Плотность, г/см <sup>3</sup>   |                  |     |     |      |                 |
|---|--------------------------------|------------------|-----|-----|------|-----------------|
|   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | HCl | KOH | NaOH | NH <sub>3</sub> |
| 88                                      | 1,8022                         | 1,4773           | —   | —   | —    | —               |
| 89                                      | 1,8087                         | 1,4800           | —   | —   | —    | —               |
| 90                                      | 1,8144                         | 1,4826           | —   | —   | —    | —               |
| 91                                      | 1,8195                         | 1,4850           | —   | —   | —    | —               |
| 92                                      | 1,8240                         | 1,4873           | —   | —   | —    | —               |
| 93                                      | 1,8279                         | 1,4892           | —   | —   | —    | —               |
| 94                                      | 1,8312                         | 1,4912           | —   | —   | —    | —               |
| 95                                      | 1,8337                         | 1,4932           | —   | —   | —    | —               |
| 96                                      | 1,8355                         | 1,4952           | —   | —   | —    | —               |
| 97                                      | 1,8364                         | 1,4974           | —   | —   | —    | —               |
| 98                                      | 1,8361                         | 1,5008           | —   | —   | —    | —               |
| 99                                      | 1,8342                         | 1,5060           | —   | —   | —    | —               |
| 100                                     | 1,8305                         | 1,5129           | —   | —   | —    | —               |

Проверка плотности исходного раствора HCl показала, что кислота имеет плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>. Так как раствор HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> содержит 37,23 % хлористого водорода, вычисляют, в каком количестве этой кислоты будет содержаться 523,7 г HCl.

$$X = \frac{523,7 \cdot 100}{37,23} = 1406,6 \text{ г.}$$

Поскольку жидкую кислоту лучше брать не по массе, а по объему, вычисляют, какой объем будет соответствовать 1406,6 г HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>. Для этого массу кислоты (в г) делят на ее плотность, т.е.

$$V = 1406,6 / 1,19 = 1182 \text{ мл.}$$

После этого измерительным цилиндром отмеряют 1182 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, вливают в бутылку, доводят раствор дистиллированной водой до объема 5 л, хорошо перемешивают и используют в работе.

Поскольку процентными растворами в лаборатории пользуются весьма часто, в табл. П1.3 приведены вычисленные указанным способом количества исходных веществ, необходимые для приготовления таких растворов.

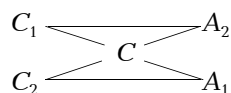
Приготовление процентных растворов разбавлением концентрированных или смешиванием растворов разной концентрации. Допустим, требуется приготовить 1 л 5%-ного раствора NH<sub>4</sub>OH из концентрированного аммиака, содержащего 25 % NH<sub>3</sub>. Если не требуется большой точности, можно ограничиться простым разбавлением концентрированного аммиака в отношении 1 : 4 или сделать расчет, как указано выше.

Таблица П1.3

**Количество кислот и аммиака для приготовления их процентных растворов  
(в мл на 1 л процентного раствора)**

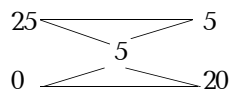
| Исходное<br>вещество           | Плот-<br>ность<br>при<br>15 °С,<br>г/см <sup>3</sup> | Мас-<br>совая<br>кон-<br>цент-<br>рация<br>исход-<br>ного<br>вещес-<br>тва, % | 25 %   | 20 %  | 10 %  | 5 %   | 2 %  | 1 %  |
|--------------------------------|--|---|--------|-------|-------|-------|------|------|
| HCl                            | 1,19   | 37,23   | 634,8  | 496,8 | 236,4 | 115,2 | 45,5 | 22,6 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,84   | 95,6  | 167,7  | 129,9 | 60,6  | 29,3  | 11,5 | 5,6  |
| HNO <sub>3</sub>               | 1,40   | 65,6  | 313,0  | 243,6 | 115,0 | 56,0  | 22,0 | 10,8 |
| CH <sub>3</sub> COOH           | 1,05   | 99,5  | 247,8  | 196,7 | 97,1  | 48,2  | 19,2 | 9,0  |
| NH <sub>4</sub> OH             | 0,91   | 25,0  | 1000,0 | 814,0 | 422,0 | 215,4 | 87,2 | 43,7 |

Можно также количество необходимой для разбавления воды рассчитать по правилу смешивания, представленному следующей схемой:



где  $C$  — заданная концентрация раствора;  $C_1$  — концентрация исходного (более концентрированного) раствора;  $C_2$  — концентрация разбавленного процентного раствора или объем воды, если разбавление ведут водой;  $A_1 = C_1 - C$  — искомое количество объемов воды или процентного раствора меньшей концентрации, потребного для разбавления;  $A_2 = C - C_2$  — искомое количество объемов раствора большей процентной концентрации.

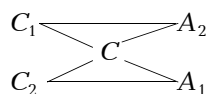
Для данного случая схема имеет вид:



Следовательно, для приготовления 5 %-ного раствора аммиака из его 25 %-ного раствора нужно взять 5 объемов этого раствора и смешать с 20 объемами дистиллированной воды.

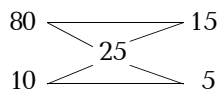
Правилом смешивания особенно удобно пользоваться в том случае, когда заданный раствор требуется приготовить из двух растворов равной процентной концентрации.

Допустим, требуется приготовить 25 %-ный раствор серной кислоты из двух ее растворов — 30 %-ного и 10 %-ного. Составляем схему смешивания:



В данном случае  $A_1 = C_1 - C = 30 - 25 = 5$  и  $A_2 = C - C_2 = 25 - 10 = 5$ .

Подставляем значения  $A_1$  и  $A_2$  в указанную схему и получаем



Следовательно, для получения 25 %-ного раствора  $H_2SO_4$  из ее 30 %-ного и 10 %-ного растворов следует 15 объемов первого раствора (30 %) смешать с 5 объемами второго (10 %), в результате чего получим 20 объемов 25 %-ного раствора.

Процентными растворами пользуются для нейтрализации, подкисления, осаждения или промывания осадков. В последнем случае используют сильно разбавленные процентные растворы.

#### 1.4. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферными растворами называют растворы с определенной концентрацией водородных ионов. Эти растворы чаще всего представляют собой смеси слабых кислот с их солями, например смесь уксусной кислоты  $CH_3COOH$  с  $CH_3COONH_4$  или  $CH_3COONa$ , или же смеси слабого основания, например,  $NH_4OH$ , с его солями ( $NH_4Cl$ ).

Как показывает рис. П1.1, концентрация водородных ионов возрастает при увеличении кислотности раствора и уменьшается при повышении щелочности. В незабуференных



Рис. П1.1. Концентрация водородных ионов и pH раствора

растворах величина рН сильно изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи. Такого явления не наблюдается в буферных растворах. При разбавлении буферных растворов величина рН раствора не изменяется, так как концентрация кислоты (или основания) и соли, входящих в состав буферной смеси, уменьшается в одинаковой степени и величина отношения  $\frac{[HA]}{[MeA]}$  остается постоянной, что препятствует изменению величины рН.

Если добавить буферную смесь к какому-либо раствору, не содержащему больших количеств кислот, оснований или сильногидролизированных солей, то рН этого раствора будет соответствовать рН буферной смеси. Так как большинство аналитических реакций протекает при определенной величине рН раствора, для поддержания концентрации водородных ионов в нужных пределах в раствор вносят буферную смесь. Так поступают, например, при комплексонометрическом титровании по металлам-индикаторам.

Величина рН раствора буферной смеси должна быть проверена кислотно-основным индикатором, индикаторной бумагой или более точно потенциометром или вычислена.

В том случае, когда буферный раствор является смесью кислоты и ее соли, концентрацию водородных ионов вычисляют по формуле

$$[H^+] = K_{\text{кисл}} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{сол}}}.$$

Если буферный раствор представляет собой смесь слабого основания и его соли, то  $[H^+]$  вычисляют по формуле

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{осн}}} \frac{C_{\text{сол}}}{C_{\text{осн}}}.$$

В приведенных формулах  $K_{\text{кисл}}$  и  $K_{\text{осн}}$  — константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания;  $K_{H_2O}$  — ионное произведение воды;  $C_{\text{кисл}}$ ,  $C_{\text{осн}}$ ,  $C_{\text{сол}}$  — общая концентрация кислоты, основания и соли.

В анализе почв буферные растворы применяют не только как регуляторы величины рН, но и как экстрагенты легкорастворимых при определенном значении рН форм соединений почвенных компонентов. В этом случае кроме величины рН следует учесть также буферную емкость используемого буферного раствора. Буферная емкость раствора измеряется

количеством грамм-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

### 1.5. ЭТАЛОННЫЕ РАСТВОРЫ

Эталонными (образцовыми или стандартными) называют растворы с определенным содержанием какого-либо элемента или его соединения, используемые в колориметрии и пламенной фотометрии.

Концентрация рабочих эталонных растворов обычно находится в пределах 0,01–0,001 мг вещества в 1 мл. Для приготовления таких растворов требуются малые навески, которые точно взвесить на обычных аналитических весах трудно. Поэтому навеску, как правило, увеличивают, а затем приготовленный раствор разбавляют до требуемой концентрации. Таким путем получают эталонные растворы двух видов: 1) запасные, или исходные, эталонные растворы с высокой концентрацией определяемого вещества (1–0,1 мг в 1 мл); 2) разбавленные, или рабочие, эталонные растворы с концентрацией 0,01–0,001 мг/мл.

Запасные, или исходные, растворы хранятся долгое время. Если они изменяются при хранении в результате жизнедеятельности микроорганизмов, как, например, растворы, содержащие  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{NO}_2^-$ , то в них вносят небольшое количество (от нескольких капель до 1 мл) антисептика, чаще всего толуола.

Рабочие растворы готовят разбавлением исходных растворов обычно в день выполнения анализа, так как эти растворы легко изменяют свою концентрацию под воздействием различных факторов.

В практике анализа почв запасные растворы готовят обычно с концентрацией 0,1 мг определяемого вещества в 1 мл раствора. Перед тем как готовить запасной эталонный раствор, вычисляют величину навески, которую следует взять для растворения, чтобы обеспечить требуемую концентрацию этого вещества в форме того иона, который определяют. Используя одну и ту же соль для приготовления эталонного раствора, но беря ее в разных количествах, определяют разные формы соединения того или другого элемента.

Примером может служить определение разных форм азота (аммиачного, нитратного, нитритного), разных форм фо-

сфора (элементного или фосфатного в виде ангидрида) и разных форм железа (железа трех- или двухвалентного, т.е. в окисной или в закисной форме) и т.д.

При описании методики определения указанных форм приводится величина навески для приготовления запасных эталонных растворов. Ниже приводятся расчеты величины навески и прописи приготовления некоторых эталонных растворов.

#### **1.5.1. ИСХОДНЫЙ ЭТАЛОННЫЙ РАСТВОР НА АММИАЧНЫЙ АЗОТ**

Раствор готовят растворением навески х.ч.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Навеску вычисляют следующим образом: поскольку молекулярный вес соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  равен 53,50, атомный вес азота — 14,00 и требуемая концентрация раствора — 0,1 мг азота в 1 мл, т.е.  $1000 \cdot 0,1 \text{ мл} = 0,1 \text{ г}$  в 1 л, составляем пропорцию: 53,50 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  содержат 14,00 г азота: X содержит 0,1 г азота:

$$X = \frac{53,50 \cdot 0,1}{14,00} = 0,382 \text{ г.}$$

#### **1.5.2. ИСХОДНЫЙ ЭТАЛОННЫЙ РАСТВОР НА ИОН АММОНИЯ $\text{NH}_4^+$**

При определении аммиачного азота расчет иногда делают не на азот, а на ион аммония. В этом случае произведение молекулярного веса  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на концентрацию исходного раствора (0,1 г) делят на массу иона аммония (18,04 г) и получают навеску, равную 0,2965 г. Берут навеску х.ч.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , высушенного до постоянной массы при температуре 100—105 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в безаммиачной дистиллированной воде, доводят раствор этой водой до метки, перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг/мл. Рабочий раствор с концентрацией 0,01 мг/мл  $\text{NH}_4^+$  получают разбавлением исходного раствора в 10 раз.

#### **1.5.3. ИСХОДНЫЙ ЭТАЛОННЫЙ РАСТВОР НА НИТРАТ-ИОН $\text{NO}_3^-$**

При определении нитратов результаты анализа иногда представляют не в элементной форме (N), а в содержании

нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$ . В этом случае берут 0,1631 г перекристаллизованного и высушенного до постоянной массы при температуре 100–105 °С х.ч.  $\text{KNO}_3$ , растворяют в 1 л дистиллированной воды, прибавляют для консервации 1 мл толуола и тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит 0,1 мг  $\text{NO}_3^-$  в 1 мл.

Рабочий раствор готовят разбавлением запасного в 10 раз и получают раствор с содержанием  $\text{NO}_3^-$  0,01 мг/мл. Рабочий раствор следует готовить в день выполнения анализа.

#### 1.5.4. ИСХОДНЫЙ ЭТАЛОННЫЙ РАСТВОР НА НИТРИТ-ИОН $\text{NO}_2^-$

Если результаты определения нитрит-ионов требуется представить в содержании  $\text{NO}_2^-$ , то берут 0,150 г х.ч.  $\text{NaNO}_2$  и помещают навеску в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и хорошо перемешивают. Полученный исходный раствор содержит 0,1 мг/мл  $\text{NO}_2^-$ . Для консервации прибавляют 1 мл толуола и хранят в склянке из темного стекла.

Рабочий раствор с содержанием 0,001 мг  $\text{NO}_2^-$  в 1 мл готовят разбавлением исходного эталонного раствора в 100 раз: берут 10 мл исходного раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и добавляют дистиллированную воду до метки. Перемешивают и получают раствор указанной концентрации.

#### 1.5.5. ИСХОДНЫЙ ЭТАЛОННЫЙ РАСТВОР НА $\text{P}_2\text{O}_5$

Результаты определения валового и доступного растениям фосфора обычно выражают в содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Исходный эталонный раствор готовят из однозамещенного фосфорного калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , который сушат 1 сут в эксикаторе над серной кислотой.

Для приготовления исходного запасного раствора берут навеску 0,1917 г х.ч.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и растворяют сначала в небольшом количестве дистиллированной воды, а затем добавляют воду до метки, перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 1 мл.



Поскольку  $P_2O_5$  содержит два атома фосфора, расчет навески ведут исходя из массы двух молекул  $KH_2PO_4$ , т.е.  $136,09 \cdot 2 = 272,18$ :

$$X = \frac{272,18 \cdot 0,1}{141,94} = 0,1917 \text{ г},$$

где 136,09 — молекулярная масса  $KH_2PO_4$ ; 141,94 — молекулярная масса  $P_2O_5$ ; 0,1 — требуемая концентрация  $P_2O_5$  в эталонном растворе.

#### 1.5.6. ИСХОДНЫЙ ЭТАЛОННЫЙ РАСТВОР НА P

Если требуется представить содержание соединений фосфора в элементной форме, навеску для приготовления исходного эталонного раствора с концентрацией P, равной 0,1 мг/мл, вычисляют следующим образом:

$$X = \frac{136,09 \cdot 0,1}{30,97} = 0,4394 \text{ г},$$

где 30,97 — атомная масса P.

#### 1.5.7. ИСХОДНЫЙ ЭТАЛОННЫЙ РАСТВОР НА $Fe_2O_3$

Если раствор готовят из железоаммонийных квасцов  $(NH_4)_2 SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$  (молекулярная масса 964,43), то навеску рассчитывают следующим образом:

$$X = \frac{964,43 \cdot 0,1}{159,70} = 0,6039 \text{ г},$$

где 159,70 — молекулярная масса  $Fe_2O_3$ .

#### 1.5.8. ИСХОДНЫЙ ЭТАЛОННЫЙ РАСТВОР НА $Fe^{3+}$

Требуется приготовить исходный раствор с содержанием  $Fe^{3+}$  0,1 мг/мл из тех же железоаммонийных квасцов. Количество железа в этих квасцах составляет  $55,85 \cdot 2 = 111,70$  г.

Поскольку требуемая концентрация равна 0,1 мг  $Fe^{3+}$  в 1 мл, в 1 л такого эталонного раствора должно содержаться  $0,1 \text{ мг} \cdot 1000 = 100 \text{ мг}$ , т.е. 0,1 г  $Fe^{3+}$ . Количество железоаммонийных квасцов будет составлять

$$X = \frac{964,43 \cdot 0,1}{111,70} = 0,8634 \text{ г}.$$

Приведенные примеры показывают, что величина навески для исходного эталонного раствора зависит от формы выражения результатов определения элементов.

Очень часто пользуются эталонным раствором, приготовленным для выражения определяемого элемента в одной форме, для выражения его в другой, прибегая к соответствующим пересчетным коэффициентам.

## 1.6. ТИТРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

Титрованные растворы — основные рабочие растворы при аналитическом определении вещества объемным методом. Обычно их готовят в больших количествах и хранят на титровальной полке в виде особой установки [6, 7].

Растворы с установленным титром должны быть изолированы от воздуха. Особенно это необходимо для титрованного раствора щелочи, так как щелочь поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха, вследствие чего изменяется ее концентрация. Пробку бутылки заливают расплавленной менделеевской замазкой, и воздух поступает внутрь бутылки через хлоркальциевую трубку, заполненную аскаритом или натронной известью. Если титрованный раствор нужно защитить от кислорода воздуха, бутылку с этим раствором соединяют со склянкой Тищенко с раствором пирогаллола.

Для приготовления титрованного раствора берут указанное в табл. П1.4 количество исходного вещества, которое в зависимости от величины навески взвешивают на аналитических или технических весах. Жидкие кислоты берут по объему при помощи измерительного цилиндра.

Если навеска получена на технических весах, раствор имеет приблизительную концентрацию. Точная концентрация раствора должна быть установлена по соответствующему исходному веществу.

Для приготовления точных растворов удобно пользоваться фиксанами. Фиксаны — это ампулы, содержащие точную навеску вещества, необходимую для приготовления 1 л титрованного раствора. Раствор из фиксана готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 1 л вставляют воронку диаметром 10 см, в которую помещают крестовидный боек (имеется в наборе) так, чтобы короткий конец его был направлен вверх, а длинный — входил в трубку воронки. Надпись на ампуле смывают теплой водой или спиртом и

Количество различных веществ для приготовления 1 л титрованных растворов разной нормальности

| Исходное химическое вещество  | Молекулярная масса | Эквивалентная масса | 1 н.     | 0,5 н.  | 0,2 н.  | 0,1 н.  | 0,05 н. | 0,02 н. | 0,01 н. | Вещества для установления титра указанных растворов и их эквивалентная масса для данной реакции  |
|---|--------------------|---------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ρ = 1,84 г/см <sup>3</sup>   | 98,08              | 49,04               | 28 мл    | 14 мл   | 5,6 мл  | 2,8 мл  | 1,4 мл  | 0,56 мл | 0,28 мл | Тетраборат натрия (бура) N <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O, эквивалентная масса 190,72 (перекристаллизованная при температуре не выше 60 °C) |
| HCl, ρ = 1,19 г/см <sup>3</sup>   | 36,46              | 36,46               | 82 мл    | 41 мл   | 16,4 мл | 8,2 мл  | 4,1 мл  | 1,64 мл | 0,82 мл |  |
| HNO <sub>3</sub> , ρ = 1,40 г/см <sup>3</sup>   | 63,02              | 63,02               | 67 мл    | 33,5 мл | 13,4 мл | 6,7 мл  | 3,4 мл  | 1,34 мл | 0,67 мл |  |
| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O                                    | 126,07             | 63,04               | —        | —       | —       | 6,30 г  | 3,15 г  | 1,26 г  | 0,63 г  | Титрованный раствор КМпО <sub>4</sub> , эквивалентная масса 31,61  |
| KMnO <sub>4</sub> в кислой среде  | 158,03             | 31,61               | —        | —       | —       | 3,16 г  | 1,58 г  | 0,63 г  | 0,32 г  | Щавелевокислый натрий Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , эквивалентная масса 67,01  |
| NaOH  | 40,00              | 40,00               | 40,00 г  | 20,00 г | 8,00 г  | 4,00 г  | 2,00 г  | 0,80 г  | 0,40 г  | Янтарная кислота H <sub>6</sub> C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , эквивалентная масса 59,04  |
| KOH   | 56,11              | 56,11               | 56,11 г  | 28,06 г | 11,20 г | 5,60 г  | 2,80 г  | 1,12 г  | 0,56 г  | Хлористый натрий NaCl, эквивалентная масса 58,45   |
| Ba(OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O   | 315,50             | 157,75              | 157,75 г | 78,88 г | 31,54 г | 15,77 г | 7,88 г  | 3,15 г  | 1,58 г  |  |
| AgNO <sub>3</sub>   | 169,89             | 169,89              | —        | —       | —       | 17,00 г | 8,50 г  | 3,40 г  | 1,70 г  | Титрованный раствор КМпО <sub>4</sub> , эквивалентная масса 31,61  |
| FeSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · x 6H <sub>2</sub> O (соль Мора) | 392,16             | 392,16              | —        | —       | 78,40 г | 39,20 г | 19,60 г | 7,84 г  | 3,92 г  | Соль Мора, эквивалентная масса 392,16  |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 294,22             | 49,04               | —        | —       | 9,81 г  | 4,90 г  | 2,45 г  | 0,98 г  | 0,49 г  |  |

ударяют нижней вдавленной частью ампулы по острию бойка. Острием пробивают дно ампулы, не отнимая ампулы от воронки, другим бойком пробивают вдавленную сбоку часть ампулы, при этом содержимое ее стекает или высыпается в мерную колбу.

Когда все содержимое ампулы будет перенесено в мерную колбу, внутренние стенки ампулы несколько раз обмывают дистиллированной водой, воде дают стечь в колбу. После того как ампула и воронка с бойком хорошо промыты, воронку удаляют и доливают в колбу воду до метки; последние капли воды добавляют капельной пипеткой.

Колбу закрывают пробкой, и раствор хорошо перемешивают многократным перевертыванием. Титрованный раствор, приготовленный из фиксанала, достаточно точен и не требует дополнительной проверки.

#### 1.6.1. ТИТРОВАННЫЙ РАСТВОР СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ HCl

Эквивалентная масса HCl

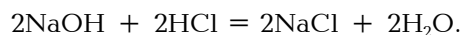
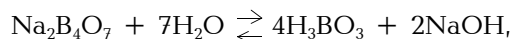
$$\frac{M}{1} = \frac{36,46}{1} = 36,46.$$

|                             |       |      |      |
|-----------------------------|-------|------|------|
| Нормальность раствора ..... | 1,0   | 0,1  | 0,01 |
| Содержание HCl, г/л .....   | 36,46 | 3,65 | 0,36 |

**Приготовление 0,1 н. раствора HCl.** Раствор готовят из химически чистой соляной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>. Количество миллилитров кислоты, необходимое для приготовления 1 л 0,1 н. раствора HCl, указано в табл. П1.4.

Измерительным цилиндром отмеривают количество миллилитров х.ч. HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают многократным перевертыванием колбы и устанавливают его нормальность.

**Установление нормальности раствора HCl по тетраборату натрия.**



Эквивалентная масса  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{M}{2} = \frac{381,43}{2} = 190,72.$$

|   |        |       |      |
|---|--------|-------|------|
| Нормальность раствора .....   | 1,0    | 0,1   | 0,01 |
| Содержание $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , г/л ..... | 191,00 | 19,10 | 1,91 |

Нормальность раствора кислоты устанавливают по тетраборату натрия, перекристаллизованному в определенных температурных условиях, обеспечивающих получение 10-водной соли  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Перекристаллизацию тетрабората натрия (буры) проводят следующим образом. На технических весах взвешивают около 100 г этой соли, помещают ее в химический стакан, добавляют 200 мл дистиллированной воды и нагревают при постоянном помешивании стеклянной палочкой до 60 °С. По достижении указанной температуры<sup>1</sup> горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр в воронке с укороченной трубкой (чтобы выделившиеся при охлаждении раствора кристаллы в трубке не мешали фильтрованию). Фильтрат собирают в стакан, охлаждаемый холодной водой или снегом. При охлаждении из раствора выделяется мелкокристаллический осадок 10-водного тетрабората натрия.

Осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера под разрежением с помощью водоструйного насоса и 2–3 раза промывают холодной водой. Если соль сильно загрязнена, перекристаллизацию повторяют еще 1–2 раза.

Полученную соль сушат между листами фильтровальной бумаги до тех пор, пока кристаллы не перестанут прилипать к стеклянной палочке. После этого тетраборат натрия доводят до постоянной массы в эксикаторе с расплывающимся хлористым кальцием (при относительной влажности 60 %). Перекристаллизованную соль хранят в стеклянной банке с притертой пробкой или в сушильном стаканчике. Ввиду сравнительно малой растворимости тетрабората натрия нормальность его растворов не может быть больше 0,25 н.

Для установления нормальности берут точную навеску перекристаллизованной соли из расчета приготовления 200–250 мл раствора той нормальности, какую имеет устанавливаемая кислота. Допустим, что устанавливают нормальность примерно 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$ . Для этого готовят 200 мл 0,1 н. раствора тетрабората натрия. В 1 л 0,1 н. раствора этой соли содержится 19,10 г тетрабората, а в 200 мл такого раствора содержание этой соли в 5 раз меньше, т.е. равно  $19,10 : 5 = 3,82$  г. Это количество соли взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого десятичного знака. Так как тетраборат натрия не меняет массу на воздухе, взвешивают

---

<sup>1</sup> Нагревание до более высокой температуры ведет к тому, что в процессе последующего охлаждения выкристалливается 5-водная соль  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

вание можно производить в заранее взвешенном стаканчике или на часовом стекле.

Навеску тетрабората натрия высыпают в мерную колбу вместимостью 200 мл, и оставшиеся на часовом стекле или в стаканчике и на воронке частицы соли смывают в колбу дистиллированной водой. Колбу заполняют на 2/3 объема дистиллированной водой, и раствор перемешивают круговым движением до тех пор, пока соль не растворится полностью. После этого раствор доводят до метки, добавляя воду в конце процедуры по каплям. Колбу закрывают пробкой, и раствор перемешивают 5–6-кратным перевертыванием. Вычисляют титр и нормальность приготовленного раствора тетрабората натрия с точностью до четвертого знака.

Допустим, что для приготовления 0,1 н. раствора тетрабората натрия объемом 200 мл взята навеска 3,8268 г.

Титр этого раствора равен  $3,8268 : 200 = 0,01913$ . Чтобы вычислить нормальность полученного раствора, величину его титра делят на титр 1,0 н. раствора тетрабората натрия. Титр 1 н. раствора этой соли равен  $191,00 : 1000 = 0,1910$ . Нормальность приготовленного раствора будет составлять  $0,01913 : 0,1910 = 0,1002$ .

После вычисления нормальности приготовленного раствора тетрабората натрия приступают к установлению точной нормальности 0,1 н. раствора HCl. Для этого из колбы берут три пробы раствора тетрабората натрия по 20 мл каждая и помещают в конические колбочки вместимостью 100–200 мл. В каждую колбочку прибавляют 1–2 капли метилового оранжевого и титруют раствором HCl, перемешивая содержимое колбочки круговым движением.

Титрование ведут до перехода желтой окраски раствора буры в оранжевую. Чтобы увидеть переход окраски, титрование следует вести по двум свидетелям, из которых один подкислен каплей соляной кислоты. Перед каждым титрованием уровень жидкости в бюретке устанавливают на нулевом делении. Отсчет по бюретке производят с точностью до сотых долей миллилитра.

Допустим, что на титрование 20,00 мл раствора тетрабората натрия затрачено следующее количество HCl: 20, 28; 20,22; 20,22 мл (в среднем 20,24 мл). Так как объемы реагирующих растворов обратно пропорциональны их концентрациям, нормальность HCl  $= \frac{0,1002 \cdot 20,00}{20,24} = 0,09901$ .

Нормальность раствора полагается устанавливать по трем-

четырем отдельным навескам исходного вещества и брать среднее значение.

**Реактивы.** Метилловый оранжевый  $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$  (ГОСТ 10816–64), 0,1 %-ный раствор в воде. Индикатор трудно растворяется в холодной, но легко растворим в горячей (60–70 °C) воде. Нерастворим в органических растворителях.

#### 1.6.2. ТИТРОВАННЫЙ РАСТВОР СЕРНОЙ КИСЛОТЫ $H_2SO_4$

Эквивалентная масса  $H_2SO_4$

$$\frac{M}{2} = \frac{98,08}{2} = 49,04.$$

|                                  |       |      |      |
|----------------------------------|-------|------|------|
| Нормальность раствора .....      | 1,0   | 0,1  | 0,01 |
| Содержание $H_2SO_4$ , г/л ..... | 49,04 | 4,90 | 0,49 |

**Приготовление 0,02 н. раствора  $H_2SO_4$ .** Раствор готовят из химически чистой серной кислоты плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>. Количество миллилитров кислоты, необходимое для приготовления 1 л 0,02 н. раствора  $H_2SO_4$ , указано в табл. П1.4. Нужный объем х.ч.  $H_2SO_4$  плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup> отмеривают измерительным цилиндром, выливают в мерную колбу вместимостью 1 л, содержащую некоторое количество дистиллированной воды, охлаждают до комнатной температуры, после чего доливают водой до метки.

Перемешивают раствор перевертыванием колбы и устанавливают его нормальность по тетраборату натрия.

Поскольку приготовлен 0,02 н. раствор  $H_2SO_4$ , навеску тетрабората натрия берут из расчета на эту концентрацию. Масса навески для приготовления 1 л такого раствора составляет 3,82 г.

**Установление нормальности раствора серной кислоты.** Раствор тетрабората натрия готовят объемом 200 мл, поэтому следует взять  $3,82 : 5 = 0,7640$  г тетрабората натрия.

Допустим, что взято 0,7609 г. Титр раствора тетрабората натрия при такой навеске равен  $0,7609 : 200 = 0,003804$  г, нормальность равна  $0,003804 : 0,1910 = 0,01992$ .

На титрование трех проб приготовленного раствора тетрабората натрия по 20,00 мл каждая затрачено следующее количество  $H_2SO_4$ : 19,12; 19,10; 19,08 мл (в среднем 19,10 мл).

$$\text{Нормальность } H_2SO_4 = \frac{0,01992 \cdot 20,00}{19,10} = 0,2085.$$

### 1.6.3. ТИТРОВАННЫЙ РАСТВОР ЕДКОГО НАТРА NaOH

Эквивалентная масса NaOH

$$\frac{M}{1} = \frac{40,00}{1} = 40,00.$$

|                            |       |      |      |
|----------------------------|-------|------|------|
| Нормальность раствора..... | 1,0   | 0,1  | 0,01 |
| Содержание NaOH, г/л.....  | 40,00 | 4,00 | 0,40 |

**Приготовление 0,1 н. раствора NaOH.** На технических весах в заранее тарированном стакане или фарфоровой чашечке отвешивают необходимое количество едкого натра. При взятии навески щелочь измельчают обязательно в предохранительных очках. Кусочки щелочи берут пинцетом, щипцами или вчетверо сложенной фильтровальной бумагой.

Куски едкого натра 2 раза обмывают небольшим количеством свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды, чтобы смыть с ее поверхности карбонат натрия.

Навеску щелочи растворяют в небольшом количестве воды и после охлаждения доводят раствор до метки. Слянки и бутылки, в которых хранят растворы щелочи, должны быть изнутри парафинированы, так как щелочь растворяет стекло и титр ее изменяется.

Внутреннюю поверхность слянок лучше покрывать смесью парафина с полиэтиленом: к 7 частям расплавленного парафина добавляют 1 часть гранулированного полиэтилена и нагревают при температуре 110 °С. Тару перед покрытием нагревают до температуры 40–50 °С.

Раствор щелочи поглощает CO<sub>2</sub> из воздуха, поэтому в пробке слянки со щелочью следует всегда иметь хлоркальциевую трубку с аскаритом или натронной известью. Пробка бутылки с раствором щелочи должна быть тщательно запапарафинирована или залита менделеевской замазкой.

Раствор NaOH, свободный от Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, по Зеренсену, готовят следующим образом: 100 г (или больше) NaOH растворяют в равном количестве воды без CO<sub>2</sub> и переливают в высокий цилиндр или слянку. Цилиндр (слянку) плотно закрывают корковой или резиновой пробкой, обернутой фольгой или целлофаном, энергично встряхивают и оставляют на несколько дней — до полного просветления раствора и выделения осадка углекислого натрия. Раствор щелочи нельзя закрывать стеклянной пробкой, так как щелочь растворяет стекло и при высыхании так плотно приклеивает пробку к слянке, что ее невозможно вынуть. По этой причине нельзя наливать концентрированный раствор NaOH в бюретку со



стеклянным краном; при работе с разбавленными растворами бюретку после щелочи необходимо тщательно промыть водой. Особенное внимание следует обращать на промывание крана.

Карбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  нерастворим в концентрированной щелочи. На этом и основан данный метод очистки  $\text{NaOH}$  от  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Поскольку концентрированный раствор  $\text{NaOH}$  не растворяет карбонат натрия, указанную щелочь в жидком виде не употребляют в качестве поглотителя  $\text{CO}_2$ , а пользуются концентрированным (1 : 1) раствором  $\text{KOH}$ , который отличается от  $\text{NaOH}$  способностью растворять образующийся в нем карбонат  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Прозрачный раствор декантируют или сифонируют, а осадок отфильтровывают через стеклянную вату. Таким путем получают ~ 16 н. раствор, который используют для приготовления титрованного раствора едкого натра любой концентрации. Для приготовления ~ 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$  берут 5,5 мл этой щелочи, помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и добавляют до метки воду, не содержащую  $\text{CO}_2$ .

Нормальность титрованного раствора щелочи устанавливают по янтарной или щавелевой кислоте, а также по соляной и серной кислоте с точно установленной нормальностью.

**Установление нормальности раствора  $\text{NaOH}$  по янтарной кислоте  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ .** Эквивалентная масса  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$

$$\frac{M}{2} = \frac{118,09}{2} = 59,06.$$

|   |       |      |      |
|---|-------|------|------|
| Нормальность раствора .....                             | 1,0   | 0,1  | 0,01 |
| Содержание $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , г/л ..... | 59,05 | 5,90 | 0,59 |

Янтарная кислота не содержит кристаллизационной воды. Кроме того, эта кислота может быть легко перекристаллизована, так как растворимость ее с изменением температуры резко меняется. Поэтому янтарную кислоту считают наиболее пригодной для установления нормальности раствора щелочи. Для перекристаллизации берут 10 г х.ч.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , растворяют в 20 мл нагретой до кипения дистиллированной воды, фильтруют и охлаждают фильтрат водой со льдом или снегом при помешивании.

Осадок отфильтровывают под разрежением, отжимают кристаллы между листами фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе. Если кислота сильно загрязнена, перекристаллизацию проводят 2—3 раза. Янтарная кислота как слабая кислота может титроваться только в присутствии фенолфта-

леина в горячем растворе. Установление нормальности титрованного раствора щелочи по янтарной кислоте проводится так же, как установление нормальности кислоты по тетрабوراتу натрия.

**Реактивы.** Фенолфталеин  $C_{20}H_{14}O_4$  (ГОСТ 5850). 1 г фенолфталеина растворяют в 100 мл 96 %-ного этилового спирта-ректификата.

**Установление нормальности раствора NaOH по щавелевой кислоте.** Эквивалентная масса  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

$$\frac{M}{2} = \frac{126,07}{2} = 63,04.$$

|   |       |      |      |
|---|-------|------|------|
| Нормальность раствора .....                   | 1,0   | 0,1  | 0,01 |
| Содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , г/л..... | 63,04 | 6,30 | 0,63 |

Поскольку щавелевая кислота при хранении частично теряет кристаллизационную воду, ее перекристаллизуют из горячей разбавленной (1 : 3) соляной кислоты. Если имеется нерастворимый осадок, то его отфильтровывают. Затем щавелевую кислоту перекристаллизуют еще 1–2 раза из горячей воды. Отфильтрованную и промытую щавелевую кислоту отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают до постоянной массы в эксикаторе с распыляющимся хлористым кальцием. Препарат хранят в банке с хорошо притертой стеклянной пробкой. Щелочь титруют в присутствии фенолфталеина при кипячении.

Для установления нормальности щелочи берут нужную навеску щавелевой кислоты, растворяют в 200–250 мл дистиллированной воды в соответствующей мерной колбе и дальше поступают, как указано выше.

**Проверка нормальности раствора щелочи по титрованному раствору кислоты.** В три конические колбочки отмеряют бюреткой по 20–25 мл титрованного раствора HCl или  $H_2SO_4$  и титруют раствором NaOH до изменения окраски метилового оранжевого.

Допустим, на титрование трех проб по 20 мл 0,1015 н. раствора HCl затрачено в среднем 19,50 мл раствора NaOH. Нормальность щелочи

$$\frac{0,1015 \cdot 20}{19,50} = 0,1041 \text{ н.}$$

#### 1.6.4. ТИТРОВАННЫЙ РАСТВОР АЗОТНОКИСЛОГО СЕРЕБРА $\text{AgNO}_3$

Эквивалентная масса  $\text{AgNO}_3$

$$\frac{M}{1} = \frac{169,89}{1} = 169,89.$$

|                                       |        |       |      |
|---------------------------------------|--------|-------|------|
| Нормальность раствора.....            | 1,0    | 0,1   | 0,01 |
| Содержание $\text{AgNO}_3$ , г/л..... | 169,89 | 16,99 | 1,70 |

**Приготовление 0,02 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ .** На технических весах взвешивают соответствующее количество азотнокислого серебра, высыпают в чистую мерную колбу вместимостью 1 л или в бутыл, если готовят большой объем раствора. Растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, свободной от хлорид-иона. Раствор доводят до метки, перемешивают и оставляют на дня два, чтобы осели на дно те примеси, которые имеются в соли.

После отстаивания раствор сифонируют, затем перемешивают и устанавливают нормальность по раствору х.ч. хлористого натрия. Растворы азотнокислого серебра хранят в бутылках из темного стекла.

Отработанные остатки собирают для регенерации серебра.

**Установление нормальности раствора  $\text{AgNO}_3$  по раствору хлористого натрия  $\text{NaCl}$ .** Эквивалентная масса  $\text{NaCl}$

$$\frac{M}{1} = \frac{58,45}{1} = 58,45.$$

|                                     |       |      |      |
|-------------------------------------|-------|------|------|
| Нормальность раствора.....          | 1,0   | 0,1  | 0,01 |
| Содержание $\text{NaCl}$ , г/л..... | 58,45 | 5,84 | 0,58 |

Химически чистый  $\text{NaCl}$  высушивают до постоянной массы при температуре 120–150 °С или прокаливают 10–15 мин в платиновом тигле в муфельной печи при температуре 500–600 °С. Кристаллы в еще теплом состоянии мелко растирают и сохраняют в стеклянной банке с притертой пробкой. При отсутствии х.ч.  $\text{NaCl}$  такой препарат получают, применяя следующий способ очистки.

Растворяют  $\text{NaCl}$  в воде до полного насыщения и добавляют  $\text{HCl}$  плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> для осаждения  $\text{NaCl}$  из раствора. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре несколько раз водой и высушивают, как указано выше.

Для установления нормальности раствора азотнокислого серебра берут нужную навеску хлористого натрия, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 200 мл. Берут три пробы приготовленного раствора, помещают в конические колбочки, прибавляют в качестве индикатора по 1 мл 10 %-ного раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и титруют при энер-

гичном взбалтывании до появления не исчезающей красной бурой окраски. По результатам титрования вычисляют нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$  обычным способом.

#### 1.6.5. ТИТРОВАННЫЙ РАСТВОР ПЕРМАНГАНАТА $\text{KMnO}_4$ (ТИТРОВАНИЕ В КИСЛОЙ СРЕДЕ)

|  |       |      |      |
|--|-------|------|------|
| Нормальность раствора .....            | 1,0   | 0,1  | 0,01 |
| Содержание $\text{KMnO}_4$ , г/л ..... | 31,60 | 3,16 | 0,31 |

**Приготовление 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ .** Децинормальный раствор редко используют в работе непосредственно, но из него готовят более разбавленные растворы. При анализе почв чаще всего пользуются 0,05 н. и 0,02 н. растворами  $\text{KMnO}_4$ .

Титрованные растворы  $\text{KMnO}_4$  расходуются в больших количествах, поэтому обычно готовят 5–10 л запасного 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ .

Так как  $\text{KMnO}_4$  всегда загрязнен примесью  $\text{MnO}_2$ , количество  $\text{KMnO}_4$  несколько увеличивают по сравнению с расчетным.

На технических весах взвешивают навеску из расчета 3,20 г  $\text{KMnO}_4$  на 1 л, переносят в чистую сухую бутылку темного цвета и добавляют дистиллированную воду. Раствор должен занимать не больше 3/4 объема бутылки, чтобы при перемешивании раствор не соприкасался с пробкой, если пробка корковая или резиновая.

Раствор оставляют на 10–14 дней. Если титрованный раствор  $\text{KMnO}_4$  готовят объемом 1–2 л, то длительное отстаивание можно заменить кипячением в течение 1 ч, после чего раствор охлаждают, фильтруют через чистый асбест или стеклянную вату и устанавливают нормальность. За время отстаивания на дно выпадает осадок  $\text{MnO}_2$ .

Осадок отфильтровывают через чистый асбестовый фильтр или стеклянную вату. Фильтрацию можно заменить осторожным сливанием отстоявшегося раствора с помощью сифона с загнутым вверх концом трубки.

Раствор  $\text{KMnO}_4$  разбавляют дистиллированной водой, которая перегоняется из щелочного раствора с небольшим количеством  $\text{KMnO}_4$ .

Первые порции дистиллята при такой перегонке следует отбросить.

Нормальность титрованного раствора  $\text{KMnO}_4$  устанавливают по щавелевокислоте натрию  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , щавелевой кислоте  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , тиосульфату натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  или по

соли Мора. Наиболее удобно устанавливать нормальность по щавелевокислороду натрия, так как эта соль кристаллизуется без воды и ее состав не изменяется при длительном хранении.

**Установление нормальности раствора  $\text{KMnO}_4$  по щавелевокислороду натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .** Из уравнения видно, что каждый ион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  при взаимодействии с  $\text{KMnO}_4$  теряет два электрона, следовательно, эквивалентная масса  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$\frac{M}{2} = \frac{134,01}{2} = 67,00.$$

|   |       |       |      |
|---|-------|-------|------|
| Нормальность раствора.....                              | 1,0   | 0,1   | 0,01 |
| Содержание $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , г/л..... | 67,00 | 6,700 | 0,67 |

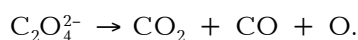
Если нет уверенности в чистоте  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , то соль следует перекристаллизовать. Для этого х.ч.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  растворяют в необходимом количестве воды, фильтруют через беззольный фильтр, упаривают фильтрат до 1/10 первоначального объема и отфильтровывают выпавший кристаллический осадок с помощью водоструйного насоса. При сомнении в чистоте препарата перекристаллизацию повторяют еще раз. Двукратная перекристаллизация проводится в том случае, когда используют препарат ч.д.а. Для получения более чистого осадка при однократной перекристаллизации рекомендуется осаждать  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  из водного раствора этиловым спиртом.

Осадок высушивают до постоянной массы в электрическом сушильном шкафу при температуре 105–110 °С и после охлаждения хранят в банке с притертой пробкой.

Для установления нормальности приготовленного раствора перманганата берут навеску  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , рассчитанную на 0,1 н. раствор объемом 200 мл, т.е.  $6,70 : 5 = 1,3400$  г, помещают в мерную колбу, растворяют в воде и берут три пробы по 20 мл каждая.

Пробы помещают в конические колбочки вместимостью 100–150 мл, разбавляют дистиллированной водой примерно до объема 50 мл, добавляют по 10 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 3) и нагревают на электроплитке до температуры 75–80 °С.

Раствор оксалата нагревать до кипения нельзя — при высокой температуре анион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  разлагается по схеме



Перманганат при высокой температуре тоже разлагается (с образованием  $\text{MnO}_2$ ).

Горячий раствор  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  титруют перманганатом при постоянном помешивании до появления стойкой (в течение 30–60 с) слабо-розовой окраски.

Раствор  $\text{KMnO}_4$  помещают в бюретку со стеклянным крапом (перманганат как сильный окислитель разрушает каучук). Во избежание снижения титра  $\text{KMnO}_4$  смазывать шлиф крана жиром не полагается. Так как цвет раствора  $\text{KMnO}_4$  темный, отсчет объема жидкости в бюретке ведут по верхнему мениску.

В горячем кислом растворе  $\text{KMnO}_4$  хотя и медленно, однако все же разлагается. Тщательное, но не быстрое перемешивание раствора препятствует этому разложению и обеспечивает получение правильных результатов титрования. Особенно следует обратить внимание на перемешивание в конце титрования, чтобы не перетитровать раствор.

В начале  $\text{MnO}_4^-$  реагирует с  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  медленно, но когда в процессе восстановления перманганата в растворе появится некоторое количество ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , окисление аниона щавелевой кислоты идет быстро. Этому способствует также сравнительно высокая температура раствора, которая должна быть не выше  $80^\circ\text{C}$  в начале и не ниже  $60^\circ\text{C}$  в конце титрования.

По результатам титрования трех проб находят среднее количество  $\text{KMnO}_4$  (в мл), затрачиваемое на титрование 20 мл раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , и вычисляют нормальность титрованного раствора перманганата.

#### 1.6.6. ТИТРОВАННЫЙ РАСТВОР КОМПЛЕКСОНА III

Комплексон III (трилон Б) представляет собой динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \times \times 2\text{H}_2\text{O}$ , молекулярная масса 372,242. Препарат поступает в продажу в виде белого кристаллического порошка, хорошо растворимого в воде, квалификации "чистый", или в виде фиксанала.

В случае необходимости комплексон III можно очистить следующим образом: растворить соль в небольшом количестве горячей воды (10 г в 100 мл дистиллированной воды) и профильтровать, пользуясь воронкой для горячего фильтрования. К охлажденному фильтрату прилить равный объем смеси метилового спирта и ацетона (1 : 1) и перемешать. Выделившийся осадок отфильтровать на воронке Бюхнера и

промыть такой же смесью, после чего высушить осадок при температуре 80 °С на часовом стекле или в чашке Петри до постоянной массы. При более высокой температуре реактив частично разлагается, вследствие чего получается недостаточно белым и требует повторной очистки.

Очищенный и высушенный при 80 °С препарат точно соответствует соли указанной формулы и используется для приготовления титрованных растворов комплексона III. Хранят высушенную соль в банке с притертой пробкой или в бюксе в эксикаторе над хлористым кальцием.

Так как независимо от валентности катиона образование комплексоната происходит при взаимодействии одного иона металла с одной молекулой комплексона III, концентрацию его титрованных растворов следует выражать не в нормальности, а в молярности (табл. П1.5).

Для приготовления 1 л титрованных растворов комплексона III требуются количества его двунатриевой соли, указанные ниже.

|                                      |       |       |       |       |       |        |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Молярность раствора.....             | 0,1   | 0,05  | 0,025 | 0,01  | 0,005 | 0,001  |
| Содержание комплексона III, г/л..... | 37,22 | 18,61 | 9,305 | 3,722 | 1,861 | 0,3722 |

**Приготовление 0,01 М раствора комплексона III.** Точную навеску 3,722 г очищенного комплексона III помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют примерно в 100 мл воды, не содержащей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , добавляют в раствор ту же воду до метки и перемешивают. При точной навеске титр раствора не устанавливают, а вычисляют. Особенно удобно готовить точный раствор из фиксала 0,1 н. трилона Б, соответствующего 0,05 М раствору комплексона III. В некоторых случаях величины навесок для приготовления молярных и нормальных растворов комплексона III совпадают, т.е. по величине навески один раствор соответствует другому, как, например, указано ниже.

|                                      |       |       |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Молярность раствора.....             | 0,05  | 0,025 | 0,1   | 0,005 |
| Нормальность раствора.....           | 0,1   | 0,05  | 0,02  | 0,01  |
| Содержание комплексона III, г/л..... | 18,61 | 9,305 | 3,722 | 1,861 |

В том случае, когда для приготовления титрованных растворов комплексона III пользуются имеющимся в продаже препаратом (квалификации "чистый") и берут приблизительную навеску, раствор фильтруют и концентрацию его устанавливают по раствору металлического цинка в кислоте или по раствору сернокислого магния или углекислого кальция. Лучше всего устанавливать концентрацию по фиксалу 0,1 н.

Комплексонометрические титры

| Элементы и их соединения       | Атомная молекулярная масса | 0,1 М  |          | 0,05 М |          | 0,025 М |           | 0,01 М |           |
|--------------------------------|----------------------------|--------|----------|--------|----------|---------|-----------|--------|-----------|
|                                |                            | мг/л   | г/л      | мг/л   | г/л      | мг/л    | г/л       | мг/л   | г/л       |
| Al                             | 26,98                      | 2,698  | 0,002698 | 1,349  | 0,001349 | 0,6745  | 0,0006745 | 0,2698 | 0,0002698 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 101,96                     | 5,098* | 0,005098 | 2,549  | 0,002549 | 1,2745  | 0,001274  | 0,5098 | 0,0005098 |
| Fe                             | 55,85                      | 5,585  | 0,005585 | 2,7925 | 0,002792 | 1,3962  | 0,001396  | 0,5585 | 0,0005585 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 159,70                     | 7,985* | 0,007985 | 3,9975 | 0,003997 | 1,9987  | 0,001998  | 0,7988 | 0,0007988 |
| Ba                             | 137,36                     | 13,736 | 0,013736 | 6,868  | 0,006868 | 3,434   | 0,003434  | 1,374  | 0,001374  |
| Ca                             | 40,08                      | 4,008  | 0,004008 | 2,004  | 0,002004 | 1,002   | 0,001002  | 0,4008 | 0,0004008 |
| CaO                            | 56,08                      | 5,608  | 0,005608 | 2,804  | 0,002804 | 1,402   | 0,001402  | 0,5608 | 0,0005608 |
| CaCO <sub>3</sub>              | 100,09                     | 10,009 | 0,01009  | 5,0045 | 0,005004 | 2,502   | 0,002502  | 1,009  | 0,001009  |
| Mg                             | 24,32                      | 2,432  | 0,002432 | 1,2160 | 0,001216 | 0,608   | 0,000608  | 0,2432 | 0,0002432 |
| MgO                            | 40,32                      | 4,032  | 0,004032 | 2,0160 | 0,002016 | 1,008   | 0,001008  | 0,4032 | 0,0004032 |
| MgCO <sub>3</sub>              | 84,33                      | 8,433  | 0,008433 | 4,2165 | 0,004216 | 2,1082  | 0,002108  | 0,8433 | 0,0008433 |
| S                              | 32,06                      | 3,206  | 0,003206 | 1,603  | 0,001603 | 0,8015  | 0,0008015 | 0,3206 | 0,0003206 |
| SO <sub>3</sub>                | 80,06                      | 8,006  | 0,008006 | 4,003  | 0,004003 | 2,0015  | 0,002001  | 0,8006 | 0,0008006 |
| SO <sub>4</sub>                | 96,06                      | 9,606  | 0,009606 | 4,803  | 0,004803 | 2,4015  | 0,002401  | 0,9606 | 0,0009606 |
| Zn                             | 65,38                      | 6,538  | 0,006538 | 3,269  | 0,003269 | 1,6345  | 0,001634  | 0,6538 | 0,0006538 |

\*Окислы алюминия и железа содержат два атома металла, а комплексон III взаимодействует с ионами трехвалентных элементов, как и с другими ионами, в молярном отношении 1 : 1. Поэтому титр молярных растворов оксидов железа и алюминия в комплексонометрии равен молекулярной массе, деленной на два.



сернокислого магния, соответствующего 0,05 М раствора комплексона III.

Хранить титрованные растворы комплексона III следует в полиэтиленовой посуде — в этих условиях титр растворов комплексона практически не изменяется.

При длительном хранении растворов в стеклянных бутылках происходит выщелачивание заметных количеств кальция и других ионов, что ведет к изменению титра. Стеклоанная посуда перед заполнением раствором комплексона III должна быть хорошо пропарена и парафинирована, что обеспечива-ет большую устойчивость титра растворов.

Титр растворов комплексона III достаточно проверять раз в 6 мес.

При анализе почв растворами комплексона III чаще всего пользуются для определения кальция и магния. Поэтому вода для приготовления титрованных растворов комплексона III и тех растворов, которыми будут устанавливать их молярность, а также всех реактивов, которыми пользуются в комплексонометрии, должна быть проверена на содержание  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

#### **Проверка воды на содержание ионов кальция и магния.**

К 100 мл испытуемой воды добавляют 10 мл буферного раствора с pH 10 (смесь  $\text{NH}_4\text{Cl}$  +  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), затем 30–50 мг индикатора хромогена черного и перемешивают. Синий или сине-зеленый цвет воды указывает на отсутствие в воде ионов кальция и магния.

В случае красновато-фиолетовой (лиловой) окраски устанавливают степень загрязнения воды титрованием ее 0,005 М раствором комплексона III до синей или сине-зеленой окраски.

Вода считается пригодной для комплексонометрических определений кальция и магния, если на титрование расходуется не более 2–4 капель 0,005 М раствора комплексона III. ~ 0,005 М раствор комплексона III для проверки воды готовят разбавлением 10 мл 0,05 М раствора комплексона III до 100 мл.

**Испытание воды на содержание ионов меди.** К 10–20 мл воды прибавляют несколько кристалликов диэтилдитиокарбамината натрия  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или 1 мл 0,1 %-ного водного раствора этой соли и перемешивают.

Желтоватый или золотисто-желтый цвет раствора показывает присутствие меди в воде. Раствор и сухой препарат диэтилдитиокарбамината натрия хранят в посуде из темного стекла.

**Установление молярности раствора комплексона III по цинку.** Молярность растворов комплексона III устанавливают по точной навеске металлического цинка, взятой для приготовления раствора соответствующей молярности. Для приготовления молярных растворов его солей требуются навески, указанные ниже.

|                          |       |       |       |        |
|--------------------------|-------|-------|-------|--------|
| Молярность раствора..... | 0,1   | 0,05  | 0,025 | 0,001  |
| Содержание, г/л.....     | 6,538 | 3,269 | 1,634 | 0,6538 |

При анализе почв чаще всего пользуются 0,01 М раствором комплексона III. Для установления молярности такого раствора берут точную навеску 0,6538 г химически чистого металлического цинка, помещают в химический стаканчик, прикрывают стеклом и добавляют 5 мл HCl (1 : 1), слегка подогревают в вытяжном шкафу на электроплитке. Вытяжным шкафом необходимо пользоваться потому, что цинк обычно загрязнен следами мышьяка и при растворении его выделяется ядовитый мышьяковистый водород.

Когда цинк растворится полностью и раствор охладится до комнатной температуры, обмывают стекло над стаканом бидистиллированной водой и переливают содержимое стакана в мерную колбу вместимостью 1 л. Тщательно обмывают стенки стакана той же водой, присоединяя ее к раствору в мерной колбе. Доводят раствор в колбе бидистиллированной водой до метки и снова хорошо перемешивают. Молярность раствора соли цинка вычисляют по формуле  $M_{Zn} = \frac{g}{65,38}$ , где  $g$  — навеска металлического цинка, г, взятая для приготовления 1 л титрованного раствора; 65,38 — атомная масса цинка.

Для установления молярности раствора комплексона III по цинку отмеривают бюреткой три пробы приготовленного раствора соли цинка по 25 мл каждая в хорошо пропаренные конические колбы вместимостью 250 мл. Бросают в раствор кусочек бумажки "конго" и нейтрализуют избыток кислоты аммиаком до изменения окраски бумажки. Разбавляют раствор в колбе водой до 100 мл, прибавляют 10 мл буферной смеси с pH 10, вносят 30–50 мг хромогена черного и титруют раствором комплексона III до изменения винно-красной окраски раствора в синюю.

Вычисляют среднее из результатов титрования трех проб соли цинка и принимают эту величину за значение молярности комплексона III.

**Реактивы.** 1. *Буферный раствор с pH 10.* 26 г х.ч.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в 100 мл дистиллированной воды, без  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , добавляют 200 мл 20 %-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и доводят этой водой до 1 л. Аммиак для приготовления буферной смеси не должен содержать карбонатов кальция и магния. Приготовленный буферный раствор следует хранить в склянке с притертой пробкой.

Перед использованием буферного раствора следует контролировать величину его pH: взять пробу раствора и прибавить к ней 1–2 капли раствора фенолфталеина. Если появится окрашивание, то раствор пригоден. В случае отсутствия окраски добавляют 20 %-ный раствор аммиака до окрашивания, а затем еще небольшой избыток аммиака. Такая проверка необходима, потому что при хранении часть аммиака теряется и pH становится меньше 10. При pH ниже 10 правильность титрования по хромогену черному не обеспечивается.

2. *Индикатор хромоген черный ET-00.* Растирают в ступке 0,25 г хромогена черного с 25 г одной из безводных х.ч. солей ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ) до тех пор, пока не получится однородно окрашенный порошок. Индикатор хранят в темной банке с притертой пробкой.

**Установление молярности раствора комплексона III по углекислому кальцию.** Углекислый кальций  $\text{CaCO}_3$  (молекулярная масса 100,09), х.ч., высушивают до постоянной массы при температуре 100–150 °С. Для приготовления 0,01 М раствора этой соли берут точную навеску 1,009 г высушенного углекислого кальция, помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют 5 мл  $\text{HCl}$  (II) и по окончании растворения доводят раствор до метки водой без кальция и хорошо перемешивают.

Для установления молярности раствора комплексона III берут пипеткой или бюреткой три аликвотные части (аликвотной пробой или частью — аликвотой — называют такую часть раствора, на которую его объем делится без остатка) по 25 мл полученного раствора хлористого кальция, помещают в конические колбы вместимостью 250 мл, разбавляют водой до объема 100 мл, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ , чтобы обеспечить  $\text{pH} \geq 12,5$ . Вносят 30–50 мг металла-индикатора мурексида и титруют раствором комплексона III до изменения розовой окраски в лилово-фиолетовую. За значение титра принимают среднее арифметическое из результатов титрования аликвотных проб.

**Реактивы.** 1. 10 %-ный раствор  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  с  $\text{pH} \geq 12,5$ . Раствор готовят с предосторожностями. Хранят в склянке с плотной корковой пробкой. Раствор не должен содержать карбоната кальция.

2. *Индикатор мурексид*. Порошок темно-красного цвета, плохо растворимый в воде. Водные растворы мурексида вследствие гидролиза неустойчивы, поэтому пользуются сухой смесью индикатора с какой-либо безводной солью. Растирают 0,25 мг мурексида с 25 г  $\text{NaCl}$  до тех пор, пока не получится тонкий однородно окрашенный порошок. Смесью хранят в темной банке с притертой пробкой.