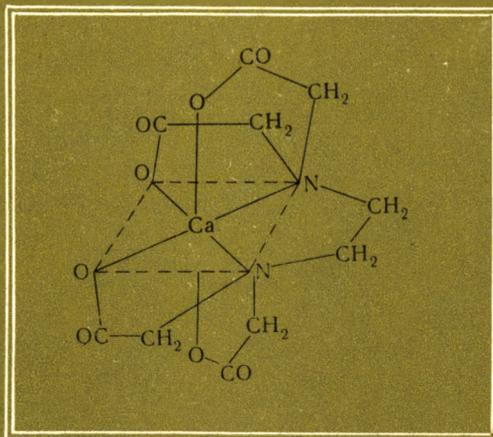


М. М. СОЧЕВАНОВА

УСКОРЕННЫЙ АНАЛИЗ ОСАДОЧНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR

GEOLOGICAL INSTITUTE

M. M. SOCHEVANOVA

RAPID ANALYSIS
OF SEDIMENTARY
MOUNTAIN ROCKS USING
COMPLEXOMETRY

Transactions, vol. 184

PUBLISHING OFFICE «NAUKA»

MOSCOW 1969

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

М. М. СОЧЕВАНОВА

УСКОРЕННЫЙ АНАЛИЗ
ОСАДОЧНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД
С ПРИМЕНЕНИЕМ
КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

Труды, вып. 184

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1969

Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии. Сочеванова М. М. Изд-во «Наука», 1969 г., стр. 160.

Книга посвящена вопросам применения комплексометрии к количественному химическому анализу горных пород. Рассматриваются вопросы теории комплексометрии и описываются ускоренные методы анализа силикатных пород, бокситов, марганцевых руд, сидеритов, известково-магнезиальных карбонатных пород, природных фосфатов, а также анализ природных вод.

Таблиц 18. Иллюстраций 20. Библ. 129 назв.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

академик *А. В. Пейве* (главный редактор),
К. И. Кузнецова, академик *В. В. Меннер*, *П. П. Тимофеев*

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

Э. С. Залманзон

EDITORIAL BOARD:

Academician *A. V. Peive* (Editor-in-Chief),
K. I. Kuznetzova, Academician *V. V. Menner*, *P. P. Timofeev*

RESPONSIBLE EDITOR

E. S. Salmanzon

ПРЕДИСЛОВИЕ

При количественном анализе горных пород и минералов до последнего времени применяются так называемые классические методы, описанные в широко известных руководствах В. Ф. Гиллебранда, А. Гровса, Ю. В. Морачевского и Ю. Н. Книпович, А. И. Пономарева и ряде других.

Обеспечивая высокую точность, классические методы характеризуются большой трудоемкостью, что сказывается как на повышенной стоимости анализов, так и на продолжительности их выполнения. Это стало тормозить проведение геологоразведочных работ, литологических, геохимических и других исследований. Появилась необходимость в разработке ускоренных методов, которые позволили бы без существенного снижения точности значительно сократить время выполнения анализов.

В отношении руд и некоторых других полезных ископаемых эта задача решалась сравнительно легко, так как в них количественно определялись лишь отдельные их составляющие. Значительно большие трудности возникают при создании ускоренных методов полного анализа горных пород. Задача эта до настоящего времени не имеет общего решения, однако сейчас уже предложено много схем ускоренных анализов применительно к отдельным видам минерального сырья. Большим прогрессом в этой области явилось применение комплексометрического титрования. Малая селективность несколько осложняет прямое применение его к анализу таких сложных объектов, какими являются горные породы. Для использования метода оказалось необходимым применить предварительное химическое разделение некоторых групп элементов или их маскирование. Теоретическое рассмотрение комплексометрического анализа многокомпонентных систем позволило найти условия повышения селективности некоторых определений.

Работая в химико-аналитической лаборатории Геологического института Академии наук СССР, автор сосредоточил свое внимание на разработке ускоренных методов анализа осадочных горных пород и природных вод, являющихся основными объектами исследования литологов института. В предлагаемой читателю книге, обобщающей опыт работы автора, описаны ускоренные методы анализа с применением комплексометрии, которые после внедрения их в практику успешно выдержали испытание временем. Часть этих методов нашла применение в производственных лабораториях Министерства геологии СССР и других ведомств.

Книга предназначена для работников химико-аналитических лабораторий, занимающихся анализом минеральных объектов.

В первой части книги излагается сущность метода комплексометрического титрования, возможность применения его при анализе много-

компонентных систем, указываются источники возможных ошибок титрования, а также условия взаимодействия некоторых элементов с комплексом III. В ней даны также элементарные сведения о строении комплексов, что необходимо производителям химикам-аналитикам для освоения дальнейшего материала. Во второй части книги в форме подробных инструкций излагаются методы анализа различных осадочных горных пород. Автор сознательно допускает в некоторых инструкциях повторение предыдущего материала, так как каждая инструкция должна быть наиболее полной и не должна содержать усложняющих ее чтение ссылок на другие разделы.

Автор пользуется случаем выразить благодарность Э. С. Залманзон за постоянный интерес к исследованиям автора и помощь в их организации, В. Г. Сочеванову за научное руководство и помощь при решении вопросов теории и практики применения комплексометрии, а также сотрудникам химико-аналитической лаборатории Геологического института АН СССР и всем другим лицам, которые помогли автору в работе.

Автор благодарит Е. М. Якимец и П. Я. Яковлева за ценные советы.

Все замечания и пожелания будут приняты автором с признательностью.

М. Сочеванова

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Наименование вещества

НТА — нитрилтриуксусная кислота (комплексон I).

ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II).

К-III — двуводная двузамещенная натриевая соль ЭДТА (комплексон III, трилон Б, хелатон III), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ДЦТА — 1,2-диаминциклогексан-N, N, N', N'-тетрауксусная кислота (комплексон IV).

Состав вещества

H_3X , H_2X^- , HX^{2-} , X^{3-} — молекула НТА и ее анионные формы диссоциации.

H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} — молекула ЭДТА и ее анионные формы диссоциации.

H_nZ , H_{n-1}Z^- , ..., Z^{n-} — молекула комплексообразующего вещества и ее анионные формы диссоциации.

H_nX , H_{n-1}X^- , ..., $\text{H}_{n-m}\text{X}^{m-}$, ..., X^{n-} — молекула металл-индикатора и ее анионные формы диссоциации.

$\text{M}(\text{OH})_n$, $\text{M}(\text{OH})_{n-1}^+$, ..., M^{n+} — молекула гидроокиси металла М и ее катионные формы диссоциации.

MY^{2-} — комплексонат двухвалентного металла, например Ca^{2+} .

MY^- — комплексонат трехвалентного металла, например Al^{3+} .

MY^0 или MY — комплексонат четырехвалентного металла, например Ti^{4+} .

Концентрации

C_i — общая (аналитическая) концентрация металла M_i в растворе, отнесенная к конечному объему раствора; индекс $i=1, 2, \dots, n$ — условное обозначение металла, например C_1 соответствует C_{Fe} , C_2 соответствует C_{Ca} и т. д.

C_j — общая (аналитическая) концентрация комплексообразующего вещества в растворе, отнесенная к конечному объему раствора; индекс j — условное обозначение вещества, например C_Y — общая концентрация ЭДТА, C_X — общая концентрация металл-индикатора.

C_i'' и C_j'' — общие концентрации соли металла или комплексообразующего вещества, не связанные в рассматриваемый комплекс. Например, C_Y'' — общая концентрация всех форм диссоциации ЭДТА, кроме соединения MY ; C_i'' — общая концентрация всех форм соединения металла M_i , кроме MY .

$[\text{M}_i]$ или M_i — концентрация свободных ионов металла M_i . Например, концентрация ионов Fe^{3+} , но не FeOH^{2+} , $(\text{FeCl}_4)^-$ и т. д.

$[\text{Y}]$ или Y — концентрация свободных анионов ЭДТА.

$[\text{H}_{n-m}\text{X}]^{m-}$ или H_{n-m}X — концентрация определенной формы диссоциации металл-индикатора.

Функции

a_i — активность i -го иона или растворенного i -го вещества. Для катионов $M a = Mf$, для анионов $A a = Af$, для вещества $M_Y a = MYf$ (где f — коэффициент активности).

μ — ионная сила раствора; $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$, где z — заряд i -го иона.

pH — отрицательный логарифм концентрации (активности) водородных ионов;

$$pH = -\lg [H].$$

\mathcal{K} — термодинамическая константа равновесия. Для процесса $A + B = C + D$

$$\mathcal{K} = \frac{a_C a_D}{a_A a_B}.$$

K — концентрационная константа равновесия. Для процесса $A + B = C + D$

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

$p\mathcal{K}$, pK , pK_i — отрицательный логарифм соответствующей константы равновесия.

K_d — константа диссоциации. Для процесса $H_n A = A^{n-} + nH^+$

$$K_d = \frac{[A] [H]^n}{[H_n A]}.$$

α_i — ступенчатая константа диссоциации. Для процесса $H_{n-m} A^{m-} =$

$$= H_{n-m-1} A^{(m+1)-} + H^+$$

$$\alpha_{H_{n-m} A^{m-}} = \frac{[H_{n-m-1} A^{(m+1)-}] [H^+]}{[H_{n-m} A^{m-}]}$$

β_i — ступенчатая константа образования; $\beta_i = 1/\alpha_i$.

K_n — константа нестойкости (концентрационная). Для диссоциации комплекса по реакции $M_Y = M + Y$

$$K_n = \frac{[M] [Y]}{[M_Y]}.$$

K_o — константа образования (концентрационная); $K_o = 1/K_n$.

В отличие от термодинамических констант, зависящих лишь от температуры, на концентрационные константы влияют ионная сила раствора и его температура.

Обычно концентрационные константы относят к ионной силе $\mu = 0,1$.

Φ_A — водородная функция комплексобразующего вещества A ,

$$\Phi_A = C_A/A.$$

Для ЭДТА

$$\Phi_Y = C_Y/Y = 1 + H/\alpha_4 + H^2/\alpha_3\alpha_4 + H^3/\alpha_2\alpha_3\alpha_4 + H^4/\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4 + H^6/\alpha_0\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4.$$

F_i — водородная функция металла M_i

$$F_i = \frac{C_{M_i}}{M_i} = 1 + \frac{W}{H \cdot \beta_1} + \frac{W^2}{H^2 \cdot \beta_1 \beta_2} + \dots + \frac{W^n}{H^n \cdot \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n},$$

где W — ионное произведение воды.

Водородные функции в более общем виде Шварценбах назвал «коэффициентом сторонней реакции», Яцимирский — «закомплексованностью».

F_i^Z — функция металла M_i , учитывающая влияние стороннего комплексобразующего вещества Z .

$F_{\text{общ}}$ — суммарная функция, учитывающая влияние нескольких (r) комплексообразующих веществ, включая и OH-ионы;

$$F_{\text{общ}} = F^{\text{OH}} + F^Z + \dots + F^R + (1 - r).$$

K_i — условная константа нестойкости комплекса M_iA (conditional instability constant);

$$K_i = K_{\text{н}i} \Phi \cdot F_i = \frac{C_M^r \cdot C_Y^r}{MY}.$$

Эта величина в отсутствие посторонних комплексообразующих веществ в водных растворах сохраняет постоянство при условии постоянства кислотности раствора. Она учитывает как диссоциацию комплексообразующего вещества, так и гидролиз ионов металла M_i .

B_i — выход комплекса металла M_i с лигандом A по отношению к общей концентрации металла;

$$B_i = M_i A / C_{M_i}.$$

W_A — выход комплекса лиганда A с металлом M_i по отношению к общей концентрации лиганда;

$$W_A = MA / C_A.$$

Выход комплекса под названием «степень образования комплекса» введен Нильсом Бьеррумом [см.: *Bierrum N.*, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **119**, 179 (1921)].

A_i — относительная концентрация комплексообразующего вещества

$$A_i = C_i / C_i.$$

B_j — относительная концентрация соли металла;

$$B_j = C_j / C_j.$$

Глава I

МЕТОДЫ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

Титриметрические методы анализа, основанные на реакциях комплексообразования, получили широкое применение после 1945 г., когда швейцарским ученым Г. Шварценбахом и исследователями его школы были изучены и описаны свойства некоторых аминополикарбоновых кислот. Способность этих соединений давать с большинством многовалентных катионов прочные легкорастворимые комплексные соединения явилась основой их использования в аналитической химии. Эти вещества Шварценбах предложил назвать «комплексонами», а титриметрические методы, основанные на их применении, — «комплексометрией»¹.

Возможность чрезвычайно быстро и просто определять ионы многих металлов в растворах, в частности ионы магния, кальция, алюминия и железа (III), послужила основанием для использования метода комплексометрии в анализе минерального сырья. В Советском Союзе разработка и внедрение комплексометрических методов для анализа природных и промышленных вод, руд и горных пород начались в конце сороковых годов, особенно после работ, выполненных в Уральском политехническом институте Е. М. Якимец с сотр. [17], а также в Геологическом институте АН СССР и ряде организаций Министерства геологии СССР.

Комплексометрический метод имеет свои особенности, отличающие его от других объемных определений.

КОМПЛЕКСОНЫ

В настоящее время описано несколько десятков различных комплексонов, из которых наибольшее практическое применение в комплексометрическом анализе получила этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее двуводная двузамещенная натриевая соль — трилон Б или комплексон III².

Комплексоны представляют собой аминополикарбоновые кислоты, в составе которых присутствуют метилкарбоксильные группы и аминный азот, обладающий свойствами, подобными свойствам азота в молекуле аммиака. Это позволяет условно рассматривать комплексоны как производные аммиака, в котором атомы водорода замещены различными

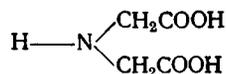
¹ В последнее время этот метод часто называют «комплексометрией».

² В зарубежной патентной литературе приняты также названия «хелатон», «секвестрен», «версенат натрия» и др.

органическими радикалами, включающими несколько метилкарбоксылных групп. Поясним сказанное примерами.

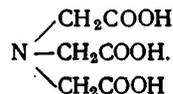
1. Аммиак $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{H}$. В этом соединении атома азота связан с тремя атомами водорода.

2. Иминодиуксусная кислота (ИДА)



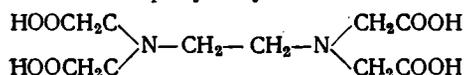
Здесь два атома водорода аммиака замещены двумя остатками уксусной кислоты.

3. Нитрилотриуксусная кислота (НТА)



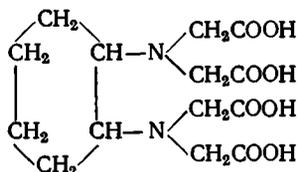
В ней все три атома водорода аммиака замещены тремя остатками уксусной кислоты.

4. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)



Молекула ЭДТА более сложна. Она содержит уже не один, а два атома аминного азота. Ее можно представить состоящей из двух молекул ИДА, соединенных мостиком этилена.

5. 1,2 - Диаминциклогексан- $-\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -тетрауксусная кислота (ДЦТА)



Здесь также содержатся два атома аминного азота. Частицу ДЦТА можно рассматривать как состоящую из двух молекул ИДА, соединенных с двумя углеродами циклогексана в орто-положении.

Комплексоны представляют собой многоосновные кислоты, и можно было бы ожидать, что при их ступенчатой диссоциации или нейтрализации отщепление каждого последующего иона водорода будет происходить труднее, чем предыдущего. Как известно, это происходит потому, что отщепление одного иона водорода приводит к увеличению электростатических сил притяжений, в результате чего остающийся ион водорода оказывается более прочно связанным с остатком кислоты. Однако у комплексонов это правило не соблюдается, что является их *первой особенностью*.

Так, например, при титровании растворов этих кислот сильной щелочью (KOH или NaOH) с индикатором метиловый оранжевый иминодиуксусная кислота (ИДА) проявляет себя как одноосновная сильная кислота, замещая лишь один ион водорода ионом щелочного металла. Нитрилотриуксусная кислота (НТА) проявляет себя как сильная двухосновная кислота, замещающая только два иона водорода ионами щелочного металла. Точно так же ЭДТА и ДЦТА ведут себя при этом как двухосновные кислоты.

Количественной мерой способности кислоты к диссоциации на ион водорода и остаток кислоты является константа диссоциации K_d или отрицательный логарифм этой константы, обозначаемый pK_d .

У многоосновных кислот процесс электролитической диссоциации протекает ступенчато, каждая ступень характеризуется своей ступенча-

той константой диссоциации $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ (или соответственно $\rho\alpha_1, \rho\alpha_2, \dots, \rho\alpha_n$). При диссоциации большинства многоосновных кислот, например ортофосфорной кислоты, отщепление первого иона водорода протекает сравнительно легко, в то время как второй и третий ионы отщепляются значительно труднее. Происходит это потому, что отщепление каждого последующего иона водорода приводит к таким электростатическим

Таблица 1

Примеры ступенчатой диссоциации некоторых кислот и их $\rho\alpha$

| Кислота | Реакция диссоциации | $\rho\alpha_n$ | $\rho\alpha_{n+1} - \rho\alpha_n$ |
|--|---|------------------------|-----------------------------------|
| Уксусная (НАс) | $\text{НАс} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ | $\rho\alpha_1 = 4,76$ | — |
| Иминодиуксусная (ИДА) | $\text{H}[\text{HX}] \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{HX}]^-$ | $\rho\alpha = 2,98$ | — |
| | $[\text{HX}]^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^{2-}$ | $\rho\alpha_2 = 9,89$ | 6,91 |
| Нитролотриуксусная (НТА) | $\text{H}_2[\text{HX}] \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}[\text{HX}]^-$ | $\rho\alpha_1 = 3,03$ | — |
| | $\text{H}[\text{HX}]^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{HX}]^{2-}$ | $\rho\alpha_2 = 3,07$ | 0,04 |
| | $[\text{HX}]^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^{3-}$ | $\rho\alpha_3 = 10,7$ | 7,63 |
| Этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) | $\text{H}_4[\text{H}_2\text{Y}]^{2+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{H}_2[\text{H}_2\text{Y}]$ | $\rho\alpha_0 = 1,906$ | — |
| | $\text{H}_2[\text{H}_2\text{Y}] \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}[\text{H}_2\text{Y}]^-$ | $\rho\alpha_1 = 2,212$ | 0,31 |
| | $\text{H}[\text{H}_2\text{Y}]^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$ | $\rho\alpha_2 = 2,760$ | 0,55 |
| | $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{HY}]^{3-}$ | $\rho\alpha_3 = 6,160$ | 3,40 |
| 1,2-Диаминциклогексан-N,N',N'-тетрауксусная (ДЦТА) | $\text{H}_2[\text{H}_2\text{Z}] \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}[\text{H}_2\text{Z}]^-$ | $\rho\alpha_1 = 2,40$ | — |
| | $\text{H}[\text{H}_2\text{Z}]^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{H}_2\text{Z}]^{2-}$ | $\rho\alpha_2 = 3,52$ | 1,12 |
| | $[\text{H}_2\text{Z}]^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{HZ}]^{3-}$ | $\rho\alpha_3 = 6,12$ | 2,60 |
| | $[\text{HZ}]^{3-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Z}^{4-}$ | $\rho\alpha_4 = 11,70$ | 5,58 |
| Ортофосфорная (H_3PO_4) | $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ | $\rho\alpha_1 = 2,12$ | — |
| | $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ | $\rho\alpha_2 = 7,21$ | 5,09 |
| | $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ | $\rho\alpha_3 = 12,66$ | 5,45 |

явлениям, при которых остающиеся ионы водорода удерживаются кислотным остатком более прочно. Количественно это проявляется в том, что ступенчатые константы различаются между собой на несколько порядков. У двухосновных кислот отношение ступенчатых констант диссоциации обычно не меньше 4 или разность их отрицательных логарифмов $\rho\alpha_2 - \rho\alpha_1 \geq 4$. Для трехосновной ортофосфорной кислоты, как это видно из табл. 1, эти разности близки 5.

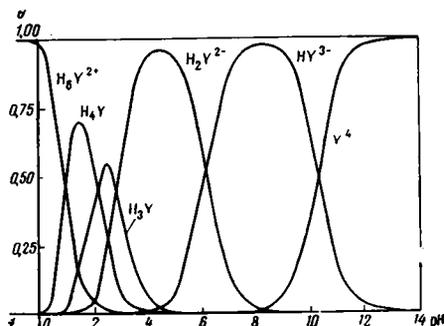
Для характеристики некоторых комплексонов в табл. 1 приводятся значения отрицательных логарифмов ступенчатых констант диссоциации ($\rho\alpha$) и их разности. В отличие от обычных многоосновных кислот у аминокислот, например НТА, ЭДТА и ДЦТА, отщепление первого и второго ионов водорода происходит практически одновременно и соответствует диссоциации сильных кислот. Отщепление же остальных ионов водорода, в отсутствие многовалентных катионов, происходит значительно труднее.

Объяснение этого явления будет дано ниже. Здесь же необходимо подчеркнуть, что при растворении любого комплексона в результате устанавливающегося при этом равновесия в растворе всегда будут находиться как частицы недиссоциированного комплексона, так и все возможные продукты его диссоциации, например в случае ЭДТА частицы H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} и Y^{4-} . Соотношение концентраций этих частиц

определяется их ступенчатыми константами диссоциации и зависит от pH раствора так, как это показано на рис. 1.

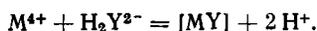
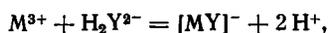
Вторая особенность комплексонов заключается в том, что если титрование их сильной щелочью проводить в присутствии солей многовалентных металлов, например CaCl_2 или FeCl_3 , то все ионы водорода в комплексе будут проявлять одинаковые свойства и легко нейтрализоваться щелочью. При этом характерно, что в таком растворе не удается уже обнаружить присутствия ионов многовалентного металла обычными

Рис. 1. Относительное содержание (θ) продуктов диссоциации ЭДТА в зависимости от величины pH раствора при 20°С



качественными реакциями, если соль его была прибавлена в эквимолекулярном или меньшем количестве по отношению к комплексу. Это явление объясняется возникновением в растворе новых чрезвычайно прочных соединений комплекса с ионами многовалентных металлов, которые, как будет показано ниже, имеют строение внутримолекулярных соединений — хелатов.

Третья особенность приведенных выше комплексонов заключается в том, что в процессе комплексообразования на 1 грамм-ион 2-, 3- и 4-валентного металла, как правило, расходуется 1 грамм-моль комплекса. Обозначая ионы металлов символом M^{n+} , реакции образования их комплексов с ЭДТА в ионном виде можно изобразить следующими уравнениями:



Это свойство комплексонов необходимо всегда учитывать при выполнении количественных комплексометрических определений, особенно при расчете титров растворов.

Различие комплексов с 2-, 3- и 4-валентными ионами металлов проявляется лишь в величине заряда образующегося комплексного аниона и его прочности. Прочность образующихся комплексов зависит как от величины заряда иона металла, так и от его радиуса. Для ионов металлов, имеющих одинаковые ионные радиусы, прочность комплексов возрастает с увеличением заряда иона металла, согласно ряду $\text{M}^+ < \text{M}^{2+} < \text{M}^{3+} < \text{M}^{4+}$.

Для ионов металлов с одинаковым зарядом прочность комплексов возрастает с уменьшением их радиусов [16].

Для четырехвалентных металлов это правило выдерживается не всегда, так как растворы солей этих металлов даже в сравнительно кислой среде гидролизуются, и при их диссоциации в растворе оказываются не четырехзарядные ионы, а их гидроксосоединения в виде двухзарядных катионов [27]; например, в растворах солей титана (IV) или циркония более вероятно существование не ионов Ti^{4+} или Zr^{4+} , а соответственно ионов титанила TiO^{2+} или цирконила ZrO^{2+} , прочность комплек-

сонатов которых, естественно, будет ниже прочности комплексоноватов четырехзарядных катионов.

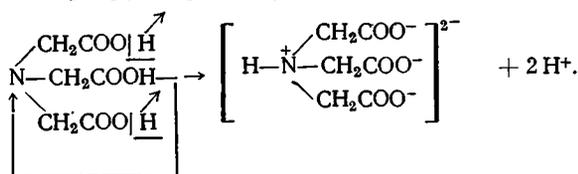
Образование многоядерных комплексных частиц, в которых на одну частицу комплексона приходится два и более ионов металла, наблюдается редко и то лишь в тех случаях, когда реакцию комплексообразования проводят в присутствии большого избытка соли металла [25].

Многие свойства комплексонов могут быть объяснены их строением и присутствием в их молекуле определенных активных элементов, обладающих свойствами доноров, в частности присутствием аминного азота и одного из кислородов карбоксильной группы.

Сравнивая величины ступенчатых констант диссоциации или их p_a для каждого атома водорода карбоксильной группы в комплексонах (см. табл. 1), нетрудно заметить, что слабую и очень слабую кислотность ($p_a > 5$) проявляет лишь такое число водородных атомов в молекуле, которое равно числу атомов аминного азота, входящих в данный комплексон. Остальные же атомы водорода проявляют высокую кислотность ($p_a < 5$).

Эта особенность была в свое время объяснена Г. Шварценбахом (см. [13]) тем, что в водных растворах в каждой частице комплексона происходит так называемая «бетаиновая» перегруппировка, при которой ион водорода карбоксильной группы перемещается к атому азота, передавая ему свой положительный заряд и превращая его в аналог иона аммония, в то время как в карбоксильной группе остается отрицательно заряженный кислород, как это показано ниже на примерах НТА и ЭДТА.

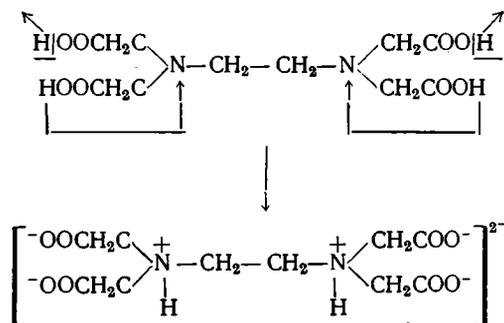
Бетаиновая перегруппировка у НТА идет по схеме



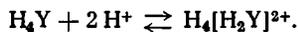
Таким образом, в НТА один атом водорода, перешедший к азоту, имеет иные свойства, чем два других атома водорода, легко переходящих в раствор в виде ионов H^+ .

В молекуле комплексонов, содержащих в своем составе два атома аминного азота, происходит двойная бетаиновая перегруппировка, как это показано на примере ЭДТА.

Двойная бетаиновая перегруппировка у ЭДТА идет по схеме



В кислой среде при $pH < 2$ кислотная диссоциация ЭДТА практически полностью подавляется присутствующими в растворе ионами H^+ . В этом случае аммонийное строение азота в ЭДТА может возникнуть вследствие присоединения к каждому из атомов азота в нейтральной частице ЭДТА по одному иону водорода с образованием в растворе двухзарядного катиона:



Реакция образования такого катиона обратима. Константа его диссоциации была недавно определена Клыгиным и сотр. [7]; ее значение ρ_{40} приведено в табл. 1.

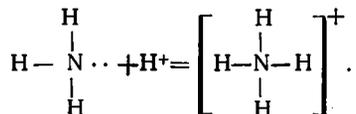
Перечисленные особенности комплексонов могут быть объяснены на основе теории комплексных соединений и представления о ковалентной связи, возникающей в результате обобщения электронных пар у частиц донора и акцептора, в частности у атома азота и иона водорода [26].

Нейтральный атом азота имеет на внешней орбите пять электронов. Обозначая их точками, нейтральный атом азота можно представить следующей схемой:



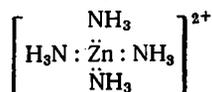
В процессе образования частицы аммиака атом азота с каждой из трех присоединяющихся частиц водорода «обобщает» свои одиночные электроны с электронами водорода. Каждая такая пара электронов образует ковалентную связь, прочно удерживающую частицу водорода. Ковалентную связь обозначают черточкой. На внешней орбите у азота аммиака сохраняются еще два электрона (обозначаются двумя точками).

При приближении к такой частице протона H^+ эти электроны обобщаются с ним и образуют четвертую электронную пару. Вокруг атома азота, таким образом, ковалентно удерживаются четыре одинаковых атома водорода. В результате получается комплексный, положительно заряженный ион аммония, в котором внешняя оболочка азота заполнена восемью электронами, образующими электронную конфигурацию, характерную для инертного газа:

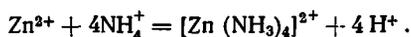


Аналогичная картина наблюдается у комплексонов, которые приобрели бетаиновое строение, с тем лишь различием, что вместо четырех атомов водорода с азотом связан лишь один, а три остальных замещены различными органическими радикалами.

Известно, что в растворах аммиака соли некоторых металлов образуют хорошо растворимые комплексные соединения — аммиакаты, в которых простые катионы превращаются в комплексные катионы и приобретают совершенно иные свойства. Для примера рассмотрим строение аммиаката цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, в котором один ион цинка, имея координационное число 4, удерживает четыре частицы аммиака. Можно представить, что такая частица образовалась путем вытеснения ионом цинка по одному водороду у четырех ионов аммония. В результате ион цинка удерживает вокруг себя четыре частицы аммиака при помощи четырех пар обобщенных электронов, оставшихся у каждого из атомов азота (ковалентная связь), образуя на внешней оболочке цинка восьмиелектронную структуру инертного газа криптона [12]

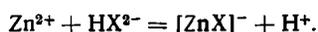


В ионном виде эта реакция комплексообразования может быть представлена уравнением

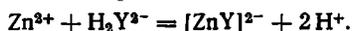


Согласно этому уравнению, протон, превративший в свое время частицу аммиака в ион аммония, может быть вытеснен ионом металла.

Аналогичную картину можно представить при процессе образования комплексоната цинка. Действительно, бетаиновое строение иона комплексона аналогично иону аммония, в котором частица водорода может, так же как и в случае аммония, замещаться ионом металла с образованием ковалентной связи металл — азот. Например, ион цинка вытесняет из аниона НТА ион водорода по реакции



Аналогично протекает реакция комплексообразования и с анионом ЭДТА с тем лишь различием, что в частице ЭДТА бетаинового строения содержатся два аммонийных атома азота и, следовательно, ион цинка будет вытеснять два иона водорода:



Сравнение реакции образования комплексонатов металлов с реакцией образования аммиаков является весьма упрощенной схемой. В действительности оба названных процесса протекают сложнее. Прочные аммиаки образуются далеко не всеми катионами: так, например, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} образуют аммиаки¹, в то время как ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Al^{3+} аммиаков не дают.

Образование аммиаков протекает ступенчато:



так что в растворе всегда присутствует несколько аммиаков различного состава, относительное содержание которых зависит от концентрации аммиака.

В отличие от этого большинство комплексонов реагирует с любыми катионами, образуя в растворе один комплекс определенного состава, обычно с отношением металла к комплексону 1 : 1.

Постоянство состава и значительное увеличение прочности соединений комплексонов с различными катионами объясняются строением как самих комплексонов, так и их комплексонатов.

Характерным свойством многих катионов-комплексообразователей является их способность присоединять при образовании комплексного соединения определенное число простейших частиц — лигандов: NH_3 в случае образования аммиаков, CN^{-} — в случае цианидов, OH^{-} — в случае гидроксо соединений, H_2O — в случае гидратов и т. д. Максимальное число присоединяемых данным катионом частиц получило название координационного числа, которое обычно имеет значения 2, 4, 6 и реже 8. Присоединение простейших лигандов к центральному иону-комплексообразователю, как правило, протекает ступенчато.

Процесс комплексообразования будет происходить иначе, если усложнить молекулу комплексообразующего вещества так, чтобы в нее входило несколько простейших лигандов или их производных, в которых сохранились активные атомы-доноры, способные к образованию характерных для ковалентной связи электронных пар. В этом случае центральный ион металла связывается ковалентной связью с разными частями реагента-лиганда, образуя соединение циклического строения [33]. Например, если обозначить донор простейшего лиганда буквой X, то для центральных ионов с координационными числами 4 и 6 получим ряд соединений, показанных в табл. 2.

¹ Образование аммиаков характерно для ионов переходных элементов таблицы Д. И. Менделеева.

Типы комплексных соединений

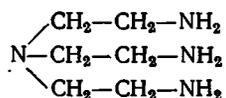
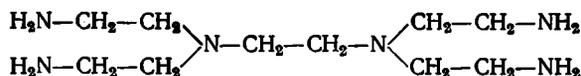
| Координационное число центрального иона | Лиганд | | |
|---|--|------------------------------------|--------------|
| | однодонорный | двухдонорный | трехдонорный |
| | простое комплексное соединение | циклическое комплексное соединение | |
| 4 | $\begin{array}{c} X \\ \\ X-M-X \\ \\ X \end{array}$ | | |
| 6 | | | |

В случае аммиакатов простейшим лигандом является аммиак, в котором донором будет атом азота. В качестве реагентов, образующих циклические комплексные соединения, можно назвать полиамины (которые также можно рассматривать как производные аммиака), например:

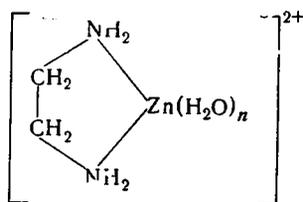
1) этилендиамин



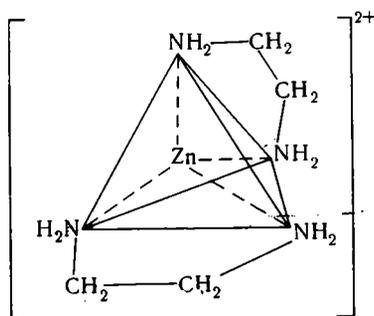
2) диэтилентриамин (диен)

3) β, β', β'' -триаминотриэтиленамин (трэн)4) N, N, N' N'-тетра-(β -аминоэтил) этилендиамин (пентен)

Аналогом аммиаката $[Zn(NH_3)_2 \cdot (H_2O)_n]^{2+}$ с этилендиамином будет плоский циклический пятичленный комплекс:

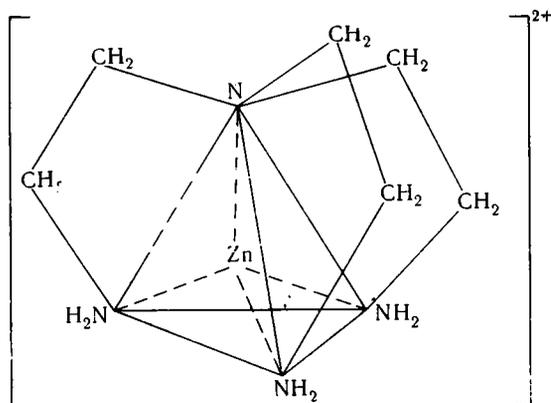


а аммиаката $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ — циклический комплекс, имеющий пространственное расположение, в котором ион цинка оказывается в центре тетраэдра, вершины которого занимают атомы азота:



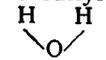
Этилендиамин — двухдонорный реагент, а ион цинка проявляет координационное число 4. В результате, как показано в последнем примере, ион цинка способен удерживать около себя две частицы этилендиамина.

Если же реагент содержит большее число донорных частиц, например четыре, как трен, или больше, то ион цинка будет давать комплекс лишь с одной частицей реагента, образуя соединение следующего строения:



Таким образом, при взаимодействии многодонорных реагентов с ионом многовалентного металла образуются внутрикомплексные соединения со стехиометрическим отношением металла к реагенту (1 : 1).

По сравнению с простыми комплексами, построенными из простых лигандов, замечательной особенностью внутрикомплексных соединений, содержащих такое же количество донорных частиц, является резкое увеличение их прочности. Это явление получило название «эффекта комплекссообразования», объяснение которого состоит в соответствующем изменении энтропии при образовании замкнутых циклов [33].

Опыт показывает, что наибольшую прочность проявляют те комплексные соединения, в которых образуются пяти- или шестичленные циклы. Объясняется это, в частности, тем, что ковалентные связи имеют определенное расположение в пространстве. Так, например, в частице воды две связи водород — кислород образуют друг с другом угол примерно 105° , так что такую частицу правильнее изображать не в виде $H-O-H$, а в виде . Четыре ковалентные связи углерода расположены в пространстве таким образом, что они направлены в вершины тетраэдра,

в центре которого находится сам атом углерода. Угол между направлениями связей близок 109° . При соединении отдельных частиц органических соединений в цепочку эти частицы располагаются не линейно (так как в этом случае пришлось бы насильственно выпрямить направления связей), а таким определенным образом в пространстве, чтобы циклы были способны естественно замкнуться на пятой или шестой частице.

В циклах, составленных из большего или меньшего числа частиц, возникают дополнительные напряжения, на преодоление которых расходуется часть энергии связи, в результате чего прочность таких соединений уменьшается.

Если в молекуле полиамина, например трена или пентена, заменить группы $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ на $-\text{COOH}$, то получатся соответственно комплексоны НТА и ЭДТА, которые в отличие от полиаминов проявляют комплексообразующие свойства практически по отношению ко всем катионам. Объясняется это тем, что карбоксильная группа также способна служить лигандом. Например, известно, что ацетат-ион склонен образовывать комплексы почти со всеми ионами металлов. Правда, комплексы эти не стабильны. Устойчивость комплексов резко возрастает, если две карбоксильные группы соединены так, как это имеет место в щавелевой кислоте, образующей относительно прочные комплексы.

Частицей-донором в карбоксильной группе является отрицательно заряженный кислород O^- .

Н. В. Сиджвик [39] сравнил донорные свойства N и O^- по отношению ко многим ионам металлов и разделил их в зависимости от этого на следующие три группы:

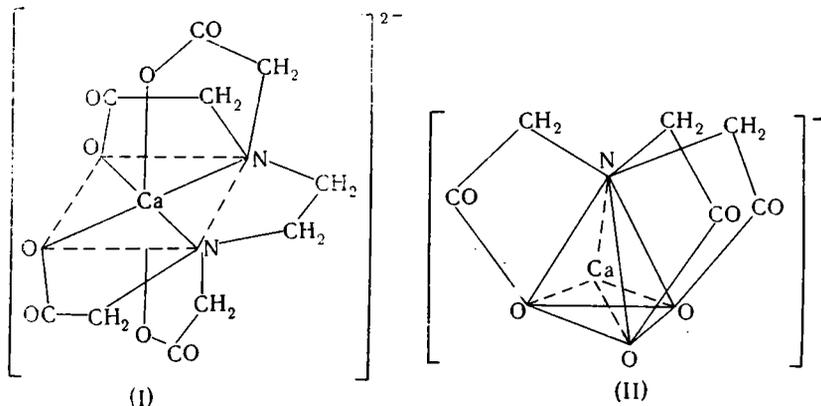
I группа $\text{Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Ti, Zr, Si, Ge, Sn, V(V), V(VI), Nb(V), Ta(V), Mo(V), U(VI), U(IV), Fe(III), Co(II)}$
(донорные свойства $\text{O}^- > \text{N}$)

II группа $\text{Be, Cr(III), Fe(II), платиновые металлы}$
(донорные свойства $\text{O}^- \approx \text{N}$)

III группа $\text{Ag(I), Au(I), Cu(II), Cd, Hg, V(III), Co(III)}$
(донорные свойства $\text{O}^- < \text{N}$)

Из этого сопоставления ясно, что реагенты, содержащие в своем составе в качестве донорных частиц и азот и кислород, должны проявлять по отношению к большинству металлов комплексообразующие свойства.

Увеличение числа циклов в молекуле комплекса способствует увеличению ее прочности. Так, например, комплексонат кальция с ЭДТА значительно прочнее его комплексоната с НТА. Как видно из приводимых ниже структур этих комплексов, шестидонорная частица ЭДТА (I) дает пять циклов, а четырехдонорная частица НТА (II) — только три:



Характерная структура рассматриваемых внутрикомплексных соединений с образованием замкнутых многочленных колец-циклов, напоминающих по форме клешню, получило название «клешневидной» или «хелатной» (от греч. χηλή — клешня). Отсюда в некоторых странах сами комплексоны стали называть хелатонами, а комплексометрическое титрование — хелатометрическим титрованием или хелатометрией. В Советском Союзе применяется терминология, введенная в практику Шварценбахом: реагенты называют комплексонами, а метод титрования — комплексометрическим (иногда комплексометрическим) титрованием.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

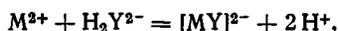
Комплексометрическое титрование, или комплексометрия, представляет собой объемный метод анализа, в котором в качестве титрантов применяются комплексоны, обладающие способностью образовывать с большим числом многовалентных катионов прочные внутрикомплексные соединения стехиометрического состава [13—15, 25].

В настоящее время известно большое количество комплексонов, однако наибольшее практическое применение имеют лишь этилендиаминтетрауксусная кислота $C_{10}H_{16}O_8N_2$ (мол. вес 292,1), называемая также комплексоном II, и ее двуводная двузамещенная натриевая соль $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ (мол. вес 372,25), известная под названием комплексон III.

Применение в анализе непосредственно этилендиаминтетрауксусной кислоты ограничивается ее малой растворимостью в воде, равной примерно $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\approx 0,1$ г/л). При растворении ЭДТА в воде pH раствора имеет значение, близкое 1,6. В отличие от ЭДТА комплексон III легко растворим в воде, его растворимость примерно равна 0,3 моль/л (~ 100 г/л). pH водного раствора имеет значение 4—5. В щелочных растворах происходит образование трех- и четырехзамещенных солей ЭДТА, растворимость которых в 5—6 раз больше, чем у комплексона III.

Хорошая растворимость, устойчивость водных растворов и способность взаимодействовать с большим числом катионов, характерные для комплексона III, сделали его чрезвычайно удобным реагентом для проведения комплексометрических титрований.

Количественное определение в растворе соли, например, MCl_2 , методом комплексометрического титрования основано на том, что по мере прибавления к испытываемому раствору титрованного раствора комплексона III в условиях определенной кислотности происходит количественное связывание ионов металлов M^{2+} в растворимый комплексонат согласно уравнению



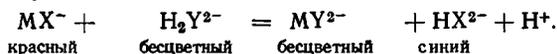
где H_2Y^{2-} — анион комплексона III.

Образование комплексоната металла будет происходить до тех пор, пока количество грамм-молей добавляемого комплексона не станет равным количеству грамм-ионов металла M^{2+} в растворе, т. е. до достижения точки эквивалентности.

При дальнейшем прибавлении комплексона его избыток останется несвязанным.

Для того чтобы установить момент конца титрования или точку эквивалентности, чаще всего применяют так называемые металлиндикаторы, которые аналогично индикаторам кислотно-щелочного титрования в точке эквивалентности резко изменяют цвет титруемого раствора.

вать изменение окраски раствора. Происходит это потому, что комплексон III как более сильное комплексообразующее вещество начнет теперь отнимать магний от красного соединения металлндикатора с магнием, образуя с ним бесцветный комплексонат, и вытеснять свободные ионы металлндикатора, которые в этих условиях рН имеют синюю окраску:



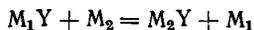
Когда весь магний окажется связанным в комплексонат (т. е. в точке эквивалентности), раствор приобретает чистый синий цвет, характерный для металлндикатора в отсутствие ионов магния, как это имело место в начале опыта.

Во избежание подкисления раствора освобождающимися ионами H^+ , которое может изменить цвет индикатора, в растворе должен присутствовать достаточный избыток хлоридно-аммиачного буферного раствора, который нейтрализует ионы водорода и поддерживает на постоянном уровне значение рН 9.

По объему раствора комплексона III (с известным титром), израсходованного на титрование магния, легко рассчитать содержание магния в испытываемом растворе; или, наоборот, зная содержание магния, можно рассчитать титр раствора комплексона III.

Разобранный случай титрования является примером так называемого *прямого комплексометрического титрования*, при котором неизвестное количество иона металла непосредственно титруют комплексоном до достижения точки эквивалентности.

В практике комплексометрического анализа имеются случаи, когда этот вид титрования не применим из-за слишком медленной реакции образования комплексоната определяемого металла, что затрудняет или делает совсем невозможным нахождение точки эквивалентности. В этом случае применяют так называемое *обратное комплексометрическое титрование*. При обратном комплексометрическом титровании к испытываемому раствору прибавляют заведомый избыток (по отношению к предполагаемому количеству определяемого металла) титрованного раствора комплексона III. Раствор оставляют стоять определенное время или нагревают до кипения для того, чтобы реакция взаимодействия между ионами металла и комплексоном могла дойти до конца. Затем избыток комплексона III оттитровывают вспомогательным раствором соли металла M_2 , ионы которого быстро реагируют с комплексоном. Ионы металла, применяемого для обратного титрования, не должны давать комплексонатов более прочных, чем комплексонат определяемого иона металла M_1 , так как в противном случае в результате реакции вытеснения

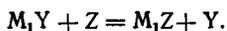


часть комплексона, связанного с определяемым ионом металла (M_1), может связаться с ионом металла вспомогательного раствора (M_2), и результат анализа окажется заниженным.

Зная общий объем добавленного комплексона III и объем вспомогательного раствора металла, пошедшего на оттитровывание избытка комплексона, а также расход комплексона на 1 мл вспомогательного раствора, можно рассчитать содержание определяемого металла в испытываемом растворе.

Третьим видом комплексометрического титрования является *косвенный комплексометрический метод*. Он заключается в следующем: к раствору, содержащему несколько катионов, среди которых находится интересующий нас металл M_1 , прибавляют заведомо известный избыток комплексона III для того, чтобы связать все присутствующие в растворе катионы в комплексонаты. Оставшийся несвязанным избыток комплексона III оттитровывают раствором соли вспомогательного металла. После этого из комплексоната M_1Y вспомогательным комплексообразующим

веществом Z, которое селективно реагирует с ионами определяемого металла M₁, вытесняют анионы комплексона Y по реакции

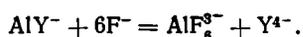


Если равновесие в этой реакции смещено в правую сторону, то анионы комплексона Y, эквивалентные количеству определяемого металла, могут быть оттитрованы раствором соли вспомогательного металла, не взаимодействующего с комплексообразующим веществом Z.

В качестве примеров обратного и косвенного комплексометрического титрования рассмотрим определение алюминия, когда он находится в растворе один, и определение алюминия в присутствии железа (III).

Наиболее полно с ионами Al³⁺ комплексон реагирует при pH 4—5. При этих значениях pH ионы алюминия уже частично гидролизваны и вступают в реакцию комплексообразования слишком медленно, для того чтобы можно было применить прямое комплексометрическое титрование. Поэтому, чтобы обеспечить полное связывание алюминия с комплексом, к его раствору прибавляют избыток комплексона, нагревают раствор до кипения и затем охлаждают. После этого избыток добавленного комплексона оттитровывают раствором соли цинка в присутствии кислородного оранжевого в качестве металлиндикатора. Если в исследуемом растворе кроме ионов алюминия нет других ионов, способных взаимодействовать с комплексом, то содержание алюминия рассчитывают по разности между общим объемом добавленного комплексона и объемом раствора соли цинка, пересчитанным по соотношению в объем комплексона.

Если в растворе одновременно с алюминием присутствуют также ионы железа (III), то обратное комплексометрическое титрование даст суммарное содержание железа и алюминия. Чтобы в последнем случае определить только алюминий, прибегают к косвенному методу. Для этого в раствор, после того как в нем был оттитрован избыток комплексона III, вводят избыток фтористого натрия. Ионы фтора образуют с алюминием более прочное соединение, чем комплексонат алюминия, и если они добавлены в достаточном избытке, то замещение комплексона фторидом проходит до конца по реакции



Фторид железа менее прочен, чем его комплексонат, и потому железо в реакции участия не принимает. Освободившиеся по этой реакции ионы комплексона, эквивалентные содержанию алюминия в растворе, оттитровывают раствором соли цинка, и по ее расходу рассчитывают искомое содержание алюминия. Косвенное определение дает содержание алюминия. Содержание железа в этом случае может быть рассчитано по разности.

Как видно из рассмотренных примеров, прямое, обратное и косвенное комплексометрические титрования основаны на применении нескольких веществ, обладающих характерными свойствами, среди которых основным является прочность образующегося комплекса.

Действительно, для того чтобы комплексометрически оттитровать, например, соль магния с использованием металлиндикатора хромоген-черного ET-00, необходимо, чтобы равновесие в реакции



было полностью смещено в правую сторону, а это возможно лишь в том случае, если прочность комплекса MgX⁻ будет значительно меньше, например в 1000 раз, прочности комплексоната магния MgY²⁻, что и имеет место в действительности.

Если же указанное условие не выполняется и прочность обоих комплексов MX^- и MY^{2-} оказывается одного порядка, то реакция до конца не пойдет. В этом случае равновесие установится, когда концентрации обоих комплексов окажутся равными друг другу, вследствие чего смены окраски раствора не произойдет. Такой случай можно наблюдать, если вместо соли магния взять соль меди или если к раствору соли магния добавить незначительное количество соли меди. Ионы меди образуют с металлиндикатором прочный, окрашенный в красный цвет комплекс CuX^- , который не разрушается комплексоном. Титрование таких растворов невозможно, так как в этом случае индикатор оказывается «блокированным» ионами меди.

Для понимания происходящих при комплексометрическом титровании процессов, а также возможности выбора оптимальных условий титрования необходимо учитывать количественную сторону явлений комплексообразования, влияние всех сопутствующих титрованию веществ, особенно концентрации ионов водорода. Нужно уметь в этих порой сложных системах рассчитать и сопоставить прочности отдельных комплексов и т. д.

Глава II

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНСТАНТА НЕСТОЙКОСТИ

Все вещества характеризуются определенным запасом свободной энергии. Если в результате химической реакции образуется новое соединение, то запас свободной энергии прореагировавших веществ изменится. Величина изменения свободной энергии ΔZ , отнесенная к 1 молю образовавшегося вещества, является мерой прочности данного соединения. При образовании комплексного соединения уменьшение свободной энергии исходных веществ тем больше, чем прочнее комплекс.

При постоянной температуре изменение свободной энергии ΔZ какого-либо обратимого химического процесса связано логарифмической зависимостью с термодинамической константой равновесия этого процесса.

Для реакции диссоциации комплекса по уравнению



термодинамическая константа нестойкости равна

$$\mathcal{K}_n = \frac{a_M a_Y}{a_{MY}}, \quad (2)$$

где a_M , a_Y и a_{MY} — соответственно активности ионов металла, ионов комплексона и частиц комплексоната MY .

Стандартное изменение свободной энергии [16] обратимого изотермического процесса при постоянном давлении

$$\Delta Z_0 = -RT \ln \mathcal{K}_n = -2,303 RT \lg \mathcal{K}_n = 2,303 RT p \mathcal{K}_n \quad (3)$$

или при 25°С

$$\Delta Z_0 = 1,364 p \mathcal{K}_n \text{ ккал/моль.}$$

Из этого равенства следует, что прочность комплекса может быть количественно оценена величиной термодинамической константы нестойкости. При этом чем больше ΔZ_0 , тем меньше константа нестойкости \mathcal{K}_n , или чем меньше \mathcal{K}_n , тем прочнее комплекс.

Величина \mathcal{K}_n обычно значительно меньше единицы; ее удобно изображать степенью 10^{-q} . Чем больше абсолютное значение q , тем меньше величина $\mathcal{K}_n = 10^{-q}$.

По аналогии с тем, как концентрацию ионов водорода принято оценивать величиной $-\lg [H^+] = pH$, значения константы нестойкости также оценивают

величиной ее отрицательного логарифма:

$$-\lg \mathcal{K}_n = p \mathcal{K}_n = q. \quad (4)$$

Чем больше будет величина $p \mathcal{K}_n$, тем прочнее комплекс.

В зарубежной литературе вместо константы нестойкости большее применение получила ее обратная величина, называемая *константой образования*, которую обозначим через \mathcal{K}_0 :

$$\mathcal{K}_0 = \frac{1}{K_n} = \frac{a_{MY}}{a_M \cdot a_Y}. \quad (5)$$

Константа образования характеризует процесс



Константа образования всегда значительно больше единицы, и ее удобно оценивать величиной 10^l или логарифмом этого числа

$$\lg \mathcal{K}_0 = l. \quad (7)$$

Активность вещества a_i может быть вычислена из величины концентрации C_i этого вещества, если известен его коэффициент активности f_i :

$$a_i = C_i f_i, \quad (8)$$

откуда

$$\mathcal{K}_n = \frac{C_M C_Y}{C_{MY}} \cdot \frac{f_M f_Y}{f_{MY}} = K_n \cdot \frac{f_M f_Y}{f_{MY}}, \quad (9)$$

где K_n носит название *концентрационной константы нестойкости*. Термодинамическая константа нестойкости отличается от концентрационной константы нестойкости множителем, содержащим коэффициенты активности f .

При большом разбавлении раствора коэффициенты активности всех веществ стремятся к единице. В этом предельном случае (при $f_i \rightarrow 1$) концентрационная константа нестойкости становится равной термодинамической константе:

$$K_n = \mathcal{K}_n. \quad (10)$$

Этим уравнением иногда пользуются в практической работе для приближенных расчетов констант, однако тогда всегда следует отмечать условия, при которых проводился эксперимент. Для более точных расчетов, особенно если процесс комплексообразования происходит в растворе веществ, не принимающих участия в реакции, вычисляют множитель, содержащий коэффициенты активностей.

По теории Дебая и Гюкеля (см. [29]), значение коэффициента активности f_i может быть приближенно рассчитано из величины *ионной силы раствора* μ по уравнению

$$-\lg f_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \sqrt{\mu}}, \quad (11)$$

где A , B и a — постоянные, z_i — заряд i -того иона, μ — ионная сила:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2. \quad (12)$$

Для реакции образования комплекса, в котором ион металла M и ион комплексона Y соединяются в отношении 1 : 1, множитель $\frac{f_M \cdot f_Y}{f_{MY}}$ может быть рассчитан по формуле:

$$\lg \frac{f_M f_Y}{f_{MY}} = 1,0 \frac{\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}}. \quad (13)$$

В практике применения комплексонов в химическом анализе величину множителя с коэффициентами активностей не вычисляют, а для получения сопоставимых данных указывают, при какой ионной силе был произведен эксперимент. Обычно в большинстве справочных таблиц значения концентрационных констант нестойкости или их pK_n приводятся при ионной силе $\mu = 0,1$ (табл. 3).

Сравнивая значения pK_n различных комплексонов, легко видеть, что, например, комплексонат железа (III) ($pK_n = 25,1$) оказывается значительно прочнее комплексоната алюминия ($pK_n = 16,13$). Комплексоны магния, кальция и бария располагаются по величине прочности в ряд $CaY > MgY > BaY$.

Т а б л и ц а 3

Отрицательные логарифмы концентрационных констант нестойкости pK_n
различных комплексонов
(при $\mu = 0,1$ и $t=25^\circ C$) [1,14]

| Катион | Комплекс | pK_n | Катион | Комплекс | pK_n |
|------------------|-------------------|--------|-------------------------------|---------------------------------|---------|
| Li ⁺ | LiY ³⁻ | 2,79 | Al ³⁺ | AlY ⁻ | 16,13 |
| Na ⁺ | NaY ³⁻ | 1,66 | Sc ³⁺ | ScY ⁻ | 23,1 |
| Ag ⁺ | AgY ³⁻ | 7,2 | Y ³⁺ | YY ⁻ | 18,09 |
| Tl ⁺ | TlY ³⁻ | 5,8 | La ³⁺ | LaY ⁻ | 15,50 |
| Mg ²⁺ | MgY ²⁻ | 8,69 | Ce ³⁺ | CeY ⁻ | 15,98 |
| Ca ²⁺ | CaY ²⁻ | 10,96 | Ce ³⁺ | CeY ⁻ | 23,0 |
| Sr ²⁺ | SrY ²⁻ | 8,63 | Fe ³⁺ | FeY ⁻ | 25,1 |
| Ba ²⁺ | BaY ²⁻ | 7,76 | Co ³⁺ | CoY ⁻ | 40,7 |
| Zn ²⁺ | ZnY ²⁻ | 16,50 | Ga ³⁺ | GaY ⁻ | 20,3 |
| Cd ²⁺ | CdY ²⁻ | 16,46 | In ³⁺ | InY ⁻ | 24,9 |
| Cu ²⁺ | CuY ²⁻ | 18,80 | Bi ³⁺ | BiY ⁻ | 27,94 |
| Hg ²⁺ | HgY ²⁻ | 21,80 | VO ²⁺ | VOY ²⁻ | 18,77 |
| Mn ²⁺ | MnY ²⁻ | 14,04 | Ti ⁴⁺ | TiY | 19,4 |
| Fe ²⁺ | FeY ²⁻ | 14,33 | TiO ²⁺ | TiOY ²⁻ | 17,3 |
| Co ²⁺ | CoY ²⁻ | 16,31 | Zr ⁴⁺ | ZrY | 19,9 |
| Ni ²⁺ | NiY ²⁻ | 18,62 | Th ⁴⁺ | ThY | 23,2 |
| Pb ²⁺ | PbY ²⁻ | 18,04 | U ⁴⁺ | UY | (25,62) |
| Pd ²⁺ | PdY ²⁻ | 18,5 | UO ₂ ²⁺ | UO ₂ Y ²⁻ | 11,4 |

УСЛОВНАЯ КОНСТАНТА НЕСТОЙКОСТИ

Термодинамические и концентрационные константы нестойкости или образования характеризуют равновесие процесса диссоциации и образования комплекса в идеальных условиях. Они отражают процессы, в которых учитываются лишь активности или соответственно концентрации частиц, непосредственно участвующих в реакции комплексообразования или диссоциации $M + Y \rightleftharpoons MY$, а не общие концентрации соли металла S_m , комплексона S_Y или продуктов их диссоциации и гидролиза.

Как указывалось выше, в реальных условиях ЭДТА в водном растворе находится в виде шести частиц различного состава: H_6Y^{2+} , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} и Y^{4-} , концентрации которых находятся друг с другом в строго определенных соотношениях и определяются лишь кислотностью (или pH) раствора и его температурой, но не общей концентрацией ЭДТА в растворе, равной C .

Содержание θ какой-либо частицы, например H_3Y^- или Y^{4-} , по отношению к сумме содержаний всех частиц при данных условиях опыта (значении pH и температуре) равно:

$$\theta_{H_3Y} = \frac{[H_3Y]}{[H_6Y] + [H_4Y] + [H_3Y] + [H_2Y] + [HY] + [Y]} = \frac{[H_3Y]}{C_Y}, \quad (14a)$$

$$\theta_Y = \frac{[Y]}{[H_6Y] + [H_4Y] + [H_3Y] + [H_2Y] + [HY] + [Y]} = \frac{[Y]}{C_Y}. \quad (14б)$$

Как будет показано ниже, относительное содержание какой-либо частицы θ или ее обратная величина

$$1/\theta = \Phi \quad (15)$$

количественно определяются величинами ступенчатых констант диссоциации ЭДТА (а следовательно, и температурой), кислотностью раствора, а не общей концентрацией C_Y . Это значит, что если при данном значении рН и концентрации ЭДТА C_Y величина θ будет составлять 0,3, т. е. 30% общего содержания частиц, то при тех же условиях в растворе ЭДТА с большей или меньшей концентрацией, например $C_Y + \Delta$ или $C_Y - \Delta$, это отношение не изменится и будет также равно 0,3, т. е. 30% общего, но уже иного содержания всех частиц.

Таблица 4

Значения рН начала гидролиза ионов некоторых элементов [11]

| Элемент | рН | Элемент | рН |
|------------------------|-----|---------------------------|------|
| Цирконий | 2,0 | Бериллий | 5,7 |
| Железо (III) | 2,0 | Свинец | 6,0 |
| Церий (IV) | 3,0 | Никель и кадмий | 6,7 |
| Таллий | 3,4 | Ванадий (IV) | 6,78 |
| Торий | 3,5 | Кобальт | 6,8 |
| Индий | 3,7 | Самарий | 6,83 |
| Алюминий | 4,1 | Неодим | 7,0 |
| Уран (IV) | 4,2 | Празеодим | 7,05 |
| Скандий | 4,9 | Церий (III) | 7,41 |
| Цинк | 5,2 | Лантан | 8,35 |
| Медь | 5,3 | Марганец (II) | 8,65 |
| Хром (III) | 5,3 | Магний | 10,5 |
| Железо (II) | 5,5 | | |

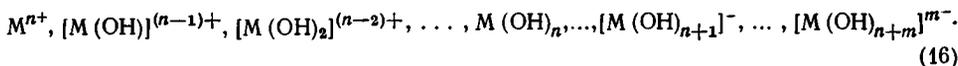
Для примера на рис. 1 (стр. 13) приведены кривые, характеризующие изменение величины θ_i для раствора ЭДТА в зависимости от величины рН. Масштаб рисунка не позволяет заметить достаточно малых величин θ_i , хотя расчет показывает, что, например, при рН 3 $\theta_Y = 10^{-10,64}$, в то время как в слабощелочной среде при рН 8,25 она равна 0,01, а при рН 13 близка 1,0

Несмотря на то, что в растворе ЭДТА присутствует шесть различных частиц, в реакции образования комплекса MY или его диссоциации принимают участие лишь частицы Y^{4-} , концентрация которых, например, в кислых растворах ничтожна. Это обуславливает, в частности, то, что комплексообразующие свойства ЭДТА в кислых растворах ниже, чем в нейтральных, а также то, что скорость реакции комплексообразования в кислых средах при комплексометрическом титровании настолько мала, что для ее ускорения испытываемый раствор приходится нагревать.

Ионы металла M , образующиеся в водном растворе в результате электролитической диссоциации его соли, в свободном виде могут находиться лишь в достаточно кислых растворах, как это, например, видно из данных табл. 4, в которой приведены значения рН начала гидролиза

различных катионов. Из этой таблицы, в частности, следует, что если ионы Al^{3+} гидролизуются при $pH > 4,1$, то ионы Fe^{3+} и Th^{4+} начинают гидролизываться соответственно при значениях pH 2 и 3,5.

В водном растворе в зависимости от значения pH ионы металла способны в результате ступенчатого гидролиза образовывать ряд гидроксо соединений. В общем виде любой катион M^{n+} способен давать с ионом гидроксила ряд следующих соединений, находящихся в подвижном равновесии:



Среди перечисленных частиц, как правило, лишь катион M^{n+} принимает непосредственное участие в реакции комплексообразования с анионом Y . Относительное содержание частиц M^{n+} в растворе соли металла

$$\theta_M = \frac{[M]}{C_M} \quad (17)$$

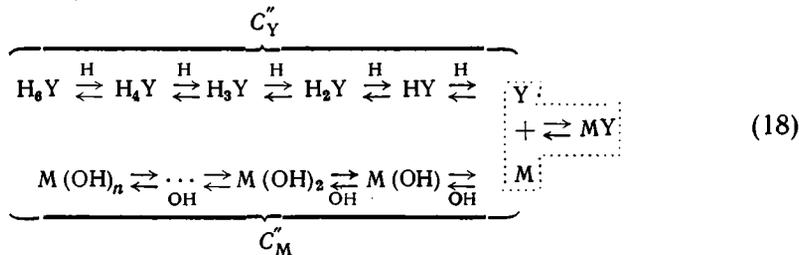
зависит от кислотности и температуры раствора.

С точки зрения собственно реакции комплексообразования



реакции образования любых форм ЭДТА, кроме Y^{4-} , и любых гидроксо соединений металла, кроме свободного иона M^{n+} , являются *сторонними реакциями*, усложняющими основной процесс комплексообразования.

Таким образом, в реальных условиях процесс образования и диссоциации комплекса в растворе, в котором находится ЭДТА с общей концентрацией C_Y и соль металла M с общей концентрацией C_M , может быть представлен следующей схемой¹:



В этой схеме реакция собственно комплексообразования выделена пунктиром, для нее равновесие определяется концентрационной константой нестойкости $K_n = \frac{[M][Y]}{[MY]}$. Верхняя и нижняя строки схемы (18) показывают, что

одновременно с комплексообразованием протекают сторонние реакции взаимодействия аниона Y с ионом H^+ и катиона M с ионом OH^- . Сумма концент-

¹ Строго говоря, анион комплексоната MY в свою очередь может в зависимости от кислотности среды либо присоединить к себе ионы водорода с образованием комплексной кислоты $[MY]H_i$, либо внедрить во внутреннюю сферу ионы гидроксила с образованием гидроксокомплекса $[M(OH)_iY]$, так что общая концентрация всех форм комплексоната будет составлять

$$C_{MY} = [MY] + [MY]H_i + [M(OH)_iY].$$

Для комплексометрического анализа образование различных форм комплексоната значения не имеет, так как во всех этих соединениях отношение $M:Y$ равно 1:1 и число частиц Y и M , пошедших на образование комплексоната вне зависимости от его формы, остается неизменной. Поэтому, для того чтобы не усложнять схему, все формы комплексоната объединены в виде символа MY .

раций частиц ЭДТА в верхней строке C_Y'' представляет собой ту часть общей концентрации ЭДТА C_Y , которая не вошла в реакцию образования комплексопата MY , т. е. представляет собой концентрацию свободного комплексона:

$$C_Y'' = C_Y - [MY]. \quad (19)$$

Аналогично сумма концентраций присутствующих в растворе соединений металла C_M'' представляет собой ту часть общей концентрации соли металла C_M , которая не вошла в реакцию образования комплексопата MY , т. е. представляет собой концентрацию свободной соли металла:

$$C_M'' = C_M - [MY]. \quad (20)$$

При заданной кислотности раствора ($H^+ = \text{const}$) относительное содержание анионов ЭДТА

$$\theta_Y = [Y]/C_Y'' \quad (21a)$$

и катионов металла

$$\theta_M = [M]/C_M'' \quad (21b)$$

также постоянно.

Соотношения (21a) и (21b) позволяют для указанного случая выразить закон действующих масс не через концентрации аниона Y и катиона M , а через пропорциональные им величины — концентрацию свободного комплексона C_Y'' и концентрацию свободной соли металла C_M'' :

$$K = \frac{C_M'' \cdot C_Y''}{[MY]} = \frac{(C_M - [MY]) \cdot (C_Y - [MY])}{[MY]}. \quad (22)$$

Так как в этом случае величина K является постоянной величиной лишь при вполне определенных условиях, например кислотности раствора и его температуры, то она получила, по предложению И. Кольтгофа (см. [35]), название *условной константы нестойкости* (Conditional instability constant).

Условные константы нестойкости очень удобны в практической работе, так как характеризуют равновесие реакции в реальных условиях опыта, они наиболее просто связывают концентрацию комплексопата с исходными концентрациями комплексона и соли металла. Величины условных констант нестойкости для любой кислотности раствора могут быть рассчитаны из соответствующих величин концентрационных констант, если известны зависимости изменения относительных содержаний θ аниона Y и катиона M от кислотности. Эти зависимости основаны на законе сохранения вещества и законе действующих масс.

Действительно, общая концентрация ЭДТА в растворе равна сумме концентраций всех форм ее диссоциации:

$$C_Y = [Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y] + [H_6Y]. \quad (23)$$

Концентрация каждой формы может быть выражена как функция концентрации $[H^+]$ и концентрации аниона $[Y]$. По закону действующих масс для ступенчатых констант диссоциации ЭДТА имеем

$$\begin{aligned} \alpha_4 &= \frac{[H] \cdot [Y]}{[HY]}, \quad \alpha_3 = \frac{[H] \cdot [HY]}{[H_2Y]}, \quad \alpha_2 = \frac{[H] \cdot [H_2Y]}{[H_3Y]}, \\ \alpha_1 &= \frac{[H] \cdot [H_3Y]}{[H_4Y]}, \quad \alpha_0 = \frac{[H]^2 \cdot [H_4Y]}{[H_6Y]}, \end{aligned} \quad (24a)$$

откуда

$$[HY] = \frac{[H] \cdot [Y]}{\alpha_4}, \quad [H_2Y] = \frac{[H]^2 \cdot [Y]}{\alpha_4 \cdot \alpha_3} \text{ и т. д.} \quad (24b)$$

Подставив соответствующие величины в уравнение (23) и разделив обе части равенства на $[Y]$, получим:

$$\Phi_Y = 1/\theta_Y = C_Y/Y = 1 + \frac{H}{\alpha_4} + \frac{H^2}{\alpha_3\alpha_4} + \frac{H^3}{\alpha_2\alpha_3\alpha_4} + \frac{H^4}{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4} + \frac{H^6}{\alpha_0\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}, \quad (25)$$

где $\alpha_0, \dots, \alpha_4$ — ступенчатые константы диссоциации ЭДТА, а $[H]$ — концентрация ионов водорода.

Функция Φ_Y , которую мы в данном случае назовем водородной функцией

Таблица 5

Зависимость логарифма водородной функции Φ ЭДТА от pH раствора

| pH | lgΦ | pH | lgΦ | pH | lgΦ |
|-------|-------|------|------|-------|-------|
| -1,00 | 29,30 | 3,50 | 9,54 | 8,00 | 2,27 |
| -0,75 | 27,84 | 3,75 | 9,00 | 8,25 | 2,00 |
| -0,50 | 26,34 | 4,00 | 8,45 | 8,50 | 1,75 |
| -0,25 | 24,90 | 4,25 | 7,94 | 8,75 | 1,52 |
| 0,0 | 23,30 | 4,50 | 7,44 | 9,00 | 1,28 |
| 0,25 | 21,80 | 4,75 | 6,94 | 9,25 | 1,02 |
| 0,50 | 20,40 | 5,00 | 6,45 | 9,50 | 0,80 |
| 0,75 | 19,00 | 5,25 | 5,98 | 9,75 | 0,70 |
| 1,00 | 17,68 | 5,50 | 5,32 | 10,00 | 0,45 |
| 1,25 | 16,40 | 5,75 | 5,06 | 10,25 | 0,32 |
| 1,50 | 15,30 | 6,00 | 4,65 | 10,50 | 0,21 |
| 1,75 | 14,40 | 6,25 | 4,30 | 10,75 | 0,13 |
| 2,00 | 13,66 | 6,50 | 3,94 | 11,00 | 0,072 |
| 2,25 | 12,84 | 6,75 | 3,62 | 11,25 | 0,040 |
| 2,50 | 12,10 | 7,00 | 3,32 | 11,50 | 0,020 |
| 2,75 | 11,30 | 7,25 | 3,04 | 11,75 | 0,015 |
| 3,00 | 10,64 | 7,50 | 2,76 | 12,00 | 0,007 |
| 3,25 | 10,10 | 7,75 | 2,50 | | |

ЭДТА¹, позволяет рассчитать отношение C_Y/Y для любой кислотности раствора. Как нетрудно видеть, функция Φ_Y является обратной величиной относительного содержания θ_Y аниона Y в растворе ЭДТА.

Рассчитанные по уравнению (25) величины Φ_Y в пределах концентрации ионов водорода от 10 моль/л до 10⁻¹⁴ моль/л (pH от -1 до +14) изменяются от величины 10^{29,302} до 1, вследствие чего удобнее пользоваться не их абсолютной величиной, а lg Φ_Y . В табл. 5 приводятся некоторые значения lg Φ_Y в зависимости от pH раствора [18].

Если в растворе комплексона присутствует соль металла, то часть комплексона будет связана в комплексонат, а остальная часть его останется свободной, и ее концентрация составит C_Y'' . В этом случае водородная функция ЭДТА, как указывалось выше, равна:

$$\Phi_Y = C_Y''/[Y] = \frac{1}{\theta_Y}. \quad (26)$$

¹ По Г. Шварценбаху [25], «коэффициент сторонней реакции», или, по К. Б. Яцимирскому и В. П. Васильеву [27], «закомплексованность».

Зависимость логарифма функции F для различных катионов от pH раствора [18]

| pH | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Fe ³⁺ | Al ³⁺ |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------|
| 1,0 | 0,00 | 0,00 | 0,012 | 0,00 |
| 1,5 | 0,00 | 0,00 | 0,30 | 0,00 |
| 2,0 | 0,00 | 0,00 | 0,606 | 0,00 |
| 2,5 | 0,00 | 0,00 | 2,40 | 0,00 |
| 3,0 | 0,00 | 0,00 | 4,48 | 0,06 |
| 3,5 | 0,00 | 0,00 | 6,00 | 1,00 |
| 4,0 | 0,00 | 0,00 | 7,48 | 2,00 |
| 4,5 | 0,00 | 0,00 | 9,00 | 3,50 |
| 5,0 | 0,00 | 0,00 | 10,48 | 5,00 |
| 5,5 | 0,00 | 0,00 | 12,00 | 6,50 |
| 6,0 | 0,00 | 0,00 | 13,48 | 8,00 |
| 6,5 | 0,00 | 0,00 | 15,00 | 9,50 |
| 7,0 | 0,00 | 0,00 | 16,48 | 11,00 |
| 7,5 | 0,00 | 0,00 | 18,00 | 12,50 |
| 8,0 | 0,00 | 0,00 | 19,48 | 14,00 |
| 8,5 | 0,00 | 0,00 | 21,00 | 15,50 |
| 9,0 | 0,06 | 0,00 | 22,48 | 17,00 |
| 9,5 | 0,60 | 0,00 | 24,00 | 18,80 |
| 10,0 | 1,23 | 0,00 | 25,48 | 20,00 |
| 10,5 | 2,20 | 0,00 | 27,00 | 21,50 |
| 11,0 | 3,20 | 0,059 | 28,48 | 23,00 |
| 11,5 | 4,20 | 0,60 | 30,00 | 24,50 |
| 12,0 | 5,20 | 1,13 | 31,48 | 26,00 |
| 12,5 | 6,20 | 1,60 | 33,00 | 27,50 |
| 13,0 | 7,20 | 2,10 | 34,48 | 29,00 |
| 13,5 | 8,20 | 3,00 | 36,00 | 30,50 |
| 14,0 | 9,20 | 5,10 | 37,48 | 32,00 |
| α_1^* | $10^{-2,3}$ | $10^{-1,3}$ | $10^{-11,83}$ | 10^{-9} |
| $\alpha_1\alpha_2^*$ | $10^{-9,2}$ | $10^{-5,16}$ | $10^{-21,08}$ | |
| $\alpha_1\alpha_2\alpha_3^*$ | | | $10^{-37,48}$ | $[H] \cdot 10^{-32}$ |

* Значения произведений ступенчатых констант диссоциации $\alpha_1\alpha_2$ для двухвалентных катионов и $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ для трехвалентных катионов условно приняты равными соответствующим произведениям растворимости гидроокисей. Такое допущение позволяет приблизительно рассчитать при высоких значениях pH, правда, заведомо заниженные величины $\lg F$.

Аналогично водородной функции ЭДТА может быть рассчитана «водородная функция металла» $F_M = 1/\theta_M$. Нетрудно показать, что в отсутствие комплексообразующих веществ, кроме ионов OH^- , зависимость F_M от кислотности раствора определяется уравнением

$$F_M = 1/\theta_M = C_M/M = 1 + \beta_1 \frac{W}{H} + \beta_1 \cdot \beta_2 \frac{W^2}{H^2} + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \frac{W^3}{H^3} + \dots + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \dots \beta_n \frac{W^n}{H^n}, \quad (27)$$

где β_1, \dots, β_n — ступенчатые константы образования гидроксокомплексов из иона металла M и ионов гидроксила OH^- , а W — ионное произведение

воды. В интервале значений концентраций $[H^+]$ от 1 до 10^{-14} величина F_M изменяется от 1 до 10^{+q} , где q в зависимости от иона металла имеет значение больше 1,00, как это следует из табл. 6. Так, например, в растворе со значением рН 12 $q_{Ca} = 1,13$, $q_{Al} = 26$, а $q_{Fe} = 33$. В присутствии комплексона часть ионов металла M связана в комплексонат MY . В этом случае водородная функция металла равна

$$F_M = \frac{C_M''}{M} = \frac{1}{\theta_M}. \quad (28)$$

Подставляя в уравнение (22) значения C_Y'' и C_M'' из уравнения (26) и (28), получим для условной константы нестойкости общее выражение, позволяющее найти ее величину при любом значении рН:

$$K = \frac{[M] \cdot [Y]}{[MY]} \cdot \Phi_Y \cdot F_M = K_n \cdot \Phi_Y \cdot F_M. \quad (29)$$

Для примера рассчитаем величину условной константы нестойкости железа (III) при комнатной температуре и при рН=1, 2, 5 и 10, если при этих значениях рН величина $\lg F_{Fe}$ имеет соответственно значения 0,0; 0,6; 10,5 и 25,5, а величина константы нестойкости железа (III) $pK_n = 25,1$.

Согласно табл. 5, величины $\lg \Phi$ соответственно равны 17,7; 13,7; 6,5 и 0,45.

Подставляя в уравнение (29) для каждого значения рН соответствующие значения K_n , Φ и F , получим:

$$\begin{aligned} \text{При рН 1} \quad K &= 10^{-25,1} \cdot 10^{17,7} \cdot 10^{0,0} = 10^{-7,4}, \\ \text{» рН 2} \quad K &= 10^{-25,1} \cdot 10^{13,7} \cdot 10^{0,6} = 10^{-10,8}, \\ \text{» рН 5} \quad K &= 10^{-25,1} \cdot 10^{6,5} \cdot 10^{10,5} = 10^{-8,1}, \\ \text{» рН 10} \quad K &= 10^{-25,1} \cdot 10^{0,45} \cdot 10^{25,48} = 10^{+0,83}. \end{aligned}$$

Полученные цифры показывают, какую большую роль в явлении образования комплексоната железа имеет кислотность раствора. При переходе от рН 1 к рН 2 образование комплекса становится более полным. При дальнейшем же увеличении рН резко выступают явления гидролиза иона железа (III), и уже в интервале рН 5—10 ионы OH^- полностью подавляют образование комплексоната железа (III).

ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

На примере гидролиза ионов железа (III) было показано, какое большое влияние на реакцию комплексообразования оказывают ионы гидроксила. По мере увеличения концентрации последних в растворе их конкурирующая роль по отношению к комплексону сильно возрастает, и в конечном счете реакция идет в сторону образования не комплексоната, а гидроокиси железа.

Аналогично иону гидроксила равновесие реакции комплексообразования могут нарушить любые другие вещества, способные вступать в реакцию с рассматриваемым ионом с образованием достаточно прочных комплексных или труднорастворимых соединений. Примерами такого «постороннего» комплексообразования могут быть влияние аммиака на процесс образования комплексоната цинка, иона фторида — на процесс образования комплексоната алюминия и т. п.

Допустим, что в растворе, кроме соли металла M и комплексона III, присутствует постороннее комплексообразующее вещество Z , которое способно с рассматриваемым ионом металла вступать в следующие реакции ступенчатого комплексообразования (при этом каждой ступени

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

ВЫХОД КОМПЛЕКСА МЕТАЛЛА

Количественный анализ природных минеральных объектов является одним из наиболее сложных видов неорганического анализа. Природные материалы многообразны по составу. При переведении в раствор таких минеральных объектов, как, например, силикатные или карбонатные породы, всегда получается раствор, содержащий соли различных металлов, число которых может колебаться от 3—4 до 20 и более. Для количественного определения даже части из них приходится обычно применять приемы химического разделения, что позволяет получить более простые по составу растворы, сравнительно легко поддающиеся анализу.

Комплексометрическое определение в растворе одного многовалентного катиона осуществляется достаточно просто. Если же раствор содержит несколько катионов, то это значительно затрудняет определение, а в некоторых случаях делает невозможным селективное определение одного иона в присутствии других.

Рассмотрим возможность селективного определения одного катиона в присутствии других более подробно. Для простоты изложения условимся называть растворы, содержащие соль одного комплексометрически определяемого металла M , однометальными растворами, а растворы, содержащие два, три и более многовалентных катионов M_1, M_2, \dots, M_n — соответственно двух-, трех- или многометальными растворами или системами.

Для количественной характеристики раствора, содержащего, например, соль металла M_1 при общей концентрации C_1 и комплексон Y при общей концентрации C_Y , введем понятие *выхода комплекса* (B_1 '), который определим как отношение концентрации образовавшегося комплексоната $[M_1Y]$ к общей концентрации соли металла C_1 , т. е.

$$B_1 = \frac{[M_1Y]}{C_1} . \quad (36)$$

Из этого отношения видно, что величина выхода может изменяться в пределах лишь от 0 до 1. Во избежание недоразумений следует здесь же подчеркнуть, что так как реакция комплексообразования обратима, то, если в растворе уже присутствует соль металла и комплексон, достичь

¹ Эту величину называют также «доля данного комплекса» [27] и «степень образования комплекса» [16].

крайних значений выхода $B=0$ и $B=1$ в реальных условиях нельзя. Задаваясь для количественного определения металла в растворе погрешностью, не превышающей 0,1% (что вполне достаточно для большинства аналитических определений), будем считать, что при выходе $B=0,001$ в растворе отсутствует процесс комплексообразования, а при $B=0,999$ практически все ионы металла в растворе связаны в комплексонат.

Величина выхода B_i для каждого металла многометальной системы зависит от общих концентраций солей металлов и комплексона, а также от условных констант нестойкости и кислотности раствора, т. е.

$$B_i = f(C_1, C_2 \dots C_n; C_Y; K_1, K_2, \dots, K_n; H^+). \quad (37)$$

РАСЧЕТ ВЫХОДА КОМПЛЕКСА ДЛЯ МНОГОМЕТАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Уравнение (37) представляет собой очень сложную зависимость. В простейшем случае, если присутствует соль лишь одного металла, эта зависимость изображается квадратным уравнением; для двуметальных систем — уравнение третьей степени, для трехметальных — четвертой степени, а для n -метальной системы — уравнением $(n+1)$ -й степени.

Значительно более простой вид принимает эта общая зависимость, если уравнении (37) величины B_i и C_Y поменять местами. В этом случае

$$C_Y = \xi(B_1, B_2, \dots, B_n; C_1, C_2, \dots, C_n; K_1, K_2, \dots, K_n; H^+). \quad (38)$$

Если исходить из закона сохранения вещества и закона действующих масс, алгебраическое решение этой зависимости приводит к ряду уравнений первой степени относительно C_Y , число которых для общего случая равно числу металлов в n -метальной системе [24]

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \frac{C_1/C_1}{1 + \frac{K_1}{K_1} \cdot \frac{1-B_1}{B_1}} + \frac{C_2/C_1}{1 + \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{1-B_1}{B_1}} + \dots + \frac{C_n/C_1}{1 + \frac{K_n}{K_1} \cdot \frac{1-B_1}{B_1}} + \frac{K_1}{C_1} \cdot \frac{B_1}{1-B_1}, \\ A_2 &= \frac{C_1/C_1}{1 + \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{1-B_2}{B_2}} + \frac{C_2/C_1}{1 + \frac{K_2}{K_2} \cdot \frac{1-B_2}{B_2}} + \dots + \frac{C_n/C_1}{1 + \frac{K_n}{K_2} \cdot \frac{1-B_2}{B_2}} + \frac{K_2}{C_1} \cdot \frac{B_2}{1-B_2}, \\ &\dots \dots \dots \\ A_n &= \frac{C_1/C_1}{1 + \frac{K_1}{K_n} \cdot \frac{1-B_n}{B_n}} + \frac{C_2/C_1}{1 + \frac{K_2}{K_n} \cdot \frac{1-B_n}{B_n}} + \dots + \frac{C_n/C_1}{1 + \frac{K_n}{K_n} \cdot \frac{1-B_n}{B_n}} + \frac{K_n}{C_1} \cdot \frac{B_n}{1-B_n}, \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

где C_1, C_2, \dots, C_n — общие концентрации первого, второго и n -го металлов; K_1, K_2, \dots, K_n — условные константы нестойкости соответствующих комплексонатов металлов; A_1, A_2, \dots, A_n — относительные концентрации комплексона, которые необходимо создать в растворе, чтобы достичь соответствующей величины выхода B_1, B_2, \dots, B_n для каждого из металлов n -метальной системы.

Относительная концентрация комплексона (A_i) вычисляется по отношению к концентрации соли первого металла, в качестве которой удобнее всего принимать такую, ион металла которой с комплексоном образует наиболее прочное соединение.

Относительная концентрация показывает количество молей комплексона, приходящееся на 1 грамм-ион соли металла, т. е.

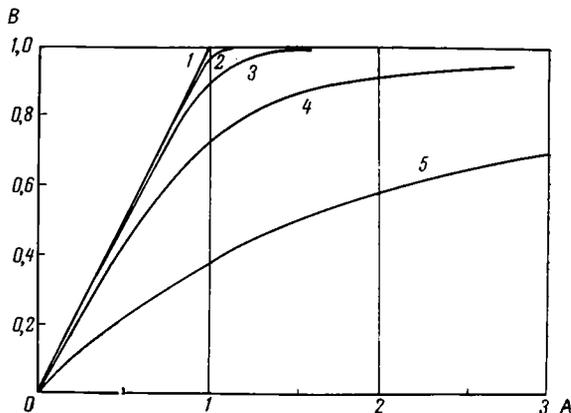
$$A_1 = {}^1C_Y/C_1 = \varphi(B_1), \quad A_2 = {}^2C_Y/C_1 = \varphi(B_2), \quad \dots, \quad A_n = {}^nC_Y/C_1 = \varphi(B_n), \quad (40)$$

где левый индекс при C_Y показывает, по отношению к какому металлу рассчитана относительная концентрация комплексона.

Задаваясь рядом значений выхода комплекса по уравнениям (39), вычисляют соответствующую величину A , после чего зависимость $B=f(A)$ может быть найдена графическим построением без каких-либо упрощающих допущений с любой степенью точности.

Рис. 2. Зависимость выхода (B) комплексоната в однометальной системе от относительной концентрации комплексона (A), значения условной константы нестойкости (K) и концентрации соли металла (C) при различных соотношениях

K/C :
 $1 - < 10^{-6}$; $2 - 10^{-3}$; $3 - 10^{-2}$;
 $4 - 10^{-1}$; $5 - 10^0$



Поясним сказанное следующими примерами.

Однометальная система. Если в растворе присутствует лишь одна соль металла, то уравнения (39) превращаются в одно уравнение

$$A = B + K/C \cdot \frac{B}{1-B} \quad (41)$$

• Это уравнение позволяет сделать ряд весьма важных для комплексометрии выводов. Допустим, что $K/C \leq 10^{-6}$, тогда даже при максимальном значении $B=0,999$ второй член уравнения (41) будет равен $10^{-6} \cdot \frac{0,999}{0,001} = 10^{-6} \cdot 999 \leq 0,001$. Задаваясь погрешностью 0,1%, им можно пренебречь, и, следовательно, уравнение (41) превратится в равенство $A=B$, которое [если его изобразить графически в координатах $B=f(A)$ (рис. 2)], окажется прямой линией, совпадающей с диагональю прямоугольника, имеющего высоту $B=1$ при основании $A=1$. Если же отношения K/C будут иметь соответственно значения 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^0 , то вторым членом уравнения (41) пренебречь нельзя, а соответствующие им кривые будут все более отклоняться вправо от прямой линии.

Изображенные на рис. 2 зависимости $B=f(A)$ являются своего рода кривыми комплексометрического титрования, которые показывают, в какой степени связываются ионы металла в комплекс по мере прибавления комплексона (т. е. увеличения A). Точка эквивалентности должна находиться при значении $A=C_Y/C=1$. Как следует из уравнения (41), выход $B=0,999$ в точке эквивалентности достигается лишь в том случае если отношение K/C будет не более 10^{-6} . Это является основным требованием, при котором можно провести комплексометрическое титрование с погрешностью, не превышающей 0,1 отн. %. Если концентрация $C=10^{-3}$ М, условная константа нестойкости должна быть не более 10^{-9} .

$$K = K_n \cdot \Phi \cdot F \leq 10^{-6} \cdot C \leq 10^{-6} \cdot 10^{-3} \leq 10^{-9} \quad (42)$$

Так как величина K может быть изменена за счет регулировки кислотности раствора, то это позволяет найти оптимальную кислотность для количественного комплексометрического определения содержания металла в растворе.

Для примера рассчитаем максимальную кислотность, при которой возможно количественное комплексометрическое определение железа, если его $pK_n=25,1$ и концентрация в растворе $C=10^{-3} M$.

Согласно уравнению (42), $\Phi \cdot F \leq 10^{-9}/K_n \leq 10^{-9} \cdot 10^{25,1} \leq 10^{16,1}$.

В достаточно кислой области $F \approx 1$ и, следовательно, $\Phi \leq 10^{16,1}$. Этому значению, согласно табл. 5, соответствует рН 1,25 и более. Если же $C=10^{-2} M$, то $\Phi=10^{-8} \cdot 10^{25,1} = 10^{17,1}$ и рН ~ 1 . Аналогично, если $C=10^{-4} M$, то $\Phi=10^{-10} \cdot 10^{25,1} = 10^{15,1}$ и рН $\sim 1,5$. Таким образом, в зависимости от ожидаемого содержания железа в растворе значение рН не должно быть меньше 1,25 в первом случае и 1,50 в последнем.

Казалось бы, что по мере увеличения рН условия титрования делаются все более благоприятными, однако в действительности это не так, потому что в этом случае вследствие наступающего гидролиза резко возрастает величина F , которая, например, для железа при рН 6,5 достигает величины $F=10^{15,0}$ (при $\Phi=10^{8,94}$), откуда $K=10^{-25,1} \cdot 10^{15,0} \cdot 10^{8,94} = 10^{-6,16}$, что значительно больше, чем 10^{-9} , и, следовательно, количественное определение железа в этих условиях невозможно.

Подставляя в уравнение (41) значение $K/C=10^{-6,16}/10^{-3}=10^{-3,16}$ и $B=0,999$, получаем, что $A=1,63$, т. е. для достижения выхода $B=0,999$ на каждый грамм-ион металла нужно добавить 0,63 моля избытка комплексона сверх эквивалентного количества или допустить ошибку в 63%. Если бы отношения K/C равнялись 10^{-4} и 10^{-2} , то относительные концентрации комплексона должны были бы вырасти до $A=7,3$ в первом случае и уменьшиться до $A=1,063$ во втором; ошибки титрования были бы соответственно 630 и 6,3%. Естественно, при таких условиях количественное комплексометрическое титрование невыполнимо, а возможна лишь маскировка данного иона до любого значения выхода. Действительно, пусть $K/C=0,1$ и нужно рассчитать, сколько надо ввести в раствор комплексона, чтобы связать в комплексонат данный ион металла на 80, 90, 95 и 99%, т. е., чтобы B равнялось соответственно 0,80; 0,90; 0,95 и 0,99. Подставляя эти величины в уравнение (41), получим следующий ряд значений A : 1,20; 2,10; 2,84 и 11,0, из которого следует, что сверх эквивалентного количества комплексона на каждый грамм-ион металла придется добавить от 0,20 (20%) до 10,0 (1000%) избытка молей комплексона.

Весьма интересной является возможность теоретически проследить, как должен изменяться выход комплекса металла от рН раствора в зависимости от его концентрационной константы нестойкости K_n в точке эквивалентности, когда $C=C_Y$, т. е. при условии $A=1$ и при отсутствии гидролиза ионов металла ($F=1$). Для этого, подставляя в уравнение (41) соответствующие значения, найдем

$$1 = B + \frac{K_n \cdot \Phi}{C} \cdot \frac{B}{1 - B}.$$

Решая это уравнение относительно B , получим:

$$B = \psi \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\psi^2}} \right), \quad (43)$$

где $\psi = \frac{K_n \cdot \Phi}{2C} + 1$.

Задаваясь определенными значениями рН, по табл. 5 (стр. 31) находим соответствующие им величины Φ и для каждого значения K_n вычисляем величину ψ и затем величину B . Зависимость $B = f(\text{рН})$ при $C = 10^{-3} M$ изображена на рис. 3, где приведена 21 S-образная кривая, каждой из кото-

рых соответствует одно значение pK_n , показанное в кружках в средней, начальной и конечной частях кривой. На верхней горизонтали стрелками, идущими от соответствующих значений pK_n , указаны значения pH , при которых для данной кривой достигается выход $B = 0,999$. На нижней горизонтали аналогично показаны значения pH , при которых практически только начинает образовываться комплекс ($B = 0,001$). Кривые имеют общий вид,

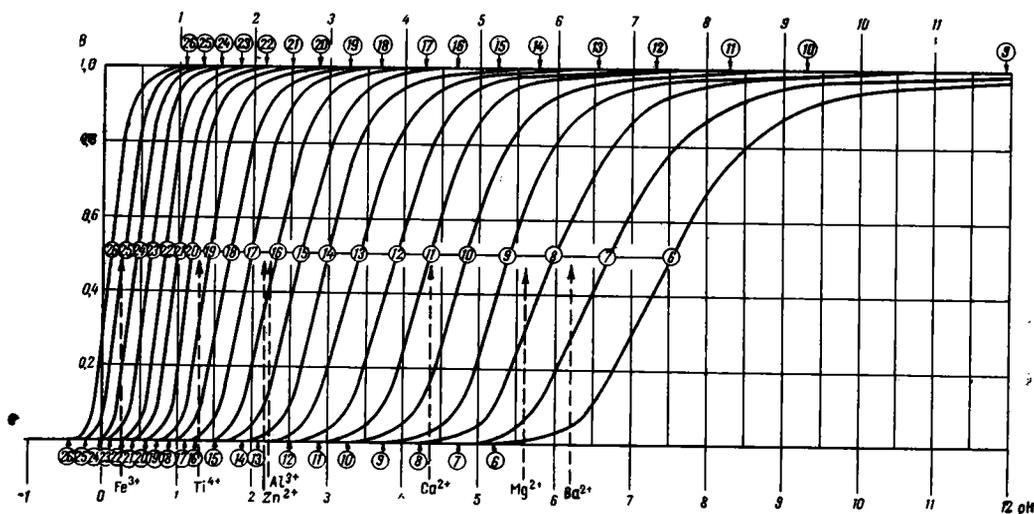


Рис. 3. Кривые изменения выхода (B) комплексогена в зависимости от pH раствора для различных значений pK_n .
Все кривые рассчитаны при условии, что $C_M = 10^{-3} M$, $F = 1$ и $C_Y / C_M = 1$

так как не «привязаны» к pK_n того или иного элемента, местоположение которого легко найти, как это показано на примере железа, титана, цинка алюминия, кальция, магния и бария. Кривые рассчитаны в предположении, что $C = 10^{-3} M$. Для $C = 10^{-2} M$ или $C = 10^{-4} M$ следует рассматривать кривые выхода, отвечающие pK_n соответственно на единицу больше или меньше, чем на рис. 3 ($C = 10^{-3} M$). Рис. 3 дает возможность точно указать нижний предел pH , при котором еще возможно количественное определение элемента ($B = 0,999$), а также те значения pH , при котором начинает образовываться данный комплекс ($B = 0,001$). Так, например, из рис. 3 непосредственно следует, что ионы Al^{3+} и Ca^{2+} количественно связываются при pH 4,75 и 8,25, а начало образования их комплексонов происходит уже при pH 1,25 и 2,80. Из рис. 3 также следует, что металлы, у которых константы нестойкости комплексонов $K_n > 10^{-8}$ ($pK_n < 8$) (как это имеет место, например, у ионов бария), нельзя титровать с погрешностью, меньшей 1% ($B = 0,99$), даже при самых высоких значениях pH ,

Случаи, когда величина F не равна единице, рассматриваются в следующей главе.

Многометалльные системы. Основным недостатком комплексона III (и соответственно метода комплексометрического титрования) является малая его селективность. Действительно, обращаясь вновь к рис. 3, нетрудно заметить, что если, например, ионы алюминия ($pK_n = 16,1$) при pH 4,75 количественно связываются комплексоном, то одновременно с ними в тех же условиях полностью или частично могут связываться многие другие катионы, величины pK_n которых лежат в пределах от 16 до 8. Необходимо оговориться, что, как уже указывалось, рис. 3 построен на основании расчетов для однометалльной системы при

условии, что количество добавленного комплексона эквивалентно концентрации металла, т. е. $A=1$. Поэтому, делая вывод о мешающих элементах, можно говорить лишь о таких растворах, в которых количество комплексона эквивалентно сумме всех катионов. Для практики комплексометрического анализа этот случай наименее интересен. Обычно более существенной является возможность селективного связывания одного металла в присутствии других, когда количество комплексона эквивалентно лишь содержанию этого металла.

При переходе от однометальной к многометальным системам приходится учитывать не только избыток комплексона, необходимый для смещения равновесия в сторону образования комплекса M_1Y [второй член в уравнении (41)], но и «вытеснение» иона металла M_1 сопутствующими катионами из рассматриваемого комплексоната по схеме



Для двуметальной системы, т. е. растворов, содержащих соли двух металлов с исходными концентрациями C_1 и C_2 , общее решение этой задачи — возможности титрования одного иона в присутствии другого — дается следующими двумя уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= B_1 + \frac{C_2/C_1}{1 + \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{1-B_1}{B_1}} + K_1/C_1 \cdot \frac{B_1}{1-B_1}, \\ A_2 &= C_2/C_1 \cdot B_2 + \frac{1}{1 + \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{1-B_2}{B_2}} + K_2/C_1 \cdot \frac{B_2}{1-B_2}. \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Рассмотрим эти уравнения подробнее. Допустим для простоты, что в последних членах уравнений (45) отношения K_1/C_1 и K_2/C_1 имеют значение меньше 10^{-6} , и, следовательно, этими членами можно пренебречь, так как даже при $B=0,999$ они окажутся меньше 0,001. Допустим также, что исходные концентрации солей этих двух металлов равны друг другу, т. е. $C_1=C_2$; тогда оба уравнения (45) превратятся в следующие:

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= B_1 + \frac{1}{1 + K_2/K_1 \cdot \frac{1-B_1}{B_1}}, \\ A_2 &= B_2 + \frac{1}{1 + K_1/K_2 \cdot \frac{1-B_2}{B_2}}. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Подставляя в эти уравнения значения B от 0,001 до 0,999 для различных отношений условных констант нестойкости, получим ряд значений для $A_1=\varphi(B_1)$ и $A_2=\varphi(B_2)$. Строя по этим данным зависимость $B=f(A)$, так же, как и для однометальной системы, получим две «кривые титрования» двуметальной системы (рис. 4).

Как видно из этого рисунка, все кривые показывают, что оба металла будут полностью связаны комплексом при $A=2$, т. е. когда $CY = C_1 + C_2 = 2C$. Если отношение $K_2/K_1=1$, то оба катиона титруются как один общий ион и кривая 5 пересекает, как и на рис. 2, прямоугольник по диагонали. Верхняя часть относится к иону M_1 , а нижняя — к иону M_2 . Если же $K_2/K_1=10^6$ ($K_1 \leq 10^{-6} K_2$), то оба иона титруются отдельно. Сначала по кривой 1 идет образование комплекса M_1Y , и затем, после достижения точки эквивалентности $A=1$, начинается образование комплекса M_2Y по кривой 9. Для случаев $10^6 > K_2/K_1 > 1$ кривые занимают промежуточные положения.

Показанные на рис. 4 кривые титрования были рассчитаны при условии $C_1 = C_2$. Общий вид кривых титрования не изменится, если это условие не будет соблюдено, однако симметрия расположения кривых нарушится, как это показано на рис. 5.

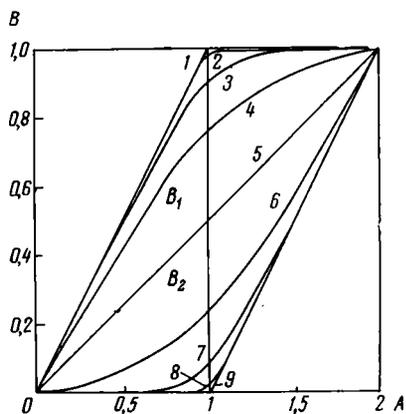


Рис. 4. Зависимость выходов (B_1 и B_2) комплексонатов в двуметальной системе от относительной концентрации комплексона (A) при различных значениях отношений условных констант K_2/K_1 и условии $C_1 = C_2$, K_1 и $K_2 < 10^{-9}$

Для выхода B_1 отношение K_2/K_1 равно:
 1 — 10^6 ; 2 — 10^8 ; 3 — 10^2 ; 4 — 10^4 ; 5 — 10^0 .
 Для выхода B_2 отношение K_2/K_1 равно: 5 — 10^0 ; 6 — 10^4 ; 7 — 10^2 ; 8 — 10^8 ; 9 — 10^6

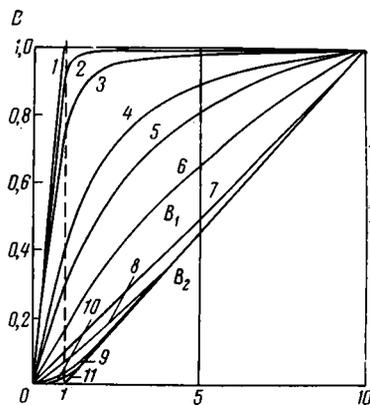


Рис. 5. Зависимость выходов (B_1 и B_2) комплексонатов в двуметальной системе от относительной концентрации комплексона (A) при различных значениях отношений условных констант K_2/K_1 и условии $C_2 = 9C_1$; K_1 и $K_2 < 10^{-9}$

Для выхода B_1 отношение K_2/K_1 равно:
 1 — 10^6 ; 2 — 10^3 ; 3 — 10^2 ; 4 — 10^4 ; 5 — 5;
 6 — 2; 7 — 1.
 Для выхода B_2 отношение K_2/K_1 равно:
 7 — 1; 8 — 10^4 ; 9 — 10^2 ; 10 — 10^8 ; 11 — 10^6

В тех случаях, когда прочность одного или обоих комплексов не достаточно велика, нельзя пренебречь последними слагаемыми в уравнениях (45), содержащими множители K_1/C_1 и K_2/C_1 . Если эти множители окажутся больше 10^{-6} , то общий вид кривых титрования получается такой же, как на рис. 4 и 5 с тем лишь различием, что кривые будут вытянуты в верхней части рисунка в правую сторону аналогично тому, как это показано на рис. 2.

Уравнения (45) позволяют рассчитать условия, при которых возможно раздельное титрование двух катионов в зависимости от их концентрации в растворе и их условных констант нестойкости. Действительно, подставляя в первое из уравнений (45) (при условии, что $K_1/C_1 < 10^{-6}$ и $K_2/C_1 < 10^{-6}$) значения $A_1 = 1$ и $B_1 = 0,999$ и решая его относительно K_2/K_1 , легко найти зависимость $K_2/K_1 = f(C_2/C_1)$ и рассчитать по ней отношение констант. В табл. 7 приведены рассчитанные таким образом данные, из которых видно, что при изменении отношения концентрации солей металлов C_2/C_1 от 100 до 0,01 отношение констант нестойкости K_2/K_1 должны соответственно измениться от 10^8 до 10^4 . Кроме того, чем больше концентрация второй соли по

Таблица 7

Зависимость отношений констант нестойкости от отношений концентрации металлов в растворе при раздельном титровании солей двух металлов

| C_2/C_1 | K_2/K_1 | C_2/C_1 | K_2/K_1 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 100 | 10^8 | 0,1 | 10^5 |
| 10 | 10^7 | 0,01 | 10^4 |
| 1 | 10^6 | | |

сравнению с первой, тем прочнее должен быть первый комплекс, или тем меньше должна быть его условная константа нестойкости.

Как уже указывалось, условная константа нестойкости в отсутствие других комплексообразующих веществ, зависит от кислотности раствора $K = K_n \cdot \Phi \cdot F = f(H^+)$. Отношение двух условных констант будет соответственно равно

$$K_1/K_2 = \frac{K_{n_1} \cdot \Phi \cdot F_1}{K_{n_2} \cdot \Phi \cdot F_2} = \frac{K_{n_1} \cdot F_1}{K_{n_2} \cdot F_2} \quad (47)$$

В ряде случаев, зная, как изменяются величины F_i в зависимости от кислотности, удастся найти оптимальные условия раздельного титрования двух катионов, если даже их концентрационные константы нестойкости отличаются друг от друга менее чем на шесть порядков.

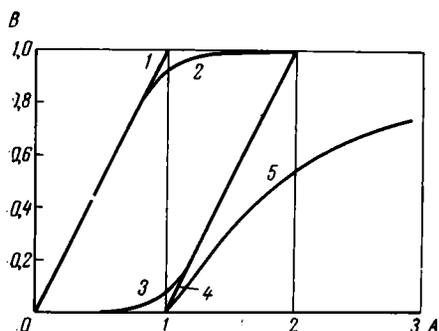


Рис. 6. Зависимость выходов (B) комплексонатов кальция и магния от относительной концентрации комплексона (A) при различных значениях pH и при $C_{Ca} = C_{Mg} = 10^{-3}$ М и 20°C

1 — B_{Ca} , pH 11 и 12; 2 — B_{Ca} , pH 8; 3 — B_{Mg} , pH 8; 4 — B_{Mg} , pH 11; 5 — B_{Mg} , pH 12

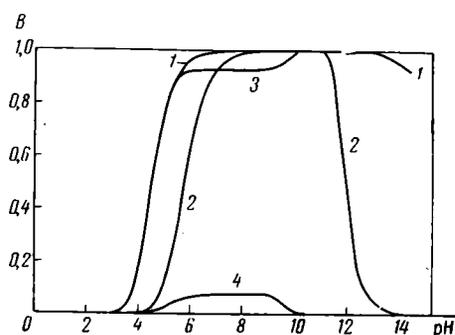


Рис. 7. Зависимость выходов (B) комплексонатов кальция и магния от pH раствора при $A = 1$, $C_{Ca} = C_{Mg} = 10^{-3}$ М и 20°C

1 — B_{Ca} , в растворе присутствует только кальций; 2 — B_{Mg} , в растворе — только магний; 3 — B_{Ca} , в растворе — кальций и магний в эквивалентных количествах; 4 — B_{Mg} , в той же двухметальной системе

В качестве примеров на рис. 6 приведены кривые комплексометрического титрования Ca^{2+} ($pK_n = 10,96$) и Mg^{2+} ($pK_n = 8,69$) при pH 8, 11 и 12 и условии, что $C_{Ca} = C_{Mg} = 10^{-3}$ М. При pH 11 образование комплексов CaY и MgY происходит раздельно: сначала количественно связывается кальций, затем — магний. При pH 8 оба катиона титруются одновременно, хотя до значения $A = 0,5$ преимущественно образуется CaY . При pH 12 кальций титруется количественно, а магний в результате сильного гидролиза лишь в точке $A = 2$ связывается немного больше чем наполовину.

На рис. 7 показано, как изменяется выход комплексоната кальция и магния при различных pH раствора.

Кривая 1 выхода комплексоната кальция имеет вначале S-образный вид; в интервале pH от 7 до 13 выход имеет значение, большее 0,999, и лишь при $pH > 13$ несколько снижается за счет образования $Ca(OH)_2$ в растворе. Кривая 2 выхода комплексоната магния в начальной стадии аналогична кривой выхода кальция и лишь смещена от последней примерно на 1,5 единицы pH в более щелочную сторону; в интервале pH от 8 до 11 выход магния также имеет значение, большее нежели 0,999. При $pH > 11$ выход резко падает за счет образования гидросоединений магния, которые при $pH > 12$ выпадают из раствора в виде труднорастворимой гидроксидной $Mg(OH)_2$.

Иначе выглядят кривые 3 и 4 выхода кальция и магния, если они оба присутствуют в растворе одновременно. Кривая 3 выхода кальция отличается от кривой 1 тем, что при pH от 5,5 до 9,0 часть комплексона расходуется на связывание магния, вследствие чего предельная величина B_{Ca} оказывается меньше единицы. Так как $K_{Ca} < K_{Mg}$, то уменьшение B_{Ca} относительно невелико ($B_{Ca} = 0,9$). Выше pH 9 условная константа нестойкости комплексоната Mg резко увеличивается и выход кальция при pH 10 возрастает до своего максимального значения, причем отношение K_{Mg}/K_{Ca} достигает величины, большей 10^6 . Таким образом, при наличии подходящего металлиндикатора для титрования кальция его определение в присутствии магния оказывается возможным при $pH \geq 10$. Кривая 4 выхода магния показывает, что в присутствии кальция выход магния в пределах pH от 5 до 10 имеет значение не больше 0,1

Расчет и построение кривых выхода в зависимости от pH раствора для многометалльных систем довольно трудоемки, однако они могут быть выполнены с любой степенью точности. Для построения таких кривых (типа кривых, указанных на рис. 7) необходимо рассчитать значения B_1, B_2 и т. д. при условии, что $A_1 = 1$. Для ряда значений pH рассчитывают отвечающие им величины условных констант нестойкости каждого катиона:

$$K_i = K_{ni} \cdot \Phi \cdot F_i.$$

Эти величины подставляют в уравнение (39) и рассчитывают отвечающие им величины A_1, \dots, A_n . Затем для каждого значения pH строят график $B = f(A)$, по которому находят искомый выход при $A = 1$. Определив таким образом величину этого выхода при данном значении pH, строят зависимость $B = \xi(pH)$. Расчеты сильно упрощаются, если пользоваться соответствующими таблицами.

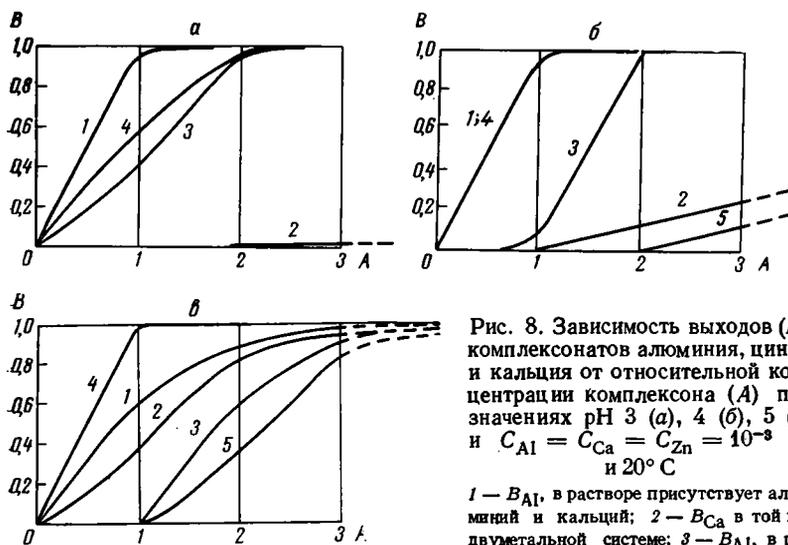


Рис. 8. Зависимость выходов (B) комплексонатов алюминия, цинка и кальция от относительной концентрации комплексона (A) при значениях pH 3 (а), 4 (б), 5 (в) и $C_{Al} = C_{Ca} = C_{Zn} = 10^{-3}$ M и $20^\circ C$

1 — B_{Al} , в растворе присутствует алюминий и кальций; 2 — B_{Ca} в той же двухметалльной системе; 3 — B_{Al} , в растворе — алюминий, цинк и кальций; 4 — B_{Zn} , в той же трехметалльной системе; 5 — B_{Ca} в той же трехметалльной системе

Как уже указывалось выше, уравнение (39) может быть применено к любой многометалльной системе. В качестве примера рассмотрим два случая трехметалльных систем.

На рис. 8 приведены рассчитанные кривые титрования алюминия в присутствии солей кальция и цинка. Такая система выбрана потому, что

раствором цинка обычно проводится обратное титрование избытка комплексона, как это описано на стр. 22. При рН 3 кальций не мешает определению алюминия, который как в присутствии, так и в отсутствие ионов цинка связывается в комплекс с погрешностью $\sim 5\%$. Естественно, что в точках эквивалентности в первом случае (трехметалльная система) $A=2$, а во втором (двуметалльная система) $A=1$. При рН 4 и $A=2$ выход комплексоната алюминия имеет максимальное значение. При рН 5 картина резко меняется: присутствующий в растворе кальций начинает титроваться, и в точке $A=2$ выход алюминия уже не превосходит 0,6, в то время как выход кальция увеличивается почти до 0,4; цинк же связывается полностью уже при $A=1$.

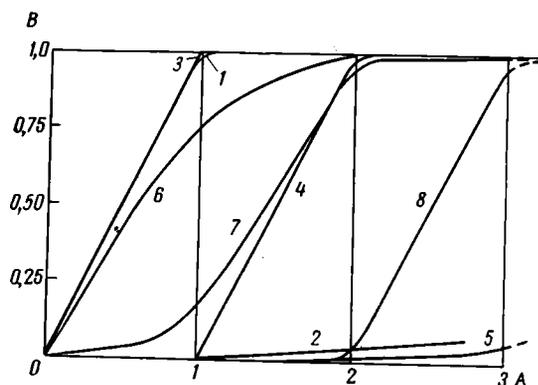


Рис. 9. Зависимость выходов (B) комплексонатов железа (III), титана (IV) и алюминия от относительной концентрации комплексона (A) при 20°C , значениях рН 1 (кривые 1, 2), 2 (кривые 3—5) и 3 (кривые 6—8) и условии, что $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ti}} = C_{\text{Al}} = 10^{-3} \text{ M}$

Кривые 1 и 2 соответствуют B_{Fe} и B_{Ti} ($B_{\text{Al}} < 0,001$); 3, 4 и 5 — B_{Fe} , B_{Ti} и B_{Al} ; 6, 7 и 8 — B_{Fe} , B_{Ti} и B_{Al}

На рис. 9 показаны кривые комплексометрического титрования раствора, содержащего железо (III), титан (IV) и алюминий. При рН 1,0 железо титруется так, как будто оно одно присутствует в растворе, однако выход его равен только $B_{\text{Fe}} = 0,980$ (погрешность 2%). При рН 2 железо можно количественно оттитровать в присутствии титана и алюминия, в то время как при рН 3 количественное определение железа уже невозможно, так как при этом значении рН оно титруется совместно с титаном.

Рассмотрение рис. 9, казалось бы, позволяет сделать теоретический вывод о желательности титрования железа в присутствии титана и алюминия при рН 2. Однако на практике этого делать не следует ввиду того, что образование комплексоната железа протекает при комнатной температуре замедленно и для увеличения скорости реакции растворы приходится подогревать, а нагревание раствора в свою очередь способствует смещению рН начала гидролиза соли железа в более кислую область. Поэтому, чтобы не допустить гидролиза железа при нагревании раствора, его комплексометрическое титрование следует проводить в интервале рН от 1,0 до 1,5.

Селективность комплексометрического определения одних ионов металлов в присутствии других может быть увеличена за счет применения вспомогательных комплексообразующих веществ.

На примере кривых титрования кальция и магния (см. рис. 7) было показано, что при рН > 12 выход комплексоната магния резко уменьшается, так как в этих условиях проявляется конкурирующее с комплексом действием ионов гидроксидов, образующих с ионами магния весьма мало диссоциированные гидроксосоединения. Количественно действие гидроксил-ионов учитывается величиной $F_{\text{Mg}}^{\text{OH}}$, увеличивающей условную константу нестойкости комплексоната магния.

На величину условной константы нестойкости аналогично ионам гидроксидов могут влиять любые вещества, дающие с определяемым ионом:

металла прочные соединения. Например, в растворе цинковой соли, в которой отсутствуют соли аммония, по мере повышения рН следует учитывать лишь влияние ионов OH^- , способных давать с ионами цинка ряд гидроксосоединений ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ..., $\text{Zn}(\text{OH})_n^{(n-2)-}$. В этом случае величина $F_{\text{Zn}}^{\text{OH}}$ для ионов цинка может быть рассчитана по формуле (26).

Если же в растворе окажутся еще и частицы свободного аммиака, то картина резко изменится, так как ионы цинка образуют с аммиаком ряд комплексных соединений — аммиакатов. В зависимости от концентрации аммиака, а следовательно, и рН раствора могут образовываться аммиакаты: ZnNH_3^{2+} , $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ и т. д. Таким образом, в растворе кроме свободных ионов цинка окажутся как его гидроксосоединения, так и аммиакаты.

Для того чтобы учесть влияние добавочного комплексообразующего вещества (в данном случае аммиака) на величину условной константы нестойкости комплексоната цинка, необходимо рассчитать величину функции $F_{\text{Zn}}^{\text{NH}_3}$ и затем найти по уравнению (35) общее значение функции:

$$F_{\text{общ}} = F_{\text{Zn}}^{\text{OH}} + F_{\text{Zn}}^{\text{NH}_3} - 1,$$

где, как уже указывалось на стр. 34

$$F_{\text{Zn}}^{\text{OH}} = \frac{C_{\text{Zn}}}{[\text{Zn}]} = f(\text{OH}),$$

а

$$F_{\text{Zn}}^{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{Zn}}}{[\text{Zn}]} = \xi(\text{NH}_3).$$

Условная константа нестойкости цинка в этом случае будет равна:

$$K_{\text{Zn}} = K_{\text{нЗн}} \cdot \Phi \cdot F_{\text{общ}}.$$

В качестве примера, характеризующего влияние вспомогательного комплексообразующего вещества на кривые комплексометрического титрования, разберем два случая: в одном — титрование раствора, содержащего в эквивалентных количествах соли магния и цинка, в другом — соли кальция и цинка.

Изменение величины F в зависимости от рН раствора для ионов магния, кальция и цинка дается в табл. 8.

Таблица 8

Значения логарифма функции F для магния*, кальция и цинка в зависимости от величины рН раствора при ионной силе $\mu = 0,1$ [35].

| lg F | рН раствора | | | | | |
|---|-------------|-----|------|------|-----|------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| $\text{lg} F_{\text{Mg}}^{\text{OH}}$ | 0 | 0 | 0,06 | 1,23 | 3,2 | 5,20 |
| $\text{lg} F_{\text{Ca}}^{\text{OH}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\text{lg} F_{\text{Zn}}^{\text{OH}}$ | 0 | 0 | 0,2 | 2,4 | 5,4 | 8,5 |
| $\text{lg} F_{\text{Zn}}^{\text{NH}_3}$ | 0,4 | 3,6 | 7,1 | 8,7 | 9,1 | 9,2 |

* Данные для Mg взяты из табл. 6 (стр. 32).

Из таблицы видно, что в растворах цинка при рН 10 и 9 величиной $F_{\text{Zn}}^{\text{OH}}$ по сравнению с величиной $F_{\text{Zn}}^{\text{NH}_3}$ можно пренебречь, так как $F_{\text{Zn}}^{\text{OH}}/F_{\text{Zn}}^{\text{NH}_3} < 10^{-6}$.

На рис. 10 приведены рассчитанные по уравнению (45) кривые титрования солей магния и цинка при pH 9: а) при отсутствии солей аммония и б) в растворе, содержащем 1 моль/л соли аммония.

В первом случае ионы цинка титруются отдельно в интервале значений A от 0 до 1, а ионы магния — в интервале значений A от 1 до 2.

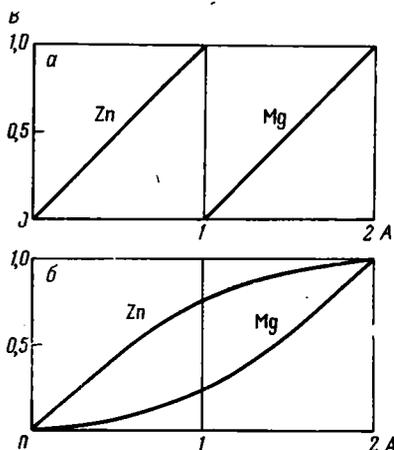


Рис. 10. Влияние солей аммония на зависимость выходов (B) комплексонов цинка и магния от относительной концентрации комплексонов (A) при pH 9, 20°C и условии, что $C_{Zn} = C_{Mg} = 10^{-3} M$

а — в отсутствие солей аммония;
б — в присутствии солей аммония

Во втором случае оба иона титруются одновременно. Если в первом случае отношение условных констант нестойкости равно:

$$K_{Zn}/K_{Mg} = \frac{K_{H_{2}Zn} \cdot \Phi \cdot F_{Zn}}{K_{H_{2}Mg} \cdot \Phi \cdot F_{Mg}} = \frac{K_{H_{2}Zn} \cdot F_{Zn}}{K_{H_{2}Mg} \cdot F_{Mg}} = \frac{10^{-16,5} \cdot 10^{0,2}}{10^{-8,69} \cdot 10^{0,06}} = 10^{-7,67},$$

то во втором случае это отношение возрастает до

$$K_{Zn}/K_{Mg} = \frac{10^{-16,5} \cdot 10^{7,1}}{10^{-8,69} \cdot 10^{-0,06}} = 10^{-0,77}.$$

Способность ионов магния и цинка одновременно титроваться в аммиачной среде была нами применена для улучшения четкости установления конца титрования магния при низких его содержаниях в растворах с металлиндикатором хромогенчерным ЕТ-00 [22].

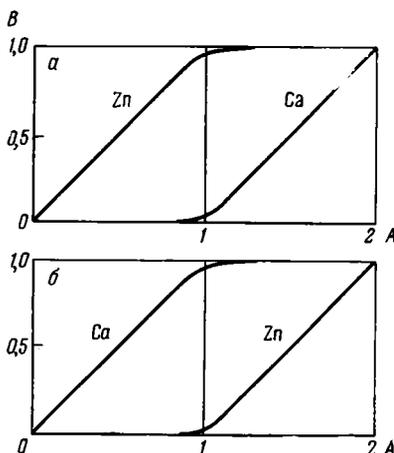


Рис. 11. Влияние солей аммония на зависимость выходов (B) комплексонов цинка и кальция от относительной концентрации комплексонов (A) при pH 10, 20°C и условии, что $C_{Zn} = C_{Ca} = 10^{-3} M$

а — в отсутствие солей аммония; б — в присутствии солей аммония

Еще более наглядны кривые титрования солей кальция и цинка при pH 10, изображенные на рис. 11. Здесь, так же как и в случае с солью магния, в отсутствие солей аммония цинк титруется количественно

(с погрешностью 2 отн. %) до начала титрования кальция, который затем также может быть количественно оттитрован. В присутствии же избытка аммиака, последовательность титрования элементов изменяется: сначала титруется кальций, а затем уже цинк. Такое изменение последовательности титрования понятно из сравнения величин отношений условных констант нестойкости цинка и кальция. В первом случае

$$K_{Zn}/K_{Ca} = 10^{-16.5} \cdot 10^{2.4}/10^{-10.96} = 10^{-3.14},$$

в то время как во втором случае

$$K_{Zn}/K_{Ca} = 10^{-16.5} \cdot 10^{8.7}/10^{-10.96} = 10^{+3.16}.$$

Способность ионов кальция вытеснять в аммиачной среде ионы цинка из его комплексоната была описана Р. Пршибилом в работе [14], в которой это свойство было использовано для косвенного полярографического определения кальция по полярографической волне вытесненного цинка.

МНОГОКОМПЛЕКСОНОВЫЕ СИСТЕМЫ

Металлиндикаторы

В предыдущих разделах рассматривалось взаимодействие одного или нескольких ионов металлов только с одним комплексом ЭДТА. Однако в комплексометрическом анализе такое условие соблюдается довольно редко. Действительно, при визуальном комплексометрическом определении соли одного металла в растворе всегда присутствуют два комплексообразующих вещества, например ЭДТА и металлиндикатор. Если в растворе присутствуют еще какие-либо вспомогательные комплексообразующие вещества, например аммиак, ионы фтора и т. п., то общее число комплексообразующих веществ окажется больше двух. Аналогично данному на стр. 35 определению многометальной системы растворы, в которых содержится больше одного комплексообразующего вещества — лиганда, например, Y, X, ..., Z, можно назвать многокомплексонowymi системами.

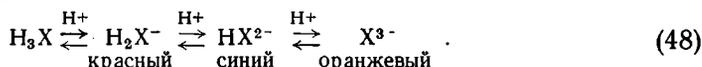
Как будет показано ниже, в зависимости от свойств и относительной концентрации комплексона и металлиндикатора в растворе результат комплексометрического анализа, так же как и всякого другого объемного определения, всегда включает большую или меньшую систематическую ошибку.

Свойствами металлиндикаторов обладают некоторые органические вещества [5], — азокрасители фталеионовые, трифенилметановые, антрахиноновые красители, а также производные фенола, органические кислоты и другие, способные образовывать с ионами металлов окрашенные внутрикислотные (хелатные) соединения большей или меньшей прочности.

Состав и строение металлиндикаторов очень разнообразны, однако всем им присущи кислотно-основные свойства, проявляющиеся в их способности отщеплять при диссоциации ионы водорода. Исходя из этого, всем металлиндикаторам можно приписать условно общую формулу H_nX , где X — кислотный остаток.

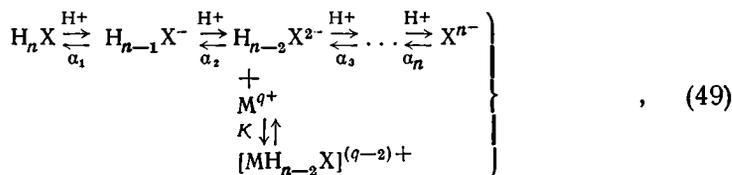
Аналогично ЭДТА металлиндикаторы H_nX способны в водной среде последовательно отщеплять ионы водорода с образованием различно заряженных анионов, некоторые из которых обладают характерной окраской. Так, например, металлиндикатор хромогенчерный ET-00 (эриохромчерный Т), который условно обозначим H_3X , при последовательной диссоциации окрашивает раствор в зависимости от его рН в

красный, синий и оранжевый цвета:



Отдельные формы анионов металлиндикатора с некоторыми катионами способны давать комплексные анионы, часто ярко окрашенные в цвета, отличные от цвета исходного аниона. Например, продукт диссоциации хромогенчерного ЕТ-00 — синий анион HX^{2-} дает с ионами магния комплексный анион MgX^- красного цвета.

Реакция диссоциации металлиндикатора характеризуется на каждой ступени своей ступенчатой константой диссоциации, а в отношении катиона при комплексообразовании еще и константой нестойкости. Условно такой процесс диссоциации и комплексообразования может быть изображен следующей схемой:



где $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ — ступенчатые константы диссоциации металлиндикатора, а K — условная константа нестойкости комплексного соединения иона металла M^{q+} с металлиндикатором.

Из схемы видно, что при использовании в качестве металлиндикатора какого-либо вещества роль индикатора выполняет не исходное вещество, а лишь продукт его диссоциации, например $\text{H}_{n-2}\text{X}^{2-}$, появление которого в растворе в количестве, необходимом для визуального наблюдения, возможно только в определенном интервале кислотности раствора.

При ступенчатой диссоциации какой-либо кислоты H_nX выход определенного продукта диссоциации, например H_{n-2}X , количественно определяется активностью или концентрацией ионов водорода и ступенчатыми константами диссоциации [27]:

$$B_{\text{H}_{n-2}\text{X}} = \frac{[\text{H}_{n-2}\text{X}]}{C_{\text{H}_n\text{X}}} = \frac{[\text{H}]^2}{\alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdot \dots \cdot \alpha_n \cdot \Phi_{\text{H}_n\text{X}}}, \quad (50)$$

где $\Phi_{\text{H}_n\text{X}}$ — водородная функция кислоты H_nX (металлиндикатора), а $C_{\text{H}_n\text{X}}$ — его исходная концентрация.

Максимальный выход B_{max} , например, третьей формы аниона может быть получен лишь при вполне определенном значении концентрации H^+ [2], величина которой определяется уравнением

$$\text{H}_{B_{\text{max}}} = \sqrt{\frac{\alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdot C_{\text{H}_n\text{X}}}{\alpha_3 + C_{\text{H}_n\text{X}}}} \approx \sqrt{\alpha_2 \cdot \alpha_3}, \quad (51)$$

откуда

$$\text{pH}_{B_{\text{max}}} = \frac{1}{2} (\text{p}\alpha_2 + \text{p}\alpha_3). \quad (52)$$

Из изложенного следует, что при визуальном комплексометрическом титровании с использованием того или иного металлиндикатора необходимо соблюдать вполне определенные условия кислотности титруемого раствора, причем значения рН должны лежать в интервале, необходимом для количественного связывания иона данного металла в растворе с комплексомом.

Некоторые металлдиандикаторы для визуальных комплексометрических определений

| Индикатор | Определяемый элемент | рН | Окраска раствора | |
|--|---|-------------------|------------------------------------|--|
| | | | комплекса с элементом | чистого индикатора |
| Арсенazo I (уранон) | U (IV) | 1,7 | Синяя | Розовая |
| Арсенazo III | U (IV), Th, Zr | Сильнокис- лый | Сине-зеленая | Красная |
| Бериллон II ИРЕА | Mg, Ca, Cu, Mn (II) | 10—11 | Синяя | Лилово-красная |
| Бромпирогаллоловый красный | Bi | 2—3 | Винно-красная | Оранжево-желтая |
| | Pb, Ce ³⁺ , La, Pr, Nd | 4—5,5 | Синяя или сине- фиолетовая | Фиолетовая или красная |
| | Ni, Co, Mg, Mn (II), Cd | 7—8 | Синяя | Красно-фиолетовая |
| Глицинкрезоловый красный | Cu | 5—6 | Красная | Желтая |
| Дитизон | Pb, Zn, Cd | 4,7—5,4 | > | Сине-зеленая |
| Фталейнкомплексон (фталексон) | Ca, Ba, Sr | 10—11 | Пурпурная | Розовая |
| Ксиленоловый оран- жевый | Bi, Fe | 1—2 | Красно-фиолетовая | Желтая |
| | Th | 2,5—3,5 | | |
| | Pb, Zn, Cd, Hg, Ra, Sc | 5—6 | | |
| Метилтимоловый синий | Pb, Zn, Cd, Hg, Co, Bi, Th, Sc, La, In | 5—6,5 | Синяя | Желтая |
| | Pb, Zn, Cd, Mn (II), Mg, Ca, Ba, Sr | 11,5—12,5 | > | Серая или серо- желтая |
| Мурексид | Cu, Ni, Co, Zn, Cd | 9—10 | От желтой до красной | Фиолетовая |
| | Ca | >12 | Красная | > |
| ПАН (PAN) | Cu, Zn, Cd | 5—7 | Розово-красная | Желтая |
| | Ni | 4 | > | Желто-зеленая или сине-фиолетовая |
| | Cu | ≤2,5 | > | |
| ПАР (PAR) | Bi | 1—2 | Оранжевая или красная | Зелено-желтая |
| | Al, Hg | 3 | То же | То же |
| | Cu, Pb, Ni | 5 | > | > |
| | Ca, Cu, Cd, Hg, Pb, Mn (II), Zn | 9—11 | > | > |
| | | | | |
| Пирогаллоловый красный | Bi | 2—3 | Красная | Оранжево-желтая |
| | Pb | 5—6 | Фиолетовая | Красная |
| | Ni, Co | 8—9 | Синяя | > |
| Роданид аммония или калия | Co | 6,5—7 | > | Бесцветная |
| | Fe | 1—3 | Красная | > |
| Сульфосалициловая кислота | Fe | 0,8—3 | Фиолетовая | Желтая |
| СПАДНС | Zr | 1,5—2,5 | Пурпурно-розовая | Желтая |
| | Th | 2,5—3,5 | Сине-фиолетовая | Пурпурно-красная |
| Тимолфталейн-комп- лексон (тимолфталек- сон) | Ca, Ba, Sr | 11—13 | Синяя | Бесцветная |
| Фенолфталейнкомп- лексон | Ca, Sr, Ba | >12 | Лилово-красная | Красная |
| Флуорексон (кальцеин) | Ca, Ba, Sr | ≥12 | Желтая с зеленой флуоресценцией | Розовая, флуорес- ценция гасится |
| | Cu, Mn (II) | 10—11 | Красная или крас- но-фиолетовая | Появление желто- зеленой флуорес- ценции |
| Эриохромчерный Т (хромогенчерный ET-00) | Лантаниды | ~7 | Винно-красная | Синяя |
| | Pb, Zn, Mg, Ca, Ba, Mn (II), Fe, Cd, Hg, Zn | 8—10 | | |
| Глицинтимоловый синий | Cu | 5—5,5 | Синяя | Желтая или зеле- новато-желтая |

Таким образом, при визуальных комплексометрических титрованиях одних веществ в присутствии других особое значение приобретает правильный выбор металлдиандикатора. Пригодность того или иного вещества в качестве металлдиандикатора на практике оценивается чувствительностью и точностью комплексометрических определений, достигаемых в присутствии этого вещества. Краткая сводка свойств используемых в настоящее время металлдиандикаторов приводится в табл. 9 и на рис. 12.

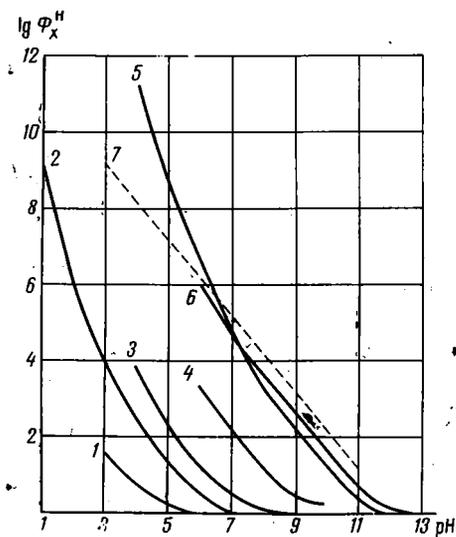


Рис. 12. Зависимость $\lg \Phi_X^H$ некоторых металлдиандикаторов от pH раствора при 20°C

1 — дитиозон; 2 — кислородный оранжевый $[\text{H}_2\text{X}]^{2-}$; 3 — метилтимоловый синий $[\text{H}_2\text{X}]^{2-}$; 4 — мурексид; 5 — метилтимоловый синий $[\text{HX}]^{2-}$; 6 — хромогенчерный ET-00; 7 — ПАН

Чувствительность индикатора, применяемого для визуальных титрований, определяется тем, что человеческий глаз восприимчив лишь к волнам видимого света в сравнительно узком интервале и при применении двухцветных индикаторов не способен замечать изменений в интенсивности окраски, меньших 10%. Поэтому цветовые изменения индикатора при переходе от одной формы к другой должны быть наиболее контрастными (красный — синий; красный — желтый и т. п.). При этом переход окраски должен вызываться минимальным количеством титрующего реагента, что при прочих равных условиях указывает на необходимость применения индикаторов в минимальной концентрации. Для этого металлдиандикатор должен обладать очень высоким коэффициентом молярного светопогашения.

Двухкомплексонная система

Являясь вспомогательным комплексобразующим веществом, металлдиандикатор в зависимости от его свойств и концентрации способен в большей или меньшей степени сместить равновесие основного процесса титрования соли металла раствором ЭДТА.

Если общую концентрацию соли металла в конечном объеме раствора z-комплексонной системы обозначить C_M , общие концентрации комплексонных Y, X, ..., Z через C_Y, C_X, \dots, C_Z , выход каждого из комплексных соединений — соответственно символами

$$W_Y = \frac{[\text{MY}]}{C_Y}, \quad W_X = \frac{[\text{MX}]}{C_X}, \dots, \quad W_Z = \frac{[\text{MZ}]}{C_Z}$$

и условные константы нестойкости соответственно $K_Y = K_{\text{HY}} \cdot \Phi_Y \cdot F$, $K_X = K_{\text{HX}} \cdot \Phi_X \cdot F, \dots, K_Z = K_{\text{HZ}} \cdot \Phi_Z \cdot F$, то, в общем случае зависимость отно-

сительной концентрации металла от выхода [аналогично уравнению (39)] будет представлена z уравнениями, по числу комплексонов в z -комплексонной системе.

В простейшем случае комплексометрического титрования, когда в растворе кроме соли металла присутствуют лишь комплексон и металл-индикатор (двухкомплексонная система), зависимость относительной концентрации металла от выхода превращается в следующие уравнения:

$$B_Y = \frac{{}^Y C_M}{C_Y} = W_Y + \frac{C_X/C_Y}{1 + \frac{K_X}{K_Y} \cdot \frac{1 - W_Y}{W_Y}} + \frac{K_Y}{C_Y} \cdot \frac{W_Y}{1 - W_Y}, \quad (53a)$$

$$B_X = \frac{{}^X C_M}{C_Y} = \frac{1}{1 + \frac{K_Y}{K_X} \cdot \frac{1 - W_X}{W_X}} + C_X/C_Y \cdot W_X + \frac{K_X}{C_Y} \cdot \frac{W_X}{1 - W_X}, \quad (53b)$$

где B_Y и B_X — относительные концентрации соли металла, выраженные соответственно как функции W_Y и W_X , а левые индексы при C_M показывают, по отношению к какому комплексонову рассчитана относительная концентрация металла.

Уравнения (53) позволяют теоретически проследить ход прямого и обратного комплексометрического титрования.

Рассмотрим сначала случай обратного титрования раствора комплексона солью металла. При таком титровании в растворе будут присутствовать комплексон с общей концентрацией C_Y , металл-индикатор с общей концентрацией C_X и соль металла M , концентрация которой в каждой точке титрования будет C_M . Условные константы нестойкости комплексона и металл-индикатора с металлом соответственно равны:

$$K_Y = K_{нY} \cdot \Phi_Y \cdot F \quad \text{и} \quad K_X = K_{нX} \cdot \Phi_X \cdot F, \quad (54)$$

где $K_{нY}$ и $K_{нX}$ — концентрационные константы нестойкости, Φ_Y и Φ_X — водородные функции комплексона и металл-индикатора, F — водородная функция соли металла [18].

На рис. 13 представлен ряд кривых обратного титрования. По оси абсцисс отложены величины относительной концентрации соли металла (B), по оси ординат — соответствующий выход комплексоната (W_Y) или комплекса металл-индикатора с металлом (W_X).

Для большей наглядности при построении кривых было принято, что концентрация металл-индикатора в 5 раз меньше концентрации комплексона. Согласно условию, при $B = 1$ в растворе присутствует соль в количестве, эквивалентном комплексону $C_M = C_Y$, а при $B = 1, 2$ — в количестве, эквивалентном сумме концентраций комплексона и металл-индикатора, т. е. $C_M = C_Y + C_X$.

В тех случаях, когда отношения K_Y/C_Y и K_X/C_Y меньше 10^{-6} , а отношение K_X/K_Y больше 10^6 , кривые титрования имеют наиболее простой вид (см. рис. 13, а) и титрование комплексона и металл-индикатора идет раздельно. До значения $B = 1$ титруется комплексон, при этом выход комплексоната (W_Y) изменяется по диагонали; когда W_Y достигает значения 0,999, начинает титроваться металл-индикатор, при этом выход W_X изменяется также по диагонали.

Естественно, что, когда выход W_X близок нулю, окраска раствора соответствует окраске раствора чистого индикатора; когда выход W_X близок единице, окраска раствора соответствует окраске соединения металл-индикатора с металлом M_X . При промежуточных значениях выхода окраска раствора будет промежуточной.

Допустим, что человеческий глаз отчетливо улавливает изменение окраски индикатора в пределах изменения выхода на 33%, т. е. в интервалах W_X от 0 до 0,33 (титрование до первого изменения окраски индикатора), от 0,67 до 0,999 (титрование до конечного изменения окраски) или от 0,33 до 0,67

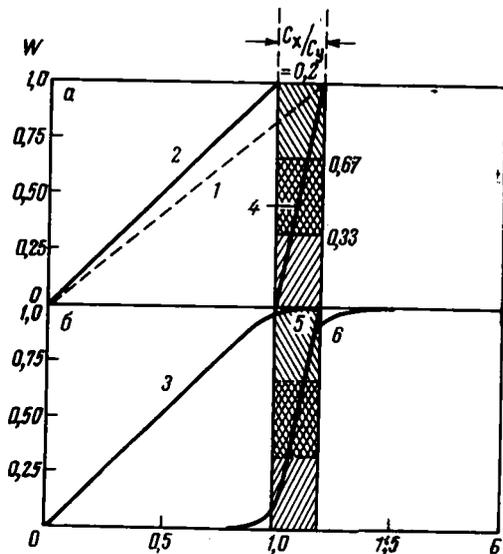


Рис. 13. Зависимость выходов (W_Y и W_X) комплексов металла с комплексом и металл-индикатором от относительной концентрации соли металла (Б) при условии $C_X/C_Y = 0,2$

Кривые 1—3 относятся к реакции $Y + M = MY$, а кривые 4—6 — к реакции $X + M = MX$.

- 1 — W_Y при $K_Y/C_Y < 10^{-6}$ и $K_X/K_Y = 1$;
- 2 — W_Y при $K_Y/C_Y < 10^{-6}$ и $K_X/K_Y = 10^6$;
- 3 — W_Y при $K_Y/C_Y < 10^{-6}$ и $K_X/K_Y = 10^3$;
- 4 — W_X при $K_X/C_Y < 10^{-6}$ и $K_X/K_Y > 10^6$;
- 5 — W_X при $K_X/C_Y = 10^{-6}$ и $K_X/K_Y = 10^3$;
- 6 — W_X при $K_X/C_Y = 10^{-3}$ и $K_X/K_Y = 10^3$

титрование до промежуточной окраски индикатора). На рис. 13 эти интервалы заштрихованы различно.

Как видно на рис. 13, а, индикаторная ошибка обратного титрования положительна. Ее величина зависит от относительной концентрации металл-индикатора C_X/C_Y : чем меньше последняя, тем меньше ошибка. При титровании до первого изменения окраски ошибка на $2/3$ меньше, чем при титровании до полного ее изменения. Если принять, что относительная ошибка титрования равна 0,1%, то относительная концентрация индикатора должна отвечать условию $C_X/C_Y < 3 \cdot 10^{-3}$; если же допустить, что относительная ошибка титрования 1%, то $C_X/C_Y < 3 \cdot 10^{-2}$.

При отношении констант $K_X/K_Y < 10^4$ титрование индикатора солью металла начинается, как видно на рис 13, б, до достижения точки эквивалентности ($B = 1$). При этом первое изменение окраски нечетко и дает отрицательную ошибку. В этом случае лучше титровать до промежуточной или полной смены окраски индикатора. Если же величина $K_X/C_Y > 10^5$, то наиболее правильный результат титрования можно получить лишь, титруя раствор до промежуточной окраски индикатора. При отношении K_Y/C_Y и K_X/C_Y больше 10^{-5} достичь точности титрования 0,1% вообще невозможно.

В случае прямого комплексометрического титрования соли металла комплексом расчет кривых титрования несколько сложнее. Исследуемый раствор содержит соль металла с общей концентрацией C_M и металл-индикатор с общей концентрацией C_X . В каждой точке титрования абсолютная концентрация комплексона равна C_Y , относительная концентрация $A_1 = C_Y/C_M$. Для расчета кривых прямого титрования нужно выразить выход комплексоната $B = MY/C_M$ и выход соединения металла с металл-индикатором $W_X = MX/C_X$ как функцию от A . После соответствующих преобразований получим искомое уравнение кривой титрования

$$A_1 = C_X/C_M \cdot K_Y/K_X \cdot \frac{B}{1-B} + B(1 - K_Y/K_X). \quad (55)$$

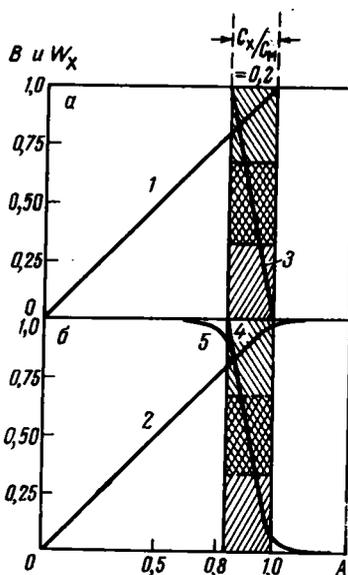
Это уравнение связывает друг с другом относительную концентрацию комплексона A_1 , выход комплексоната $B = MY/C_M$, относительную концентра-

цию металлндикатора C_X/C_M и относительную прочность комплексов $[K_Y/K_X]$. Рассчитанные по уравнению (55) кривые титрования при отношении $C_X/C_M = 0,2$ и различных отношениях K_Y/K_X показаны на рис. 14.

Рис. 14. Зависимость выходов (B и W_X) комплексов металла с комплексоном и металлндикатором от относительной концентрации комплексона (A) при $C_X/C_M = 0,2$

Кривые 1 и 2 относятся к реакции $M + Y = MY$, а кривые 3—5 — к реакции $MX + Y = MY + X$.

- 1 — B при $K_Y/C_M < 10^{-6}$ и $K_Y/K_X < 10^{-6}$;
- 2 — B при $K_Y/C_M < 10^{-6}$ и $K_Y/K_X = 10^{-3}$;
- 3 — W_X при $K_X/C_M < 10^{-6}$ и $K_Y/K_X < 10^{-6}$;
- 4 — W_X при $K_X/C_M = 10^{-6}$ и $K_Y/K_X = 10^{-3}$;
- 5 — W_X при $K_X/C_M = 10^{-3}$ и $K_Y/K_X = 10^{-3}$



Рассчитаем также кривую изменения выхода W_X в процессе прямого комплексометрического титрования, т. е. функцию $A_2 = C_Y/C_M = 1/B_X = f(W_X)$. После несложных преобразований получим, что

$$A_2 = \left(1 - C_X/C_M \cdot W_X - K_X/C_M \cdot \frac{W_X}{1 - W_X} \right) \cdot \left(1 + K_Y/K_X \cdot \frac{1 - W_X}{W_X} \right). \quad (56)$$

В этом уравнении связаны друг с другом относительная концентрация комплексона, выход соединения металла с металлндикатором W_X , относительная концентрация металлндикатора C_X/C_M , относительная прочность комплексов K_Y/K_X и отношение K_X/C_M . Рассчитанные по этому уравнению кривые изменения выхода W_X , определяющие окраску титруемого раствора в процессе титрования при отношении $C_X/C_M = 0,2$ и различных значениях K_Y/K_X и K_X/C_M , показаны на рис. 14. Как видно, по мере увеличения A выход комплексоната растет, а выход соединения металла с металлндикатором падает.

Если $K_Y/K_X < 10^{-6}$ и $K_X/C_M < 10^{-5}$, то обе зависимости изменения выходов имеют вид прямых линий, пересекающихся по диагонали прямоугольника, составленные в первом случае координатами $B = 1$ и $A = 1$, во втором $B = 1$ и $\Delta A = C_X/C_M$. Первая направлена слева направо вверх, вторая — вниз (рис. 14, а).

Те же рассуждения, что и в случае обратного титрования, показывают, что индикаторная ошибка имеет отрицательный знак. При этом титрование до первого изменения окраски дает большую ошибку, чем титрование до получения неизменяющейся окраски. Величина ошибки становится меньше с уменьшением относительной концентрации индикатора.

При отношении $K_Y/K_X > 10^{-4}$ и $K_X/C_M = 10^{-6}$, как видно из рис. 14, б, общая картина титрования искажается, и титровать следует до первого изменения цвета индикатора, так как иначе проба может оказаться сильно перетитрованной. Если же отношение $K_X/C_M > 10^{-5}$, то изменение цвета индикатора начинается задолго до достижения точки эквивалентности, и титрование следует проводить до промежуточной окраски индикатора.

Приведенные уравнения как для обратного, так и для прямого комплексометрического титрования позволяют рассчитать, какое значение W_X необходимо для достижения теоретической точки эквивалентности. Так, например, для рассмотренного случая прямого титрования до промежуточной окраски индикатора, т. е. при $W_X = 0,5$ и $C_X/C_M < 10^{-5}$ точный результат $A = 1$ будет достигнут, согласно уравнению (56), лишь при следующих условиях:

| | | | | |
|---------------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| C_X/C_M | 1 | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} |
| K_Y/K_X | 1 | $5 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ |

В качестве конкретного примера рассмотрим комплексометрическое титрование $10^{-2} M$ раствора соли магния раствором комплексона III в присутствии металл-индикатора хромогенчерного ET-00 в хлоридно-аммиачной среде при значении pH от 9 до 10.

Согласно данным А. Рингбома [35], концентрационная константа нестойкости соединения магния с индикатором MgX $K_{MgX} = 10^{-7}$; для pH 9 и 10 логарифмы функции Φ_X равны соответственно 2,6 и 1,6. Согласно табл. 6, величины логарифма функции $\lg F_{Mg}$ равны соответственно 0,06 и 1,23. Эти данные позволяют рассчитать

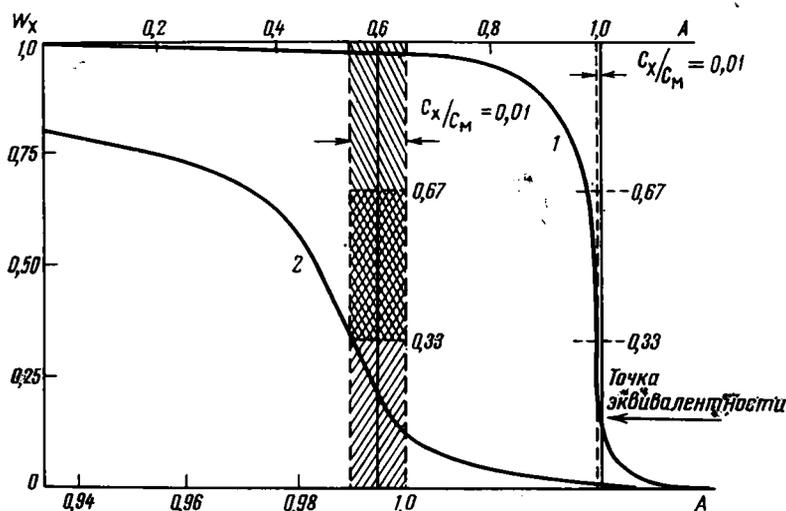


Рис. 15. Зависимость выхода (W_X) соединения магния с металл-индикатором хромогенчерным ET-00 от относительной концентрации комплексона III (A) при $C_X/C_M = 0,01$ и $20^\circ C$

1 — полная кривая титрования, 2 — часть той же кривой вблизи точки эквивалентности (ув. $\times 10$)

для указанных значений pH величины условных констант нестойкости $K_X = 10^{-7} \cdot 10^{2,6} \cdot 10^{0,06} = 10^{-4,34}$ и $K_X = 10^{-7} \cdot 10^{1,6} \cdot 10^{1,23} = 10^{-4,17}$. Отсюда среднее значение константы нестойкости для pH 9,5 $K_X = 10^{-4,25}$.

Условная константа комплексоната магния MgY для pH 9,5 равна: $K_Y = 10^{-7,36}$, откуда $K_Y/K_X = 10^{-3,11}$ или $K_Y/K_X \approx 10^{-3}$.

Допустим далее, что в титруемом растворе относительная концентрация металл-индикатора равна $C_X/C_M = 10^{-2}$. Приведенных данных достаточно, чтобы рассчитать и графически построить интересующую нас зависимость выхода MgX от относительной концентрации комплексона в растворе, т. е. $W_X = f(A_2)$. Для этого, подставляя в уравнение (56) соответствующие величины и задаваясь последовательно величинами W_X от 0,001 до 0,999, вычислим для каждого значения выхода величину A_2 . Затем по полученным данным построим искомую зависимость.

Рассчитанная таким образом кривая $W_X = f(A_2)$ показана на рис. 15. Согласно закону Бугера — Бера, оптическая плотность раствора, содержащего окрашенное вещество, пропорциональна его концентрации. Если окрашенным веществом является соединение металла с металлдиндикатором, т. е. MX , то оптическая плотность такого раствора будет $D_X = k \cdot [MX]$; а так как W_X тоже пропорционально $[MX]$, то, следовательно, $D_X = \rho \cdot W_X = \rho \cdot f(A_2)$. Иными словами, оптическая плотность раствора во время титрования будет изменяться по тому же закону, как и выход W_X .

Из рис. 15 видно, что точка эквивалентности лежит вблизи к наиболее резкому изменению выхода, а следовательно, и наиболее резкому изменению окраски раствора. Это происходит, как видно из рисунка, в области, в которой комплекс MgX^- на 75% разрушен комплексом и, следовательно, первоначальный интенсивно-красный цвет ослаблен на 75%, а так как каждая красная частица MgX^- переходит при этом в синюю HX^{2-} , то раствор в точке эквивалентности приобретает кроме красного (25%) еще и синий (75%) цвет. В результате сложения этих цветов в точке эквивалентности раствор будет окрашен в сине-лиловый цвет.

Глава IV

УСЛОВИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С КОМПЛЕКСОНОМ III

ЭЛЕМЕНТЫ, КОТОРЫЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНО ОПРЕДЕЛЯТЬ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Состав горных пород обычно характеризуют, с одной стороны, валовым содержанием тех или иных элементов или их окислов и, с другой стороны, распределением этих элементов между отдельными минералами, слагающими горную породу.

Многие из входящих в состав горных пород элементов способны при определенных условиях взаимодействовать с комплексоном, образуя прочные соединения. Следовательно, для их определения мог бы быть применен комплексометрический метод анализа. Однако в действительности это далеко не всегда целесообразно. Для того чтобы тот или иной элемент имело смысл определять комплексометрически с достаточной точностью, его содержание в анализируемом материале, как это показано ниже, должно быть не менее определенной величины.

Практика визуального комплексометрического анализа с использованием различных металлиндикаторов показывает, что наиболее точные результаты титрования удается получить при применении в качестве титранта 0,05 или 0,025 *M* растворов комплексона III. При этих концентрациях титрующего раствора точка эквивалентности может быть определена с точностью до одной капли, т. е. 0,025 *мл*.

Учитывая сказанное, ориентировочно можно оценить наименьшее содержание того или иного элемента в породе, для определения которого еще целесообразно применять метод комплексометрии.

Исходя из того, что в процессе комплексообразования на 1 грамм-ион металла всегда расходуется 1 грамм-моль комплексона III и принимая условно, что средний атомный вес металла равен 50, можно рассчитать средний титр комплексона по металлу, который будет соответственно равен:

$$\frac{0,05 \times 50}{1000} = 0,0025 \text{ г/мл для } 0,05 \text{ M раствора комплексона III}$$

или

$$\frac{0,025 \times 50}{1000} = 0,0013 \text{ г/мл для } 0,025 \text{ M,}$$

откуда абсолютная ошибка объемного определения

$$\Delta_1 = 0,0025 \times 0,025 = \pm 0,00006 \text{ г}$$

или

$$\Delta_2 = 0,0013 \times 0,025 = \pm 0,00003 \text{ г.}$$

Если допустимая относительная погрешность определения минимального содержания металла (C_{\min}) равна $\pm 20\%$, то, исходя из ее определения $\frac{\Delta}{C_{\min}} \cdot 100 = 20\%$, рассчитаем искомое минимальное содержание металла $C_{\min} = 100/20 \cdot \Delta = 5 \cdot \Delta$. Из последнего равенства находим, что в зависимости от концентрации примененного комплексогена минимальные количества металла в растворе должны быть:

$$C_{\min} = 0,0003 \text{ г или } C_{\min} = 0,00015 \text{ г.}$$

При анализе природных материалов обычно исходят из навески пробы в 1 или 0,5 г. В ходе анализа эту навеску переводят в раствор, от которого для определения того или иного элемента отбирают аликвотную часть, соответствующую 0,1 г навески пробы.

Таким образом, содержание определяемого элемента в породе должно быть не менее

$$\frac{0,0003}{0,1} \cdot 100 = 0,3\% \text{ или } \frac{0,00015}{0,1} \cdot 100 = 0,15\%.$$

Естественно, что при определении металлов с атомным весом меньше 50 (например, магния с атомным весом 24) минимальные содержания их в породе могут быть меньшими и, наоборот, при определении металлов с атомным весом больше 50 (например, бария с атомным весом 137), минимальное содержание металла должно быть выше.

Приведенные рассуждения, конечно, не являются особо строгими, так как для определения минимального содержания каждого элемента необходимо оценить экспериментально точность и чувствительность его комплексометрического определения. Однако приведенные расчеты позволяют достаточно объективно отобрать из большого количества элементов, встречающихся в минеральном сырье, сравнительно небольшую группу элементов, для которой целесообразно как разрабатывать, так и применять методы комплексометрического анализа. К этой группе в первую очередь должны быть отнесены железо, алюминий, титан, кальций, магний и марганец (при анализе силикатных и карбонатных пород, бокситов и некоторых руд черных металлов), а также медь, цинк и свинец (при анализе руд цветных металлов). Число комплексометрически определяемых элементов может быть значительно расширено при применении этого метода для анализа минералов и концентратов.

Перечисленные выше элементы могут присутствовать в минеральном сырье при самых различных количественных соотношениях как друг к другу, так и к сопутствующим им элементам. Это обычно сильно усложняет анализ, так как в ходе его приходится применять различные аналитические приемы разделения или концентрирования элементов. Потому, прежде чем перейти к описанию методов анализа отдельных видов минерального сырья, остановимся вкратце на условиях взаимодействия некоторых элементов с комплексоном III.

Железо

Ионы трехвалентного железа отличаются от большинства других катионов тем, что образуют с комплексоном один из наиболее прочных комплексов ($pK_n = 25,1$), что позволяет проводить его количественное комплексометрическое определение в кислых растворах при рН, начиная от единицы и выше. Эта особенность обеспечивает высокую селективность определения железа. Так, например, как показано на рис. 10, определение железа до значения рН 1,5 не мешает присутствие эквивалентных количеств титана, а до рН 2 — присутствие эквивалентных количеств алюминия.

Высокая гидролизуемость иона железа (III) (см. табл. 6, стр. 32) приводит к тому, что при рН > 10 его условная константа нестойкости

$K = K_{\text{н}} \cdot \Phi \cdot F$ становится настолько большой, что одновременно с комплексоном железа образуется его гидроокись.

Влияние кислотности раствора на выход комплексона железа показано на рис. 16. При значении рН в интервале 0,5—1 происходит все более полное связывание железа комплексоном. При рН начиная от 1 до 6 железо практически полностью связано в комплексоном. При рН > 6 в результате гидролиза начинают образовываться гидроксо соединения железа, и выход комплексона железа падает. При построении кривой выхода

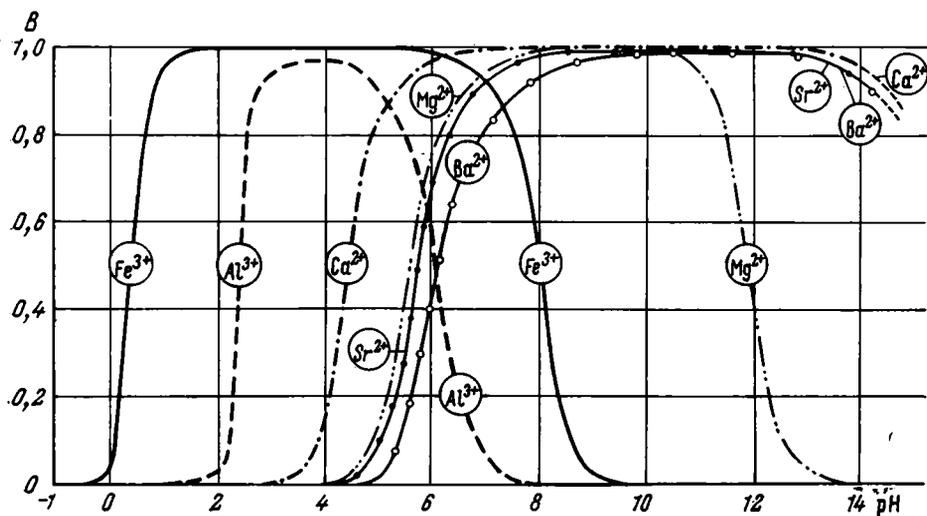


Рис. 16. Зависимость выходов (B) комплексонов Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} от рН раствора с учетом их гидролизности, определяемой водородной функцией металла (F) при $C_M = 10^{-3} \text{ M}$, $C_Y/C_M = 1$ и 20° C

комплексона железа на рис. 16 не учитывалось, что при рН > 7 комплексообразование происходит таким образом, что наравне с нормальным соединением FeY^- может образовываться также его основная соль $\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$, которая окрашивает раствор в красно-коричневый цвет.

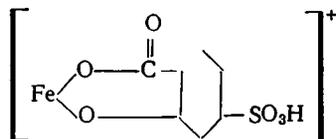
Прочность этого гидроксокомплекса невелика, она характеризуется значением $\text{p}K_{\text{н}} = 6,45$ [38].

Для комплексометрического определения железа (III) предложено несколько металлиндикаторов. Действие одних основано на образовании яркоокрашенных соединений железа; к этим веществам относятся: салициловая кислота, сульфосалициловая кислота, роданид калия или аммония, хромазурол S и др. Действие других металлиндикаторов основано на том, что в точке эквивалентности, когда связываются почти все ионы железа (III) в комплексоном, происходит резкое изменение окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, что в свою очередь вызывает изменение окраски окислительно-восстановительных индикаторов [9], таких, как бензидин, вариаминный голубой и др. [14, 36].

Следует иметь в виду, что ионы железа (III) с некоторыми распространенными металлиндикаторами, например ксиленоловым оранжевым, арсеназо и другими, образуют настолько прочные комплексные соединения, что они не разрушаются даже большим избытком комплексона, и поэтому присутствие железа (III) мешает определению других катионов.

В практической работе в качестве металлиндикатора при определении железа (III) наибольшее распространение получила сульфосалициловая кислота или ее соли, образующие с железом (III) в кислой среде окра-

шенный в лилово-красный цвет комплексный катион сульфосалицилата железа



При титровании раствора железа (III) комплексоном в присутствии сульфосалициловой кислоты лилово-красная окраска раствора постепенно обесцвечивается и в точке эквивалентности раствор приобретает зеленовато-желтый цвет, характерный для раствора комплексоната железа FeY^- .

При комнатной температуре реакция комплексообразования протекает медленно, что затрудняет нахождение точки эквивалентности. При нагревании раствора до $40-50^\circ C$ скорость образования комплекса заметно повышается, вследствие чего возрастает и четкость определения конечной точки титрования. Повышать температуру $>55^\circ C$ не следует, так как при этом часть железа способна гидролизироваться, одновременно начинает титроваться и алюминий, если он присутствует в анализируемом растворе.

Если в титруемом растворе содержатся повышенные количества сульфатов, образующих с ионами железа (III) довольно прочные комплексы, то четкость титрования железа комплексоном снижается, так как увеличивается условная константа нестойкости комплексоната железа $K = K_n \cdot \Phi \cdot F_{общ}$ за счет появления слагаемой F^{SO_4} в величине $F_{общ}$ [см. уравнение (34)]. В еще большей степени сказывается присутствие в растворе ионов фосфорной кислоты, образующих еще более прочный комплекс с железом (III).

При высоком содержании фосфатов титрование железа оказывается уже невозможным и фосфат приходится отделять, например, на колонке с катионитом.

Казалось бы, что в азотнокислой среде, в которой железо не образует комплексов, титрование его должно протекать особенно четко. Однако ввиду легкой гидролизуемости ионов железа (III) в азотнокислой среде при нагревании, установить четко конец титрования также не удастся.

Лучшей средой для титрования железа является солянокислый раствор. Образование в этой среде сравнительно малоустойчивых хлоридных комплексов, с одной стороны, препятствует гидролизу ионов железа (III), а с другой стороны, заметно не увеличивает условной константы нестойкости комплексоната железа и потому не мешает комплексометрическому титрованию в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве металлиндикатора.

Оптимальными условиями для комплексометрического титрования железа (III) являются следующие: солянокислый раствор при pH 1—1,5, содержащий на 100 мл титруемого раствора 1 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты; температура $40-50^\circ C$. Титр 0,05 M раствора комплексона III по Fe_2O_3 равен 0,003993 г/мл, по Fe—0,002793 г/мл.

Алюминий

Ионы алюминия образуют с комплексоном соединение средней прочности ($pK_n = 16,13$). Заметное комплексообразование начинается лишь при $pH > 2$. Легкая гидролизуемость ионов алюминия приводит к тому, что, как это показано на рис. 16, максимальный выход комплекса AlY^- достигается при pH в интервале от 3,5 до 4,5, т. е. при такой кислотности,

при которой в отсутствие комплексона большая часть ионов алюминия гидролизována. Это приводит к резкому замедлению реакции комплексообразования, что в свою очередь препятствует прямому комплексометрическому титрованию алюминия в растворе.

Легкая гидролизуемость ионов алюминия и небольшое значение $pK_{\text{н}}$ комплексоната алюминия приводит к тому, что в точке эквивалентности, т. е. когда концентрация соли алюминия эквивалентна концентрации добавленного комплексона, не удастся достичь величины выхода комплекса, большего 0,96. Действительно, подставляя в уравнение (41) значения $K_{\text{н}}=10^{-16,13}$, $\Phi=10^{8,445}$ при $pH=4,5$, $F=10^2$ и $A=1$, найдем значения выходов комплексонатов алюминия при $C=10^{-3}$ и 10^{-2} М соответственно равными $B_1=0,866$ и $B_2=0,955$.

Уравнение (41) позволяет также рассчитать, сколько нужно добавить комплексона, чтобы достичь, например, выхода 0,99.

Для $C=10^{-3}$ М $A=1,0935$, т. е. нужно добавить избыток в 9,35%, а для $C=10^{-2}$ М $A=1,0003$, т. е. избыток всего лишь в 0,03%.

Приведенный расчет показывает, что для определения алюминия нельзя применять метод прямого комплексометрического титрования. Казалось бы, что и применение других комплексометрических методов не должно давать достаточно точных результатов, так как в момент установления равновесия в точке эквивалентности выход комплексоната алюминия все равно был бы равен 0,96, а не 0,999. Однако в действительности это не совсем так. Кинетика образования и диссоциации комплексонатов двух- и трехвалентных катионов, в том числе и алюминия, различна: равновесия для двухвалентных катионов устанавливаются быстро, в то время как для трехвалентных катионов значительно медленнее. Замедленная скорость реакции образования и распада комплексоната алюминия позволяет применить для его определения метод обратного титрования, если для оттитровывания избытка комплексона использовать подходящую соль двухвалентного металла.

В качестве титранта при обратном титровании может быть применена соль такого металла М, ионы которого не способны вытеснить в заметных количествах ионы алюминия из его комплексоната по уравнению



В случае обратного титрования в растворе присутствуют соль алюминия, соль металла М и комплексон, т. е. существует двухметалльная система, для которой связь между концентрациями солей металлов, комплексона, выхода комплексонатов и условными константами нестойкости дается уравнениями (45).

Для того чтобы можно было проводить количественное определение, условные константы нестойкости, как указывалось ранее, должны удовлетворять условиям

$$K_{AlY}/C_{Al} \leq 10^{-6} \text{ и } K_{MY}/C_M \leq 10^{-6}.$$

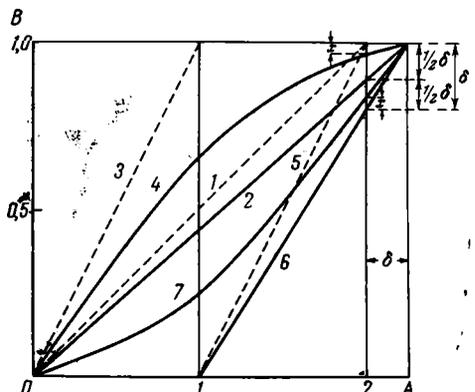
При этих условиях и при $C_{Al} = C_M$, как видно из рис. 17 (пунктирные линии), в точке эквивалентности, т. е. в точке, в которой концентрация комплексона равна сумме молярных концентраций алюминия и соли металла М ($A=2$), величины выходов B_{AlY} и B_{MY} имеют значения, не меньшие 0,999, вне зависимости от величины отношения K_{MY}/K_{AlY} . Когда это отношение равно единице, то кривые титрования обоих металлов сливаются с диагональю, проходящей через весь рисунок, если же это отношение равно или больше 10^6 , то кривые титрования изображаются двумя диагональными линиями, из которых первая отвечает титрованию алюминия, а вторая — соли металла М.

Допустим теперь, что раствор перетитрован, т. е. в него введен некоторый избыток соли металла М в количестве δ , тогда, для того чтобы достичь новой точки эквивалентности, в раствор нужно было бы ввести эквивалентное этому избытку δ количество комплексона $\Delta A = \delta$. При

Рис. 17. Схематическое изображение зависимости выходов (B) комплексонатов AlY и MY от относительной концентрации комплексона (A)

Пунктирные линии — зависимость выходов при $C_{Al} = C_M$, сплошные — при введении в раствор небольшого избытка δ соли металла М.

Все расчеты проведены при K_{AlY}/C_{Al} и $K_{MY}/C_{Al} < 10^6$. 1, 2 — B_{AlY} и B_{MY} при $K_{MY}/K_{AlY} = 1$; 3 — B_{AlY} при $K_{MY}/K_{AlY} > 10^6$; 4 — B_{AlY} при $1 < K_{MY}/K_{AlY} < 10^6$; 5, 6 — B_{MY} при $K_{MY}/K_{AlY} > 10^6$; 7 — B_{MY} при $1 < K_{MY}/K_{AlY} < 10^6$



этом кривые титрования будут иметь такой же вид, хотя диагональные линии несколько вытянутся, как показано на рис. 17 (сплошные линии). В растворе, в котором присутствует некоторый избыток δ соли металла М, величины выходов комплексонатов будут ниже, чем в точке эквивалентности, и в зависимости от отношения условных констант нестойкости могут принимать следующие значения:

| | | |
|------------------|--------------------|-----------------|
| K_{MY}/K_{AlY} | B_{MY} | B_{AlY} |
| $> 10^6$ | $1 - \delta$ | $> 0,999$ |
| 1 | $1 - 1/2\delta$ | $1 - 1/2\delta$ |
| От 1 до 10^6 | $1 - (\delta - x)$ | $1 - x$ |

Как видно из рисунка, параметр x представляет собой величину убыли B_{AlY} и соответственно прироста B_{MY} в результате реакции вытеснения алюминия из его комплексоната ионом металла М. Согласно определению условной константы нестойкости [см. уравнения (29)] и выхода комплекса [см. уравнение (29)], отношение условных констант нестойкости двух ионов металла равно:

$$K_{MY}/K_{AlY} = \frac{1 - B_{MY}}{B_{MY}} \cdot \frac{B_{AlY}}{1 - B_{AlY}} \quad (57)$$

Подставляя в уравнение (57) значения выходов для неизвестной величины отношения констант в пределах от 1 до 10^6 , найдем, что

$$K_{MY}/K_{AlY} = \frac{\delta - x}{1 - \delta + x} \cdot \frac{1 - x}{x} = \frac{1 - \frac{x}{\delta}}{\frac{1}{\delta} - 1 + \frac{x}{\delta}} \cdot \frac{\frac{1}{\delta} - \frac{x}{\delta}}{\frac{x}{\delta}} \quad (58)$$

где x/δ — показывает относительное изменение выхода комплексоната алюминия.

Обозначим для простоты $1/\delta = D$ и $x/\delta = Ж$; окончательно получим:

$$K_{MY}/K_{AlY} = \frac{1 - Ж}{D - 1 + Ж} \cdot \frac{D - Ж}{Ж} \quad (59)$$

Если принять, что ошибка титрования в одном случае не превосходит 0,1%, а в другом 1%, то величины D должны соответственно иметь

значение 1 000 или 100, и, так как величина Ж может изменяться лишь в пределах от 0 до 1, уравнение (59) без большой погрешности может быть значительно упрощено и приведено к виду

$$K_{MY}/K_{AlY} = \frac{1 - \mathcal{J}}{\mathcal{J}}, \text{ или } \mathcal{J} = \frac{1}{1 + K_{MY}/K_{AlY}}. \quad (60)$$

Подставляя в последнее уравнение произвольные величины отношения условных констант нестойкости, можно получить следующий ряд значений Ж:

| | | | | | | | | |
|------------------|-----|-----------|-----------|------|-----|-----------|-----------|-----------|
| K_{MY}/K_{AlY} | ... | 10^3 | 10^2 | 10 | 1 | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} |
| Ж | ... | 10^{-3} | 10^{-2} | 1/11 | 1/2 | 0,9 | 0,99 | 0,999 |

Из этого ряда видно, что при отношении условных констант, равном 10 и больше, практически весь избыток δ соли металла М остается в растворе в свободном виде и будет способен вступить в реакцию со специфическим для него металлиндикатором, изменить цвет раствора и тем самым указать на конец реакции обратного титрования.

Если принять в качестве условия для проведения обратного титрования, что отношение условных констант нестойкости должно равняться 10, т. е. $K_{MY}/K_{AlY} = 10$, то для титрования алюминия при рН 4, при котором $K_{AlY} = 10^{-5,68}$, условия константа нестойкости комплексоната металла М (титранта) должна иметь значение $K_{MY} = 10^{-4,68}$.

Если для обратного титрования выбрать раствор соли металла, не гидролизующегося при рН 4, то концентрационная константа нестойкости этого металла должно иметь значение $K_n = 10^{-4,68}/10^{8,45} = 10^{-13,23}$. Ближе всего к этому значению константы подходит марганец (II) ($K_n = 10^{-14,04}$). Однако для его титрования при рН 4 отсутствуют специфические металлиндикаторы. Лучшие результаты обратного титрования алюминия достигаются при применении в качестве титранта соли цинка ($K_n = 10^{-16,5}$) с использованием в качестве металлиндикатора ксиленолового оранжевого [30].

Довольно часто для обратного титрования применяется соль железа (III), условная константа нестойкости комплексоната которого при рН 4 равна $10^{-25,1} \cdot 10^{8,45} \times 10^{7,48} = 10^{-9,17}$, т. е. на четыре с лишним порядка меньше, чем это требует теория ($10^{-4,68}$). Эта соль, казалось бы, не может быть использована. Однако из-за замедленной скорости реакции вытеснения алюминия из его комплексоната практически оказываются применимыми соли железа и некоторых других металлов (Cu, Th и др.), которые все же следует применять с осторожностью и всегда на холоду, так как нагревание способствует более быстрому установлению равновесия и, следовательно, возможности вытеснения алюминия из его комплексоната.

При косвенном определении алюминия и титровании избытка комплексона раствором цинковой соли с металлиндикатором ксиленоловым оранжевым необходимо следить за тем, чтобы в растворе отсутствовали вещества, способные связать цинк в комплекс. К таким веществам, в частности, относятся фосфат-ионы, в присутствии избытка которых (более 10 мг фосфора в 100 мл раствора) переход окраски индикатора становится нечетким. Это объясняется тем, что ионы фосфата связывают ионы цинка прочнее, чем металлиндикатор, и тем самым нарушают нормальный ход титрования.

Как следует из рис. 16 (стр. 58), определение алюминия возможно в сравнительно узком интервале значений рН, практически от 4 до 5, поэтому, чтобы не ошибиться, титрование всегда нужно вести в сильно забуференном среде. В качестве такого буферного раствора обычно при-

меняют концентрированные растворы ацетата аммония или натрия, подкисленные уксусной или соляной кислотой до pH 4,5—5,0.

Для определения алюминия в растворе, содержащем одновременно железо, можно применять так называемый косвенный метод, оттитровывая эквивалентный количеству алюминия комплексон, вытесненный из комплексоната алюминия избытком фтористого натрия, вспомогательным раствором соли металла.

По данным работы [36] и нашим наблюдениям, этот метод определения алюминия дает несколько заниженные результаты, так что для получения правильных данных необходимо либо пользоваться эмпирическим титром комплексона, либо при расчете результатов определения алюминия вводить поправочный коэффициент, равный 1,04 [4].

Объяснить это явление можно тем, что оттитровывание вытесненного фторидом комплексона раствором цинка происходит в среде, содержащей избыток ионов фтора, которые по отношению к ионам цинка также проявляют комплексообразующие свойства. Это значит, что условная константа нестойкости комплексоната цинка в присутствии избытка ионов фтора возрастает настолько, что для полного связывания комплексона приходится прибавлять раствор цинковой соли в некотором избытке.

Таким образом, для комплексометрического определения алюминия следует рекомендовать метод обратного титрования избытка комплексона раствором цинковой соли в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве металлиндикатора в забуференной среде при pH от 4,0 до 5,0.

Титр 0,05 M раствора комплексона по Al_2O_3 равен 0,002549 г/мл.

Титан

Ионы четырехвалентного титана образуют с комплексоном III соединения типа TiY и $TiOY^{2-}$, которым соответствуют $pK_n=19,4$ и $17,3$ [1]. Первое соединение образуется в сильнокислой среде, а второе — в относительно менее кислой среде, в которой начинается уже гидролиз ионов титана.

В отсутствие других катионов ионы титана (IV), как следует из рис. 16, начинают связываться в комплекс уже при $pH > 0,8$ и должны были бы быть полностью связаны при $pH 3,3$ ($B=0,999$). Однако ввиду того, что ионы титана (IV) начинают гидролизываться уже при $pH < 2$ с образованием малорастворимой гидроокиси $TiO(OH)_2$, прямое комплексометрическое определение титана при $pH > 3,5$ оказывается невозможным.

При определении титана, чтобы исключить влияние гидролиза, надежнее применять метод обратного титрования. В этом случае избыток комплексона следует вводить в достаточно кислый раствор и затем, подщелочив его до нужного значения pH, оттитровать избыток комплексона, например, солью цинка. Определение титана можно также проводить косвенным методом после разложения комплексоната титана избытком фторида натрия или аммония.

Величины констант нестойкости TiY и $TiOY^{2-}$ занимают промежуточное положение между константами нестойкости комплексонатов железа (III) и алюминия. При этом по сравнению с железом они оказываются больше чем на шесть порядков, а с алюминием — меньше чем на три порядка. Это указывает на то, что в кислой среде титан не будет мешать определению железа (см. рис. 9). Напротив, при определении алюминия (pH 4—5) титан количественно будет титроваться вместе с ним как при обратном, так и при косвенном титровании.

Перекисное соединение титана $TiO(H_2O_2)^{2+}$ значительно меньше, подвергается гидролизу, кроме того, оно способно образовывать с ком-

плексоном III прочный комплексопат $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)\text{Y}^{2-}$ с $pK_n=20,4$. Это открывает возможность прямого комплексометрического определения титана [6, 28]. Однако этот прием, пока для титрования титана не применяется, очевидно, из-за отсутствия соответствующего металл-индикатора. Тем не менее его рекомендуют для прямого совместного титрования железа и титана. Точку эквивалентности при таком суммарном титровании определяют по изменению цвета сульфосалицилата железа (III). Вариант такого метода предложен Башкирцевой [3] для определения суммы железа и титана в титаномагнетитах. Титр 0,05 М раствора комплексона III по TiO_2 равен 0,003995 г/мл.

Марганец

Ионы марганца (II) образуют с комплексоном III комплекс MnY^{2-} с константой нестойкости $K_n=10^{-14}$. Согласно рис. 3 (стр. 39), образование этого комплекса начинается при pH 1,8 и оканчивается при pH 5,8 ($B=0,999$).

Как видно из табл. 4, начало гидролиза ионов марганца (II) происходит при $\text{pH}>8,7$, и, следовательно, прямое комплексометрическое титрование марганца (II) возможно в интервале pH от 6 до 9.

Способность ионов марганца (II) в нейтральной и щелочной среде окисляться кислородом воздуха до соединения марганца (III) и марганца (IV) затрудняет прямое титрование. Соединения марганца (IV) (например, $\text{MnO}(\text{OH})_2$) являются сильными окислителями и легко разрушают металл-индикаторы, которые обычно при этом изменяют свой цвет и теряют индикаторную функцию. Поэтому при прямом титровании соли марганца комплексоном в раствор вводят определенный избыток какого-либо восстановителя, например солянокислого гидросиламина или аскорбиновой кислоты. В качестве металл-индикаторов при pH 9 применяют хромоген-черный ET-00 [14]. При более низких значениях pH большинство обычных индикаторов не пригодны.

Значительно более четкий конец титрования получается при применении метода обратного титрования, когда избыток комплексона оттитровывают солью цинка при pH 9 в присутствии индикатора хромоген-черного ET-00 и восстановителя. В этом случае устраняется, с одной стороны, окисление марганца (II), а с другой стороны, маскируются обычно присутствующие в растворе тяжелые металлы, которые при прямом титровании могут блокировать индикатор [23].

Титр 0,05 М раствора комплексона III по MnO равен 0,003547 г/мл, по Mn — 0,002747 г/мл.

Магний

Ионы магния образуют с комплексоном III одно из наименее прочных соединений MgY^{2-} с $K_n=10^{-8,7}$. Согласно рис. 4, начало образования комплекса происходит при $\text{pH}>4$, и должно было бы закончиться при $\text{pH}>12$. Однако начинающийся при $\text{pH}>9,5$ гидролиз ионов магния приводит к образованию при pH 12 труднорастворимой гидроокиси $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Это резко увеличивает условную константу нестойкости, в результате чего, как показано на рис. 16, выход комплекса резко падает.

Для нахождения оптимальных условий комплексометрического определения магния обратимся к анализу уравнения (41), согласно которому для достижения выхода $B=0,999$ в точке эквивалентности ($A=1$) необходимо, чтобы отношение $K/C \leq 10^{-6}$.

Согласно уравнению (29), условная константа нестойкости равна $K=K_n \cdot \Phi \cdot F$, откуда следует, что она будет иметь минимальное значение, когда произведение функций $\Phi \cdot F$ минимально. В зависимости от pH

раствора логарифм этих функций и их произведения для ионов магния принимает следующие значения [14]:

| | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|------|-------|
| pH | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| lg Φ | 3,32 | 2,27 | 1,28 | 0,45 | 0,07 | 0,007 |
| lg F | 0,0 | 0,0 | 0,06 | 1,23 | 3,20 | 5,20 |
| lg $\Phi \cdot F$ | 3,32 | 2,27 | 1,34 | 1,68 | 3,27 | 5,207 |

Произведение $\Phi \cdot F$ имеет минимальное значение при pH 9. Этому значению pH соответствует условная константа комплексоновата магния $K = 10^{-8,7} \cdot 10^{1,34} = 10^{-7,36}$, и, согласно условию, что $K/C < 10^{-6}$, выход $B = 0,999$ может быть достигнут лишь при следующей концентрации магния в растворе: $C = K/10^{-6} = 10^{-7,36}/10^{-6} = 10^{-1,36}$, т. е. при концентрации магния $> 0,04 M$. При более низких концентрациях, например 0,01 или 0,001 M, указанный выход будет достигнут лишь при $A = 1,004$ и соответственно при $A = 1,04$, т. е. при перетитровании пробы соответственно на 0,4 и 4%.

Из этих данных следует, что титрование магния нужно проводить при значении pH от 9 до 10 и при концентрации магния в растворе, не меньшей 0,02 M. При определении небольших количеств магния объем раствора должен быть минимальным. В качестве металлдиндикатора при этом титровании могут быть применены очень многие вещества, как это, например, следует из табл. 9. По нашему опыту, лучшими из металлдиндикаторов являются хромогенчерный ET-00 и бериллон II ИРЕА [19, 20]. Первому из названных индикаторов очень мешают часто присутствующие в растворе в малых количествах тяжелые металлы, особенно медь, которые блокируют этот индикатор. Напротив, бериллон II ИРЕА свободен от этого недостатка, так как со многими ионами тяжелых металлов дает малопрочные комплексы, не мешающие определению магния.

Об изменении окраски раствора в процессе титрования можно судить по кривой изменения выхода комплекса металлдиндикатора с определяемым ионом, изображенной на рис. 15.

Присутствие в растворе фосфатов, карбонатов и особенно фторидов вызывает помехи при комплексометрическом титровании. Присутствие избытка фторидов полностью маскирует магний [14].

Для создания необходимого pH в растворе обычно применяют хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 9—10.

Титр 0,05 M комплексона III по MgO равен 0,002016 г/мл.

Кальций, стронций и барий

Комплексоноваты кальция, стронция и бария характеризуются следующими константами нестойкости: $K_{Ca} = 10^{-10,96}$, $K_{Sr} = 10^{-8,63}$ и $K_{Ba} = 10^{-7,76}$. Особенностью ионов этих щелочноземельных металлов являются их очень малая гидролизуемость и высокая растворимость их гидроокисей, что позволяет проводить их комплексометрическое титрование в сильнощелочных средах (pH 12—14). При этих значениях pH большинство многовалентных ионов полностью гидролизировано и находится в недиссоциированном состоянии. Это позволяет, например, количественно определять кальций в присутствии магния.

Как было показано выше, при погрешности титрования, равной 0,1%, должно соблюдаться условие $K/C_M < 10^{-6}$. Отсюда следует, например то, что количественное титрование раствора с концентрацией $C_M = 0,001 M$ возможно лишь для ионов кальция ($10^{-10,96}/10^{-3} = 10^{-7,96} < 10^{-6}$), в то время как ионы стронция и бария с такой точностью определены быть не могут, так как при указанной концентрации для них отношение K/C_M будет $> 10^{-6}$.

Пользуясь уравнением $A = B + K/C_M \cdot \frac{B}{1-B}$, можно показать, что при

концентрациях $C_M = 0,001$ и $0,01$ M выход комплекса $B = 0,999$ может быть достигнут для стронция лишь при $A = 1,002$ и $1,000$, а для бария — при $A = 1,016$ и $1,002$. Таким образом, погрешность титрования солей стронция и бария, если их концентрация в растворе будет $C_M = 0,001$ M , окажется равной $0,2$ и $1,6\%$. При концентрации же, в 10 раз большей, т. е. при $C_M = 0,01$ M , ошибка титрования снизится для стронция до нуля, а для бария до $0,2\%$.

Как известно, содержание бария и особенно стронция в природных образованиях обычно не велико, и, следовательно, их определение комплексометрическим методом, как правило, нецелесообразно. Однако в ходе анализа приходится считаться с тем, что как барий, так и стронций будет титроваться совместно с кальцием, завышая соответственно результаты его определения.

Комплексометрическое определение бария применяют при косвенном определении сульфатов. В этом случае сульфаты из раствора осаждают солью бария и затем оставшийся в растворе избыток бария оттитровывают комплексом. В последнее время появились описания косвенного комплексометрического определения углекислоты, которую поглощают щелочным раствором гидроокиси бария и затем оттитровывают избыток несвязанного бария комплексом [8, 10]. Невысокая точность комплексометрического определения бария делает, однако, эти методы пригодными лишь для выполнения ускоренных анализов.

Комплексометрическое определение кальция, а также стронция и бария проводят в сильнощелочной среде. В ходе анализа в растворах, содержащих щелочноземельные металлы, обычно накапливается много аммонийных солей, обладающих высоким буферирующим действием, которые тем самым затрудняют создание сильнощелочной среды с pH $12-14$. Это всегда необходимо иметь в виду. Для устранения влияния солей аммония часто прибегают к их разрушению выпариванием раствора с азотной кислотой или удалению их в виде газообразного аммиака нагреванием со щелочью.

Нами было показано [22], что во многих случаях можно избежать необходимости удаления аммонийных солей, если брать для определения кальция небольшие аликвотные части испытуемого раствора, сильно разбавлять их водой и вводить затем достаточный избыток щелочи. Для уменьшения накопления аммонийных солей в ходе анализа при выделении полуторных окислов очень хорошо зарекомендовало себя применение вместо аммиака уротропина, введенного в аналитическую практику немецкими [32] и чехословацкими авторами [34].

Первоначально в качестве металлиндикатора при определении щелочноземельных элементов в сильнощелочной среде почти исключительно применялся мурексид [21, 37]; в последнее время применяют ряд других индикаторов (см. табл. 9), среди которых, по нашему опыту, предпочтение следует отдать флуорексону [31]. Этот индикатор в сильнощелочной среде в отсутствие ионов кальция, стронция и бария окрашивает раствор в оранжево-розовый цвет. В присутствии же ионов щелочноземельных элементов раствор приобретает желтоватый цвет с интенсивной зеленой флуоресценцией. Таким образом, при прямом комплексометрическом определении кальция раствор в точке эквивалентности меняет свой цвет в оранжево-розовый при резком уменьшении флуоресценции. Титрование следует проводить при дневном свете.

Присутствие в растворе веществ, дающих со щелочноземельными элементами труднорастворимые соединения, например сульфатов, фосфатов, карбонатов и особенно фторидов, может сильно исказить резуль-

таты титрования. В частности, при работе в щелочных средах обычно приходится учитывать поглощение из атмосферы углекислоты. Небольшие количества углекислоты не мешают определению кальция, хотя и замедляют реакцию образования его комплексоната. Для того чтобы по возможности избежать вредного влияния углекислоты, титрование каждой пробы следует проводить немедленно после добавления в нее щелочи, а не прибавлять ее заранее.

Титр 0,05 М комплексона III по СаО равен 0,002804 г/мл, по SrO — 0,005182 г/мл, по BaO — 0,007668 г/мл.

Цинк

Ионы цинка образуют с комплексоном соединение средней прочности; его $K_n = 10^{-16,50}$. Связывание цинка в комплекс начинается при pH 1,5. При pH 4,75 выход комплексоната цинка достигает значения 0,999. В отсутствие аммонийных солей при pH > 5,2 ионы цинка начинают гидролизываться, что увеличивает условную константу нестойкости его комплекса. Особенно большое влияние на ионы цинка оказывает присутствие в растворе аммиака; в этом случае, как это было показано на стр. 46, условная константа нестойкости комплексоната цинка делается близкой по величине условной константе нестойкости комплексоната магния, вследствие чего растворы цинка могут быть применены для косвенных титрований растворов, содержащих магний и кальций, без опасения вытеснения их из комплексонатов.

Растворы цинка заданной концентрации легко готовятся путем растворения в кислоте точной навески металла. Эта его особенность, а также то, что ионы цинка реагируют почти со всеми металлдиоксидными индикаторами (кроме бериллона II ИРЕА), послужили причиной того, что растворы цинка очень широко применяются для установления титра раствора комплексона III и как титранты в большинстве случаев косвенного комплексометрического определения железа, титана, алюминия, марганца, магния, кальция и других элементов.

Среди многих металлдиоксидных индикаторов (см. табл. 9) для титрования избытка комплексона раствором цинковой соли, по нашему мнению, лучшими являются для слабых кислотных сред (pH 4,5—5,5) ксиленоловый оранжевый, а для слабощелочных (pH 8,5—10) — хромогенчерный ET-00, которые удобно применять в виде сухой (не изменяющейся во времени) смеси индикатора с KCl в отношении 1 : 100.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П., Ушакова Н. Н. Справочные таблицы по аналитической химии. М., Изд-во МГУ, 1960.
2. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
3. Башкирцева А. А. Сб. «Применение трилона Б в анализе цветных сплавов». Труды Уральск. политехнич. ин-та им. Кирова, № 130, 84 (1963).
4. Бродская В. М. Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 8. М., «Недра», 1965.
5. Владимирцев И. Ф. Сб. «Применение трилона Б в анализе цветных сплавов». Труды Уральск. политехнич. ин-та им. С. М. Кирова, № 130, 15 (1963).
6. Елинсон С. В., Победина Л. И. Зав. лаб., 29, 139 (1963).
7. Клыгин А. Е., Смирнова И. Д., Никольская Н. А. ЖНХ, 4, 2766 (1959).
8. Кобохото, Мосао, Лотодзуки Хейати, Кадзияма, Токуро и др. Бунсэки Кагаку (Japan Analyst), 11, 192 (1962).
9. Кольгоф И. М., Стенгер В. А. Объемный анализ. М., Госхимиздат, 1950.
10. Кутейников А. Ф., Петров Н. В., Чумаков В. Д. Зав. лаб., 31, 1311 (1965).
11. Остроумов Э. А. Применение органических оснований в аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
12. Полинг Л. Общая химия. М., «Мир», 1964.
13. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1955.
14. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Изд. 2., М., ИЛ, 1960.
15. Пришибил Р. Сб. «Комплексометрия». Теоретические основы и практическое применение». М., Госхимиздат, 1958, стр. 155.
16. Розотти Ф. Сб. «Современная химия координационных соединений». Под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса. М., ИЛ, 1963, стр. 13.
17. Савиновский Д. А., Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М. Изв. Всесоюз. теплотехнич. ин-та им. Ф. Э. Дзержинского. 21, 26 (1952).
18. Сочеванов В. Г. Зав. лаб., 29, 531 (1963).
19. Сочеванов В. Г., Сочеванова М. М. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюлл., № 3, 2(1957).
20. Сочеванов В. Г., Сочеванова М. М. Сб. научно-технич. информации Министерства геологии и охраны недр СССР, № 3, 98 (1959).
21. Сочеванова М. М. Сб. «Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья». М., Госгеолтехиздат, 1955, стр. 72; ЖАХ, 11, 219 (1956).
22. Сочеванова М. М. Сб. «Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья». М., Госгеолтехиздат, 1955, стр. 77.
23. Сочеванова М. М., Зарубицкая А. Н. Сб. «Методы лабораторных исследований». Бюлл. научно-техн. информации ВИМС. М., «Недра», 1965.
24. Сочеванова М. М., Сочеванов В. Г. Зав. лаб., 31, 1058 (1965).
25. Шварценабах Г. Сб. «Комплексометрия. Теоретические основы и практическое применение». М., Госхимиздат, 1958, стр. 5.
26. Шусторович Е. М. Природа химической связи. М., Изд-во АН СССР, 1963.
27. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
28. Cheng K. L. Talanta, 5, 254 (1960).
29. Freiser H., Fernando Q. Ionic equilibria in analytical chemistry. London, 1963.
30. Houda M., Körbl J., Vydra F. Chem. listy, 51, 2250 (1957).
31. Körbl J., Vydra F. Chem. listy, 51, 1457 (1957).
32. Lange J. Chemische Technik, 10, 420 (1958).
33. Martell A. E., Calvin M. Chemistry of the Metal Chelate Compounds. N. Y., Prentice-Hall, Inc., 1956.
34. Patrovský V., Huka M. Chem. listy, 50, 1108 (1956).
35. Ringbom A. Complexation in analytical chemistry. New York — London, Interscience publishers, 1963.
36. Sajo I. Acta Chim. Acad. Hung., 6, 251 (1955).
37. Schwarzenbach G., Biedermann W. Helv. chim. acta, 29, 811 (1946).
38. Schwarzenbach G., Heller J. Helv. chim. acta, 34, 576 (1951); Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. G. Stability Constants, Chem. Soc. (London), Spec. Publ., 6(1957). 7 (1958).
39. Stidwick N. V. J. Chem. Soc., 1941, 433; цит. по [33].
40. Wänninen E. Acta Academiae Aboensis Mathematica of physica, 21, 17 (1960)

Глава V

АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

ВВЕДЕНИЕ

Валовой (или силикатный) анализ представляет собой метод количественного химического определения элементов или их окислов в горных породах и минералах. При валовом анализе не ставится задача определения минералогических форм, изучение которых является предметом так называемого фазового или рационального анализа.

В табл. 10 приведен средний состав силикатных пород, вычисленный из данных многочисленных анализов с учетом распространенности этих пород в земной коре [2].

Таблица 10

Средний состав силикатных пород

| Окисел | Содержание, % | Окисел | Содержание, % | Окисел | Содержание, % |
|-------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| SiO ₂ | 59,83 | MnO | 0,10 | CO ₂ | 0,49 |
| TiO ₂ | 0,79 | NiO | 0,026 | P ₂ O ₅ | 0,29 |
| ZrO ₂ | 0,023 | MgO | 3,74 | Cl | 0,063 |
| Al ₂ O ₃ | 15,02 | CaO | 4,78 | F | 0,10 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,048 | BaO | 0,10 | S | 0,10 |
| (Ce, Y) ₂ O ₃ | 0,02 | SrO | 0,043 | H ₂ O ⁺ | 1,42 |
| V ₂ O ₅ | 0,026 | Na ₂ O | 3,37 | H ₂ O ⁻ | 0,48 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,62 | K ₂ O | 3,05 | | |
| FeO | 3,43 | Li ₂ O | 0,011 | | |

Естественно, что состав отдельных видов пород может значительно отличаться от среднего. Особенно большие колебания (в абсолютных процентах) наблюдаются для кремнекислоты, содержание которой, например, в изверженных породах достигает: ультракислых — 78%, кислых — 65—78%, средних — 55—65%, основных — 38—55% и ультраосновных — 38—40%.

При выполнении полного анализа силикатных пород обычно определяют около 25 компонентов, из которых 12—16 наиболее распространенных (главная группа) составляют сумму, близкую 99,5%.

В эту группу входят окислы: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_5O_{10} , H_2O^+ , H_2O^- , а также CO_2 и C , а иногда еще и F . Остальные компоненты могут быть определены также методом количественного спектрального анализа [39, 87]. Для ориентировочной характеристики состава горных пород применяется метод полуколичественного спектрального анализа [38].

По «классической схеме» силикатного анализа первые шесть из перечисленных выше окислов главной группы, за исключением FeO и MnO , определяются из одной навески. При анализе других компонентов главной группы применяют приемы как группового разделения, так и селективного выделения соединений отдельных элементов [16].

Определение отдельных компонентов породы проводится весовыми, объемными, колориметрическими, пламенно-фотометрическими и другими аналитическими методами [87]. Применение весовых определений требует особой тщательности при выделении осадков, их промывании, доведении до постоянного веса и т. д., что делает анализ главной группы очень трудоемким и длительным.

Для упрощения и повышения производительности силикатного анализа были предложены ускоренные методы [10, 11, 21], в которых большинство весовых определений заменено на объемные, а длительное выделение кремнекислоты многократным упариванием с HCl заменено ее коагуляцией при помощи желатина. Большое ускорение анализа достигается при определении щелочных элементов (Na_2O и K_2O) методом фотометрии пламени [34]. Количественный анализ ускоряется и упрощается также при использовании комплексометрии [13, 36, 61], которая при рациональном выборе условий позволяет в ряде случаев непосредственно определять одни элементы в присутствии других.

Методы комплексометрии применяются в анализе силикатов [45, 47, 83]. Ниже приводится схема анализа силикатов (главной группы), которая достаточно проста и позволяет получить удовлетворительные результаты при выполнении массовых определений.

В некоторых схемах ускоренного анализа исключается либо выделение кремнекислоты [86], либо осаждение гидроокисей элементов группы полуторных окислов¹ (при введении в раствор маскирующих веществ) [3, 27, 36, 58, 89]. Мы сочли целесообразным сохранить в описываемом ниже методе эти операции. Кремнекислота должна быть определена во всех случаях, и если она не будет выделена по ходу анализа, то ее придется определять из отдельной навески. Отделение полуторных окислов в виде гидроокисей обеспечивает более точное комплексометрическое определение алюминия, а также упрощает определение кальция и магния. Эта операция позволяет из той же навески определять и общее содержание марганца.

Для определения кремнекислоты принят весовой желатиновый метод [11]. Однако при выделении кремнекислоты в присутствии желатина, как и другими методами, небольшие ее количества (0,1—0,3%) остаются в растворе [19]. Эта остаточная кремнекислота в ходе анализа, как показано в табл. 11, частично соосаждается с осадком полуторных окислов и частично проходит в фильтрат, содержащий кальций, магний и т. д.

Остаточную кремнекислоту удобно определять колориметрическим методом по синей окраске кремнемолибденового комплекса, восстановленного аскорбиновой кислотой [26, 32]. Этим методом удастся определить лишь ту кремнекислоту, которая находится в форме истинного раст-

¹ «Полуторные окислы» (обычно обозначаемые R_2O_3) — понятие собирательное и неточное, так как под ним понимают не только сумму окислов трехвалентных элементов (железа, алюминия, хрома и др.), но также и окислы титана, циркония, тория, урана, фосфора, ванадия и др. Эти элементы выпадают в осадок при подщелачивании кислого раствора аммиаком до $\text{pH} \leq 7$ в виде гидроокисей и соответствующих фосфатов.

вора. Коллоидные формы кремнекислоты полностью в кремнемолибденовый комплекс не переходят, а потому ускользают от определения.

Специальными опытами было установлено, что если желатин не содержит кальция, то он не мешает дальнейшему комплексометрическому анализу.

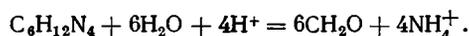
Для выделения гидроокисей применяют метод гидролитического их осаждения уротропином [47, 78, 83]¹.

Таблица 11

Результаты определения остаточной кремнекислоты при анализе силикатных пород

| Общее содержание кремнекислоты, % | Содержание остаточной кремнекислоты, % | | Общее содержание кремнекислоты, % | Содержание остаточной кремнекислоты, % | |
|-----------------------------------|--|---|-----------------------------------|--|---|
| | в осадке полуторных окислов | в фильтрате от осадков полуторных окислов | | в осадке полуторных окислов | в фильтрате от осадков полуторных окислов |
| 77,16 | 0,05 | 0,20 | 49,71 | 0,12 | 0,05 |
| 75,37 | 0,10 | 0,20 | 48,34 | 0,10 | 0,10 |
| 68,81 | 0,08 | 0,12 | 44,03 | 0,10 | 0,08 |
| 66,96 | 0,13 | 0,17 | | | |

Уротропин, или гексаметилентетрамин ($C_6H_{12}N_4$), в водных растворах при $pH < 5,5$ взаимодействует с ионами H^+ с образованием формальдегида и ионов аммония:



Взаимодействие уротропина с кислотой на холоду протекает замедленно, при нагревании реакция ускоряется.

При нагревании кислого раствора, содержащего уротропин, его pH возрастает до значения 5,5—6. При $pH > 6$ реакция не идет. Если в растворе присутствуют ионы, способные при $pH < 6$ гидролизываться, то в присутствии уротропина они выпадают в форме гидроокисей. К таким элементам в первую очередь относятся ионы циркония, титана, железа (III) и алюминия. Если в растворе присутствуют также ионы фосфорной кислоты, то они осаждаются в форме фосфатов циркония, титана, железа или алюминия.

Способность уротропина устанавливать pH раствора на определенном уровне очень удобна, так как позволяет выделять гидроокиси металлов в условиях «гомогенного» осаждения, при котором, как известно, осадки обладают наименьшей сорбционной способностью и получаются наиболее чистыми.

Автоматическая регулировка pH в пределах 5,5—6 предохраняет осадки полуторных окислов от загрязнения их гидролизующимися при более высоком значении pH соединениями марганца, магния и кальция, как это, например, видно из табл. 4 (стр. 28).

Состав осадочных и изверженных силикатных горных пород сложен, и потому было интересно экспериментально проследить, как распределяются различные элементы между осадком и раствором в процессе осаждения гидроокисей уротропином при анализе пород, содержащих кроме обычных компонентов также ванадий, хром, молибден, свинец, медь и цинк.

Как следует из табл. 12, уже однократное осаждение гидроокисей уротропином обеспечивает при анализе силикатных пород вполне удовлетворительное отделение кальция, магния и марганца от элементов

¹ В последние годы уротропин стали широко применять при анализе продуктов металлургической промышленности (см., например: В. Д. Конкин и В. И. Жихарева. Комплексометрический анализ. Киев, «Техніка», 1962, 1964.

группы полуторных окислов. Лишь медь, цинк и частично свинец проявляют тенденцию к распределению между осадком гидроокисей и уротропиновым раствором [47], однако, ввиду того что в обычных силикатах эти элементы присутствуют лишь в малых количествах [18], этим, как правило, можно пренебречь.

Осаждение полуторных окислов уротропином имеет по сравнению с двукратным осаждением их аммиаком по классической схеме то преимущество, что в фильтрате, содержащем щелочноземельные элементы

Таблица 12

Распределение элементов при двукратном уротропиновом осаждении полуторных окислов (данные спектрального анализа)

| Элемент | Содержание элемента | | | | |
|--------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | в 200 мл исходного раствора, мг | в осадках | | в фильтратах | |
| | | после 1-го осаждения | после 2-го осаждения | после 1-го осаждения | после 2-го осаждения |
| Железо (III) | 200 | Очень много | Очень много | Следы | Следы |
| Алюминий | 100 | » | » | » | » |
| Кальций | 50 | Нет | Нет | Очень много | » |
| Магний | 50 | Мало | Следы | Много | » |
| Марганец | 10 | » | » | » | » |
| Титан | 10 | Много | Много | Нет | Нет |
| Ванадий | 10 | Очень много | Очень много | » | » |
| Молибден | 10 | Много | Много | » | » |
| Хром (III) | 10 | Очень много | Очень много | Следы | Следы |
| Свинец | 10 | Много | Много | Мало | » |
| Медь | 10 | » | » | Есть | Есть |
| Цинк | 10 | » | » | » | » |

и марганец, накапливается вдвое меньшее количество аммонийных солей (23 вместо 41 г). Высокие содержания аммонийных солей своим буферным действием мешают дальнейшему комплексометрическому определению кальция и магния.

Общая схема анализа сводится к разложению образца сплавлением с содой, выделению и весовому определению кремнекислоты и разделению всех остальных элементов на две группы: 1) осадок гидроокисей, в котором после его растворения в соляной кислоте комплексометрически или колориметрически определяют железо (общее)¹, алюминий, титан, фосфор и остаточную кремнекислоту, и 2) уротропинсодержащий фильтрат, в котором комплексометрически определяют кальций и магний и колориметрически — марганец и остаточную кремнекислоту.

В зависимости от ожидаемого содержания железа (о чем легко судить по цвету осадка гидроокисей) его следует определять колориметрически с сульфосалициловой кислотой при содержании менее 2%, или при большем содержании — комплексометрически с использованием в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты [5, 6, 66]. Несмотря на то что сульфосалициловая кислота применяется при относительно высокой концентрации, что противоречит требованиям теории [70], и способна вступать в реакцию комплексообразования с алюминием, титаном, и другими элементами, ее использование оправдывает себя на практике, если строго соблюдать условия титрования. Во избежание влияния титана и алюминия титрование железа необходимо проводить при рН 1,0—1,5. Пробы подготавливать к титрованию следует без применения

¹ Закисное железо определяют, как обычно, из отдельной навески.

универсальной индикаторной бумаги, не обеспечивающей в данном интервале рН необходимой чувствительности. В указанных условиях результат титрования железа может быть завышен лишь в присутствии ванадия (III), ванадия (IV), циркония, тория и урана (IV), способных образовывать с комплексом соединения почти такой же прочности [1, 29, 36, 42, 64], а потому и титрующихся одновременно с железом. Если ванадий и уран присутствуют в высшей степени окисления, то они титрованию железа мешать не должны.

Умеренные количества титана или фосфора определению железа не мешают, однако при совместном их присутствии результаты титрования железа получаются заниженными примерно на 5—10 отн.%. В этом случае общее содержание железа может быть найдено косвенным комплексометрическим методом по принципу, предложенному Шайо [81, 86]. Определяют расход комплексона на титрование суммы железа, алюминия и титана и затем — сумму алюминия и титана после их вытеснения из комплексоната фторидом. Этот прием, проверенный нами при титровании суммы алюминия и титана с металл-индикатором ксиленоловым оранжевым дает удовлетворительные результаты, хотя этим методом для алюминия получаются несколько заниженные результаты, так что для их исправления приходится вводить эмпирический множитель 1,05 [8].

Как указывалось выше, определять алюминий можно лишь косвенными методами. В слабнокислый раствор алюминия вводят определенный избыток комплексона, раствор нейтрализуют до необходимого значения рН и затем в присутствии того или иного индикатора оттитровывают избыток комплексона титрованным раствором соли какого-либо металла [88], лучше всего цинка.

Замечательной особенностью косвенного определения алюминия является возможность проводить титрование в растворах, в которых ранее было определено железо. При определении алюминия в присутствии железа и титана наиболее чувствительным металл-индикатором является предложенный чешскими учеными [73] ксиленоловый оранжевый, применяемый в виде водного раствора или сухой 1%-ной смеси с хлористым калием. Переход цвета индикатора в точке эквивалентности при рН 4,5—5,0 от желтого к красному отчетливо виден, что позволяет проводить титрование в сильно разбавленных растворах. Титрование возможно и в присутствии значительных количеств комплексоната железа, которое само окрашивает раствор в желтый цвет. Применение этого индикатора позволяет, кроме того, вводить в раствор в качестве вспомогательного индикатора метиловый оранжевый, облегчающий предварительную нейтрализацию раствора.

По отношению к комплексону ионы титана (IV) ведут себя аналогично алюминию, и при косвенном титровании расход комплексона отвечает сумме титана и алюминия.

После титрования осадка гидроокисей титан легко определяется колориметрически с перекисью водорода после переведения аликвотной части солянокислого раствора в сернистый. Содержание алюминия рассчитывают после определения титана и железа.

Титан по сравнению с железом и алюминием является элементом, наиболее легко подвергающимся гидролизу, в результате чего он может выпасть в осадок или образовать коллоидный раствор. Если в породе содержится свыше 0,5% TiO_2 , то при неосторожной предварительной нейтрализации кислого раствора перед титрованием железа часть титана может гидролизироваться и затем не раствориться при создании в растворе значения рН 1,0—1,5, необходимого для титрования железа. В этом случае при дальнейшем титровании суммы алюминия и титана часть титана окажется потерянной. Во избежание подобных ошибок следует колориметрическое определение титана проводить до начала комплек-

сометрических титрований. В тех пробах, в которых окажется повышенное содержание титана, комплексометрическое определение железа лучше проводить из одной аликвотной части, а из другой после введения в нее избытка комплексона определить сумму железа, алюминия и титана.

Кроме указанных трех элементов, в отдельной аликвотной части солянокислого раствора можно колориметрически определить фосфор по желтой окраске фосфорномолибденованадиевого комплекса после перевода раствора в азотнокислый. (Этот прием определения фосфора введен в практику химической лабораторией ВСЕГЕИ.)

Присутствие в аликвотной части пробы до 5 мг (5% по отношению к навеске) окислов фосфора и молибдена не мешает определению суммы алюминия и титана. Большие же количества фосфора мешают титрованию.

Соединения ванадия (V) завышают результат определения алюминия, так как ванадий в этих условиях восстанавливается до ванадия (IV). Если же определять алюминий по количеству комплексона, вытесненного фторидом, то результаты получаются более удовлетворительные в связи с тем, что комплексонат ванадия (IV) фторидом не разрушается. В присутствии значительных количеств ванадия в растворе (>2 мг на пробу) результаты определения железа несколько завышаются и конец титрования при определении алюминия становится нечетким. Ионы меди, цинка и свинца не мешают определению точки эквивалентности, но завышают результаты анализов.

В уротропинсодержащих фильтрах после осаждения полуторных окислов комплексометрически определяют в одной аликвотной части раствора кальций, в другой — сумму кальция, магния и марганца, а в третьей и четвертой аликвотных частях колориметрически — марганец и остаточную кремнекислоту. Кальций титруется в сильнощелочной среде в присутствии мурексида (pH ~ 12) или лучше флуорексона (pH ~ 13) [69, 77]. Флуорексон, вводимый в виде сухой смеси с KCl, в присутствии кальция окрашивает испытываемый щелочной раствор в желтый цвет с интенсивной зеленой флуоресценцией, которая при титровании в точке эквивалентности почти полностью гасится: раствор приобретает оранжево-розовый цвет.

Особенно четкий конец титрования наблюдается в присутствии солей калия. В присутствии же солей натрия сохраняется остаточная флуоресценция. Поэтому для создания сильнощелочной среды следует пользоваться раствором едкого кали, а не едкого натра. В присутствии аммонийных солей и избытка уротропина довольно трудно определить, какое количество щелочи требуется добавить в титруемую пробу, чтобы создать нужное значение pH. Для этого очень удобным оказался индикатор маляхитовый зеленый [54], который в присутствии аммонийных солей обесцвечивается при pH ~ 10. При помощи этого индикатора легче удастся определить расход щелочи, необходимый для превращения всех ионов аммония в мало диссоциированную гидроокись аммония [48], и затем добавить такое избыточное количество щелочи, чтобы получить ее 0,1—0,2 M раствор (pH ~ 13).

Определение суммы кальция, магния и марганца следует вести с металл-индикаторами хромогенчерным ET-00 или бериллоном II ИРЕА [51]. В первом случае титрование ведут при pH 9, который получают добавлением соответствующего буферного раствора. Для предупреждения окисления марганца (II) в раствор перед прибавлением буфера вводят немного аскорбиновой кислоты или солянокислого гидросиламина. Если ожидают присутствия следов тяжелых металлов, в пробу для их маскировки вводят раствор сернистого натрия, или димеркаптопропанола [36], или унитиола [31].

С бериллоном II ИРЕА титрование ведут при pH 10,5—11. Этот ин-

дикатор [50] удобен тем, что не чувствителен к присутствию следов многих тяжелых металлов и может применяться при высоких концентрациях нейтральных солей. В этом случае, так же как и при титровании кальция, удобно применение малахитового зеленого в качестве вспомогательного индикатора, позволяющего найти необходимую щелочность перед прибавлением буферного раствора, обеспечивающего нужное значение рН 10,5—11. Для предупреждения окисления марганца (II) в пробу

Таблица 13

Результаты определения Fe_2O_3 (общего) и Al_2O_3 классическими и комплексометрическими методами

| Порода | Fe_2O_3 (общее), % | | | | | Расхождение результатов, абс. % | Al_2O_3 , % | | | | | Расхождение результатов, абс. % | |
|-------------------------------------|--|----------------------------|-------|-------|---------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------|-------|---------|---------------------------------|--|
| | объемный перманганатометрический метод | комплексометрический метод | | | | | весовой метод (по разности) | комплексометрический метод | | | | | |
| | | I | II | III | среднее | | | I | II | III | среднее | | |
| Гранит | | | | | | | | | | | | | |
| розовато-серый | 3,68 | 3,65 | 3,75 | 3,64 | 3,68 | 0,00 | 15,93 | 15,95 | 16,09 | 16,09 | 16,04 | +0,11 | |
| порфиридный I | 3,94 | 3,93 | 3,95 | 3,85 | 3,91 | -0,03 | 16,79 | 16,66 | 16,66 | 16,87 | 16,73 | -0,06 | |
| порфиридный II | 3,62 | 3,57 | 3,55 | 3,59 | 3,57 | -0,05 | 14,59 | 14,51 | 14,58 | 14,70 | 14,60 | +0,01 | |
| биотито-рогово-обманковый . . | 4,73 | 4,71 | 4,76 | 4,71 | 4,73 | 0,00 | 16,22 | 16,05 | 15,99 | 16,15 | 16,06 | -0,16 | |
| крупнокристаллический . . . | 1,93 | 1,83 | 1,93 | 1,84 | 1,87 | -0,06 | 14,57 | 14,49 | 14,49 | 14,61 | 14,53 | -0,04 | |
| розовый | 1,29 | 1,30 | 1,28 | 1,24 | 1,27 | -0,02 | 13,16 | 13,14 | 13,27 | 13,25 | 13,22 | +0,06 | |
| Ортофир | 11,36 | 11,36 | 11,38 | 11,38 | 11,37 | +0,01 | 15,85 | 15,60 | 15,81 | 15,68 | 15,70 | -0,15 | |
| Эффузив массивный красноцветный . . | 7,15 | 7,14 | 7,14 | 7,06 | 7,11 | -0,04 | 9,35 | 9,38 | 9,45 | 9,38 | 9,40 | +0,05 | |
| Амфиболит . . . | 9,71 | 9,73 | 9,69 | 9,71 | 9,71 | 0,00 | 16,76 | 16,82 | 16,68 | 16,67 | 16,72 | -0,04 | |
| Диорит | 5,36 | 5,35 | 5,27 | 5,35 | 5,32 | -0,04 | 21,28 | 21,35 | 21,38 | 21,38 | 21,37 | +0,09 | |

также вводят немного аскорбиновой кислоты или солянокислого гидроксилamina. В тех случаях, когда в титруемом растворе магния оказывается меньше 1 мг, следует вводить определенный объем стандартного раствора магния для получения четкого перехода цвета от синего к аметистовому (при малом количестве магния начальный цвет индикатора не синий, а лиловатый) или применять в качестве индикатора хромогенчерный ЕТ-00.

Определение марганца производят в отдельной аликвотной части колориметрическим методом с формальдоксимом [83].

Метод основан на образовании в щелочной среде комплексного соединения трехвалентного марганца с формальдоксимом, окрашивающего раствор в винно-красный цвет [33]. При этом в щелочной среде ионы $Mn(II)$ окисляются кислородом воздуха до $Mn(III)$.

Для достижения необходимой точности комплексометрические титрования аликвотных частей следует производить из бюреток емкостью 5—10 мл с делениями 0,02 мл. Рекомендуется также проверить и откалибровать пипетки, бюретки и мерные колбы, которыми будут пользоваться при анализе.

Описываемый ниже ход анализа силикатов широко апробирован. Применимость этого метода к анализу изверженных пород иллюстрируется данными, приведенными в табл. 13—15.

Точность комплексометрических определений железа, кальция и магния соответствует обычным определениям, в то время как точность

Результаты определения суммы полуторных окислов R_2O_3
весовым и комплексометрическим методами
(в процентах)

| Порода | Весовой метод | Комплексометрический метод | | | | | | Расхождение результатов, абс. % |
|---|---------------|-------------------------------|-------|-------|---------|--------------------|--|---------------------------------|
| | | сумма $Fe_2O_3+Al_2O_3+TiO_2$ | | | | остаточная SiO_2 | среднее содержание R_2O_3+ остаточная SiO_2 | |
| | | I | II | III | среднее | | | |
| Гранит | | | | | | | | |
| розовато-серый | 20,70 | 20,56 | 20,83 | 20,69 | 20,69 | 0,13 | 20,82 | +0,12 |
| порфириовидный I | 21,65 | 21,44 | 21,26 | 21,52 | 21,41 | 0,10 | 21,51 | -0,14 |
| порфириовидный II | 18,95 | 18,78 | 18,77 | 18,92 | 18,82 | 0,08 | 18,90 | -0,05 |
| биотито-роговообманковый | 22,00 | 21,65 | 21,64 | 21,74 | 21,68 | 0,15 | 21,83 | -0,17 |
| крупнокристаллический розовый | 17,00 | 16,74 | 16,84 | 16,85 | 16,81 | 0,10 | 16,91 | -0,09 |
| розовый | 14,85 | 14,73 | 14,91 | 14,79 | 14,81 | 0,10 | 14,91 | +0,06 |
| Ортофир | 29,15 | 28,73 | 28,96 | 28,96 | 28,88 | 0,12 | 29,00 | -0,15 |
| Эффузив массивный красноцветный | 17,80 | 17,67 | 17,81 | 17,71 | 17,73 | 0,10 | 17,83 | +0,03 |
| Амфиболит | 28,50 | 28,28 | 28,10 | 28,18 | 28,19 | 0,25 | 28,44 | -0,06 |
| Диорит | 27,85 | 27,75 | 27,70 | 27,70 | 27,72 | 0,18 | 27,90 | +0,05 |

Таблица 15

Результаты определения CaO и MgO весовым и комплексометрическим методами

| Порода | CaO , % | | | | | Расхождение результатов, абс. % | MgO , % | | | | | Расхождение результатов, абс. % |
|---|---------------|----------------------------|-------|-------|---------|---------------------------------|---------------|----------------------------|--------------|-------------|---------|---------------------------------|
| | весовой метод | комплексометрический метод | | | | | весовой метод | комплексометрический метод | | | | |
| | | I | II | III | среднее | | | I (с ЕТ-00) | II (с ЕТ-00) | III (с Б-П) | среднее | |
| Гранит | | | | | | | | | | | | |
| розовато-серый | 3,08 | 3,02 | 3,18 | 3,10 | 3,10 | +0,02 | 0,99 | 1,00 | 1,06 | 1,06 | 1,04 | +0,05 |
| порфириовидный I | 3,64 | 3,67 | 3,78 | 3,70 | 3,72 | +0,08 | 1,28 | 1,26 | 1,27 | 1,29 | 1,27 | -0,01 |
| порфириовидный II | 2,20 | 2,17 | 2,24 | 2,31 | 2,24 | +0,04 | 1,15 | 1,19 | 1,12 | 1,14 | 1,15 | 0,00 |
| биотито-роговообманковый | 2,92 | 2,91 | 2,95 | 2,95 | 2,94 | +0,02 | 1,28 | 1,30 | 1,27 | 1,27 | 1,28 | 0,00 |
| крупнокристаллический | 1,18 | 0,83 | 1,00 | 0,99 | 0,94 | -0,24 | 0,57 | 0,59 | 0,54 | 0,54 | 0,56 | -0,01 |
| розовый | 0,40 | 0,40 | 0,44 | 0,42 | 0,42 | +0,02 | 0,16 | 0,18 | 0,15 | 0,17 | 0,17 | +0,01 |
| Ортофир | 7,24 | 7,24 | 7,37 | 7,30 | 7,30 | +0,06 | 6,66 | 6,46 | 6,57 | 6,57 | 6,53 | -0,13 |
| Эффузив массивный красноцветный | 14,40 | 14,30 | 14,46 | 14,40 | 14,39 | -0,01 | 2,92 | 3,04 | 3,02 | 2,87 | 2,98 | +0,06 |
| Амфиболит | 7,92 | 7,78 | 7,86 | 7,79 | 7,81 | -0,11 | 3,82 | 3,88 | 3,95 | 3,87 | 3,90 | +0,08 |
| Диорит | 8,18 | 8,20 | 8,34 | 8,38 | 8,30 | +0,12 | 2,75 | 2,71 | 2,69 | 2,63 | 2,68 | -0,07 |

определения алюминия выше, так как результаты не содержат ошибок, получающихся при вычислении его содержания по разности.

По сравнению с обычным силикатным анализом, ускоренный метод с применением комплексометрии сокращает время определения элементов главной группы (в 12 образцах) не менее чем в 2—3 раза.

Сплавление пробы с безводной Na_2CO_3

Пробу сплавляют с 6—8-кратным количеством химически чистого безводного Na_2CO_3 (реактив № 100, см. гл. XII)¹. Для этого в поставленный на квадратик кальки (или глянцевой бумаги) платиновый тигель, на дно которого насыпано приблизительно 0,5 г безводной Na_2CO_3 , помещают точную навеску тонко растертой пробы 0,5000 г² (взвешенную предварительно в бюксе или на часовом стекле) и осторожно, чтобы не распылить навеску, добавляют 2,5 г безводной Na_2CO_3 . Содержимое тигля тщательно перемешивают маленьким платиновым (или стеклянным) шпателем; шпатель «обмывают» 2—3 раза небольшим количеством соды, помещенным на кусочек кальки, ссыпая ее затем в тигель, так, чтобы создать сверху тонкий слой Na_2CO_3 . Подготовленную таким образом в тигле пробу накрывают крышкой, тигель ставят в треугольник и осторожно нагревают пламенем паяльной горелки сперва одну сторону тигля, затем другую, постепенно перемещая пламя к середине тигля, а затем нагревая всю нижнюю половину тигля и повышая температуру пламени до такой, при которой смесь будет спокойно плавиться, и продолжают сплавление еще 30—40 мин.

К концу сплавления расплавленная масса в тигле становится однородной (в ней не должно быть видно темных неразложившихся частиц) и приобретает характерную «муаровость». По окончании сплавления тигель снимают с горелки, ставят на каменную плитку и дают ему охладиться.

Разложение сплава

Сплав выщелачивают из тигля, обрабатывая его несколько раз горячей дистиллированной водой (реактив № 24). Для этого наливают в тигель горячую дистиллированную воду до половины и вращательным движением стеклянной палочки с пестиком на конце помогают отделению сплава от стенок и дна платинового тигля (мять тигель не разрешается). Выщелачивание ведут в стакан емк. 350 мл. После перенесения сплава в стакан стенки тигля обмывают соляной кислотой (1 : 1), накрывают тигель крышкой и, прокипятив его с кислотой на плитке, присоединяют содержимое к основному раствору в стакане. Для полного растворения сплава прикрывают стакан часовым стеклом и осторожно вливают небольшими порциями 20 мл соляной кислоты (уд. вес. 1,19). Ставят стакан на негорячую плитку и нагревают до полного растворения сплава, разминая отдельные его комочки стеклянной палочкой. Затем снимают стекло, предварительно обмыв его, а также стенки стакана дистиллированной водой. Обычно объем раствора после растворения сплава не превышает половины стакана.

Следует обратить внимание на то, чтобы при выщелачивании и растворении сплава не было потерь из-за разбрызгивания. Если сплав окрашен в зеленоватый цвет и при его растворении в соляной кислоте появляется розовое окрашивание раствора, то это указывает на повышенное содержание марганца в пробе.

Выделение и определение кремнекислоты (SiO_2)

Для выделения кремнекислоты из солянокислого раствора, полученного после растворения сплава, ставят стакан на закрытую плитку или водяную баню, упаривают содержимое его до влажных солей, стакан

¹ Описание всех упоминающихся ниже реактивов см. в гл. XII.

² Точная навеска значительно упрощает расчеты.

снимают, охлаждают, приливают 30 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) и оставляют на ночь.

На следующий день стакан с пробой погружают в водяную баню, которую нагревают до 60—70°С, и выделяют кремнекислоту желатином. Для этого в пробу добавляют 10 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина (реактив № 56) и содержимое стакана тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 мин. Стакан прикрывают стеклом, оставляют стоять в бане еще 10—15 мин., затем его вынимают и дают полностью остыть. Осадок кремневой кислоты отфильтровывают через фильтр с белой лентой диаметром 9—11 см (собирая фильтрат и промывные воды в стакан емк. 350 мл) и промывают 10—12 раз горячей разбавленной соляной кислотой (3:100); во избежание частичного растворения кремневой кислоты промывать осадок водой не следует. Фильтр с осадком кремнекислоты помещают в предварительно прокаленный и взвешенный платиновый тигель, накрывают его крышкой и ставят в холодный муфель. Муфель включают, при этом по мере разогревания муфеля происходит озоление фильтра. Прокаливание при 800—900°С продолжают еще 2—3 часа. Затем тигель переносят на паяльную горелку, прокаливают 20—25 мин. и, охладив в эксикаторе в течение 20—30 мин., взвешивают, повторяя эту операцию до получения постоянного веса с точностью до 0,0002—0,0004 г.

Затем, смочив осадок SiO₂ в тигле 6—8 каплями серной кислоты (1:1), добавляют 10—15 мл фтористоводородной кислоты и отгоняют SiO₂ в виде SiF₄. Для этого ставят тигель на негорячую закрытую плитку, сперва накрыв его крышкой, а когда содержимое тигля растворится и станет прозрачным, крышку снимают и упаривают пробу до удаления фтористоводородной кислоты. После этого тигель переставляют на более горячую плитку и выпаривают до прекращения выделения паров SO₃. Затем тигель прокаливают и взвешивают до получения постоянного веса.

По разности между весом тигля с осадком SiO₂ и весом тигля после отгонки SiO₂ с фтористоводородной кислотой находят вес P₁ выделенной кремнекислоты. К этому количеству SiO₂ прибавляют количества P₂ и P₃ остаточной кремнекислоты, которые определяют колориметрически в солянокислом растворе смешанных окислов (P₂) и в уротропиновом фильтрате (P₃) (см. стр. 79 и 85).

Общее содержание SiO₂ рассчитывают по формуле

$$\% \text{ SiO}_2 = \frac{(P_1 + P_2 + P_3) \cdot 100}{n},$$

где n — навеска, г.

Небольшой остаток в тигле после отгонки SiO₂ с фтористоводородной кислотой представляет собой адсорбированные кремнекислотой полуторные окислы, в основном TiO₂¹. Этот остаток в тигле сплавляют с 0,5—1 г Na₂CO₃, выщелачивают дистиллированной водой, ополаскивают тигель соляной кислотой (1:1) и присоединяют все к основному фильтрату после отделения кремнекислоты.

Отделение железа, алюминия, титана и фосфора от кальция, магния и марганца гидролизом при помощи уротропина

В фильтрате после отделения кремнекислоты гидролитически осаждают гидроокиси уротропином. Для этого, если нужно, фильтрат упаривают до объема ~ 150 мл и окисляют двухвалентное железо несколько-

¹ При анализе проб сложного состава остаток может содержать, кроме того, соединения P, Zn, Nb, Ta, Sn, W, Ba и др.

ми каплями 30%-ной перекиси водорода, избыток которой затем разлагают кипячением. Остывший раствор нейтрализуют аммиаком (реактив № 1) по индикаторной бумажке «конго» до начала ее побурения (рН ~ 2,5) и затем для осаждения гидроокисей прибавляют 15 мл 25%-ного раствора уротропина (реактив № 119). Раствор нагревают примерно до 90°С (кипячения следует избегать!!) и для полной коагуляции осадка гидроокисей ставят на водяную баню на 15—20 мин.

Осадок гидроокисей железа, алюминия, титана и их фосфатов отфильтровывают через фильтр с красной лентой диаметром 11—12,5 см, промывают 10—12 раз теплым 0,5%-ным раствором уротропина (реактив № 120), после чего осадок гидроокисей смывают с фильтра дистиллированной водой в стакан, в котором велось осаждение, а следы гидроокисей, оставшиеся на фильтре, растворяют, промывая его 6—8 раз горячим разбавленным раствором соляной кислоты (1:6). Затем в этот же стакан добавляют 10—15 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), нагревают до растворения осадка, количественно переносят раствор в мерную колбу емк. 250 мл, охлаждают, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Этот солянокислый раствор служит для комплексометрического определения железа и алюминия и колориметрического определения титана, остаточной кремневой кислоты и фосфора.

Полученный после отделения гидроокисей уротропинсодержащий фильтрат, если нужно, упаривают, количественно переносят в мерную колбу емк. 250 мл, добавляют дистиллированной воды до метки и перемешивают. Этот раствор служит для комплексометрического определения кальция и магния и колориметрического определения марганца и остаточной кремнекислоты.

Анализ солянокислого раствора

Колориметрическое определение остаточной кремнекислоты (SiO₂)

От солянокислого раствора, полученного растворением осадка гидроокисей, отбирают пипеткой аликвотную часть 10,0 мл, переносят в мерную колбу емк. 100 мл, разбавляют водой до 40—50 мл, нейтрализуют аммиаком до рН ~ 4 по универсальной индикаторной бумажке, после чего добавляют 5 мл «молибденового раствора» (реактив № 107) и оставляют стоять 10 мин.; затем добавляют 5 мл «восстановительной смеси» (реактив № 106), доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки, перемешивают и через 15 мин. визуальным колориметрируют выявившуюся синюю окраску, сравнивая ее с окраской приготовленной одновременно серии из восьми эталонных растворов, содержащих в 100 мл соответственно 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005; 0,00006; 0,00008; 0,00010 г SiO₂.

Для приготовления шкалы эталонных растворов в восемь мерных колб емк. 100 мл вводят при помощи градуированной пипетки на 1 мл: 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,80 и 1,00 мл стандартного раствора кремнекислоты с содержанием 0,1 мг SiO₂ в 1 мл (реактив № 112). Растворы в колбах разбавляют водой до 50 мл, добавляют «молибденового раствора» и «восстановительной смеси» точно так, как было указано при приготовлении испытываемого раствора.

Содержание остаточной кремнекислоты P_2 (в граммах) во всем объеме солянокислого раствора рассчитывают по формуле

$$P_2 = \frac{a \cdot b}{v},$$

где a — содержание SiO₂ в эталонном растворе, который ближе всего соответствует окраске испытываемого раствора, г; b — общий объем солянокислого раствора, мл; v — объем аликвотной части солянокислого раствора, мл.

Колориметрическое определение титана (TiO₂)

Для определения титана от солянокислого раствора, полученного растворением осадка гидроокисей, отбирают пипеткой аликвотную часть 50 мл, переносят в стакан емк. 100—150 мл, добавляют 2—3 мл серной кислоты (уд. вес 1,84) и для перевода хлоридов в сернокислые соли упаривают раствор до обильного выделения паров SO₃. Затем к охлажденной пробе добавляют немного дистиллированной воды, нагревают до растворения солей, переносят количественно в мерную колбу емк. 100 мл, доводят объем до метки серной кислотой (3:100) и перемешивают¹.

Из приготовленного таким образом раствора отбирают половину в стакан емк. 100 мл и прибавляют 4—5 капель пергидроля до неусиливающейся более желтой окраски, вызываемой образованием пероксида титана².

Если окраска приготовленного для испытания раствора будет не интенсивнее окраски эталонного раствора, соответствующего 2 мг TiO₂ в 100 мл, то оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57, со светофильтром № 2, применяя кювету с толщиной слоя 30 мм. Измерение ведут по отношению к испытываемому сернокислому раствору, в который не добавлен пергидроль. Если окраска испытываемого раствора окажется интенсивнее окраски эталонного раствора, содержащего 2 мг в 100 мл, то для измерения оптической плотности применяют кювету с толщиной слоя 10 мм.

Содержание двуокиси титана в испытываемом растворе находят по соответствующему калибровочному графику, построенному для кювет с толщиной слоя 30 мм и 10 мм.

Процентное содержание TiO₂ в пробе рассчитывают по формуле

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{a \cdot b \cdot 100}{n \cdot v \cdot 1000},$$

где *a* — содержание двуокиси титана, найденное по калибровочному графику, мг; *b* — общий объем солянокислого раствора, мл; *v* — объем аликвотной части солянокислого раствора, мл; *n* — навеска, г.

Для построения калибровочных графиков в 13 мерных колб емк. 100 мл отбирают градуированной пипеткой или микробюреткой 0,00; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; 4,50 и 5,00 мл стандартного раствора с содержанием 1,000 мг двуокиси титана в 1 мл (реактив № 114), после чего колбы до половины наполняют разбавленной серной кислотой (3:100), прибавляют по каплям пергидроль до неусиливающейся более желтой окраски, доливают той же кислотой до метки и хорошо перемешивают.

Оптическую плотность полученных эталонных растворов измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 с фиолетовым светофильтром № 2, применяя кювету с толщиной слоя 30 мм для растворов с содержанием TiO₂ от 0,1 до 2,00 мг и кювету с толщиной слоя 10 мм для растворов с содержанием от 0,5 до 5,00 мг. Измерения проводят относительно раствора с нулевым содержанием TiO₂.

По данным измерений оптической плотности для каждой из кювет (с толщиной слоя 30 и 10 мм) строят соответственно два калибровочных графика. Для этого на листе миллиметровой бумаги по оси абсцисс откладывают содержание TiO₂ (в миллиграммах), в каждом из эталонных растворов, а по оси ординат — соответствующие этим растворам оптические плотности.

Через серию точек, полученных для данной кюветы, проводят прямую линию, которая и является искомым калибровочным графиком.

Следует помнить, что каждый график может быть использован в течение 2—3 месяцев и только при работе с фотоколориметром, кюветой

¹ Если предполагается визуальное колориметрирование, то в раствор пробы вводят еще 2 мл концентрированной ортофосфорной кислоты для уменьшения окраски, вызванной присутствием ионов железа (III).

² В последнее время для колориметрического определения титана в практику лабораторий внедряется новый метод, основанный на реакции титана (IV) с диантипирилметаном. Этот метод определения характеризуется повышенной чувствительностью.

и светофильтром, применявшимися при его построении. Поэтому, чтобы не ошибиться, на каждом графике указывают: номер фотоколориметра, номер светофильтра, размеры кюветы и дату его построения. Через каждые 2—3 месяца готовят новые растворы и калибровочные графики строят заново.

Определение общего железа¹ (Fe_2O_3)

В зависимости от содержания железа в испытываемой пробе его определяют комплексометрически или колориметрически, если ожидаемое содержание железа в пробе менее 2%.

Комплексометрическое определение железа (Fe_2O_3). От солянокислого раствора, полученного растворением осадка гидроокисей, отбирают пипеткой аликвотную часть 50 мл, помещают ее в коническую колбу емк. 250 мл, добавляют 20—30 мл дистиллированной воды, нагревают раствор до кипения и осторожно нейтрализуют его 10%-ным раствором аммиака по индикаторной бумажке «конго» до начала ее побурения (рН ~2,5). В подготовленную таким образом пробу для создания в ней рН 1—1,5 вводят 3—4 мл 1 N HCl (реактив № 79), добавляют дистиллированной воды до объема ~100 мл, нагревают до 50—55° С², добавляют в качестве индикатора 20 капель 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,025—0,05 M раствором комплексона III (реактив № 89) до перехода лиловой окраски сульфосалицилата железа в зеленовато-желтую, характерную для комплексоната железа. После определения железа в этой же аликвотной части может быть комплексометрически определен алюминий, если содержание двуокиси титана в пробе не превышает 0,5%.

Процентное содержание окиси железа рассчитывают по формуле

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{A \cdot b \cdot T \cdot 100}{v \cdot n},$$

где А — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование железа в аликвотной части раствора, мл; б — общий объем солянокислого раствора, мл; в — объем аликвотной части солянокислого раствора, мл; Т — титр комплексона III по Fe_2O_3 , г/мл; n — навеска, г.

Колориметрическое определение железа (Fe_2O_3). При содержании железа <2% его определяют колориметрически.

Для этого от солянокислого раствора, полученного растворением осадка гидроокисей, отбирают пипеткой аликвотную часть 10—25 мл, переносят в мерную колбу емк. 100 мл, прибавляют 20 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 25%-ного аммиака по каплям до получения неизменяющейся желтой окраски и еще его избыток 5 мл.

Раствор охлаждают, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Одновременно с подготовкой пробы готовят «нулевой» раствор, не содержащий железа. Для этого в мерную колбу емк. 100 мл наливают немного дистиллированной воды, 20 мл 25%-ной сульфосалициловой кислоты, аммиак до запаха и еще 5 мл его избытка, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают его.

Оптическую плотность испытываемого раствора измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 3 в кювете с толщиной слоя

¹ Закисное железо определяется, как обычно, из отдельной навески.

² В более холодных растворах переход окраски индикатора несколько растянут, в более горячих может частично титроваться алюминий [23].

10 мм по отношению к «нулевому» раствору¹. Содержание Fe₂O₃ в испытываемом растворе находят по калибровочному графику.

Процентное содержание Fe₂O₃ в пробе рассчитывают по формуле

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{a \cdot b \cdot 100}{v \cdot n \cdot 1000},$$

где *a* — содержание Fe₂O₃, найденное по калибровочному графику, мг; *b* — общий объем солянокислого раствора, мл; *v* — объем аликвотной части солянокислого раствора, мл; *n* — навеска, г.

Для построения калибровочного графика в 10 мерных колб емк. 100 мл отбирают микробюреткой 0,00; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 4,00 и 5,00 мл стандартного раствора с содержанием 0,100 мг окиси железа в 1 мл (реактив № 111). Подготовленная таким образом серия растворов будет содержать соответственно 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,40 и 0,50 мг окиси железа в колбе. В каждую колбу приливают по 20 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, прибавляют 25%-ный аммиак до появления желтой окраски и затем избыток его в 5 мл. Раствор охлаждают, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют по отношению к раствору, не содержащему железа, на фотоколориметре с соответствующим светофильтром и кюветой с толщиной слоя 10 мм. По данным измерения оптической плотности строят график, откладывая по оси абсцисс содержание окиси железа в миллиграммах, а по оси ординат величину оптической плотности.

Комплексометрическое определение алюминия (Al₂O₃)

В зависимости от содержания двуокиси титана в пробе определение алюминия проводят либо в той же аликвотной части, в которой было комплексометрически оттитровано железо, определяя в ней далее сумму титана и алюминия, либо в другой аликвотной части, определяя в ней сумму железа, титана и алюминия. Процентное содержание алюминия и в том и в другом случае вычисляют по разности.

Титрование суммы алюминия и титана. Как указывалось выше (стр. 81), в пробах, в которых содержание TiO₂ меньше 0,5%, алюминий можно определить в той же аликвотной части, в которой было оттитровано железо. Для этого в ту же пробу вводят из бюретки определенный объем титрованного раствора комплексона III в избытке по отношению к ожидаемому содержанию алюминия и титана. Обычно для этого достаточно прибавить 10—15 мл 0,05 М или 20—30 мл 0,025 М раствора комплексона III.

Пробу нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин.; добавляют в нее 1—2 капли индикатора метилового оранжевого (реактив № 36) и нейтрализуют разбавленным аммиаком (1 : 1) до перехода красного цвета раствора в желтый и затем для создания в растворе pH ~ 5 добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора (реактив № 19); охлаждают до 20—30° С; добавляют ~ 50 мг индикатора ксиленолового оранжевого (реактив № 33) (цвет раствора при этом становится ярко-желтым) и оттитровывают избыток комплексона III стандартным раствором хлористого цинка (реактив № 117) до перехода окраски раствора в красный или красновато-золотистый. Этим титрованием определяется сумма алюминия и титана.

Процентное содержание алюминия в пробе в этом случае рассчитывается по формуле

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(B - KB) \cdot T \cdot 6 \cdot 100}{n \cdot v} = 0,6380 \cdot \Gamma,$$

где *B* — объем раствора комплексона III, введенный в испытываемый раствор после оттитровывания железа, мл; *B* — объем раствора хлори-

¹ При отсутствии фотоколориметра определение можно провести с колориметром типа колориметра Дюбоска или методом стандартных сеий.

стого цинка, пошедший на обратное титрование избытка комплексона III, *мл*; К — коэффициент пересчета объема раствора хлористого цинка в объем раствора комплексона III; Т — титр комплексона III по Al_2O_3 , *г/мл*; б — общий объем солянокислого раствора, *мл*; в — объем аликвотной части солянокислого раствора, *мл*; н — навеска, *г*; 0,6380 — коэффициент пересчета TiO_2 в Al_2O_3 ; Г — процентное содержание TiO_2 в пробе.

Титрование суммы железа, алюминия и титана. Если в пробе содержится более 0,5% двуокиси титана, то во избежание ошибок в результате его гидролиза во время нейтрализации раствора при подготовке его к определению железа рекомендуется в одной аликвотной части исходного раствора определять железо, а в другой — сумму железа, алюминия и титана.

Для определения суммы железа, алюминия и титана в коническую колбу емк. 250 *мл* отбирают пипеткой аликвотную часть 50 *мл* солянокислого раствора, полученного растворением осадка гидроксидов, добавляют 10—15 *мл* дистиллированной воды и из бюретки определенный объем комплексона III в избытке по отношению к ожидаемому содержанию железа, алюминия и титана (обычно для этого достаточно прибавить 20—25 *мл* 0,05 *М* или 40—50 *мл* 0,025 *М* раствора комплексона III), раствор нагревают до кипения и кипятят еще 1—2 мин., прибавляют 1—2 капли индикатора метилового оранжевого, горячий раствор нейтрализуют разбавленным аммиаком (1 : 1). Отставляют раствор, добавляя 5 *мл* ацетатного буферного раствора (реактив № 19) и охлаждают до 20—30° С.

В подготовленный таким образом раствор, объем которого должен быть около 100 *мл*, добавляют 50 *мг* индикатора ксиленолового оранжевого (реактив № 33), цвет раствора при этом становится ярко-желтым, и оттитровывают избыток комплексона III стандартным раствором хлористого цинка (реактив № 117) до перехода окраски раствора в красную или красновато-золотистую.

Процентное содержание алюминия в этом случае рассчитывают по формуле

$$\% Al_2O_3 = \frac{(B - KB) \cdot T \cdot б \cdot 100}{н \cdot в} - 0,6380 \cdot Г - 0,6384 \cdot Д,$$

где В — объем раствора комплексона III, введенный в испытываемый раствор, *мл*; Б — объем раствора хлористого цинка, пошедший на титрование избытка комплексона III, *мл*; К — коэффициент пересчета объема раствора хлористого цинка, в объем раствора комплексона III; Т — титр комплексона III по Al_2O_3 , *г/мл*, б — общий объем солянокислого раствора, *мл*; в — объем аликвотной части солянокислого раствора, *мл*; н — навеска, *г*; 0,6380 — коэффициент пересчета TiO_2 в Al_2O_3 ; Г — процентное содержание TiO_2 в пробе; 0,6384 — коэффициент пересчета Fe_2O_3 в Al_2O_3 ; Д — процентное содержание Fe_2O_3 в пробе.

Определение суммы алюминия и титана в оттитрованной пробе можно повторить, вытесняя их из комплексонатов фторидом натрия.

Для этого к оттитрованной цинком пробе добавляют 25—30 *мл* насыщенного раствора фтористого натрия (реактив № 102), нагревают и кипятят в течение 1—2 мин. Если после кипячения раствор будет окрашен не в желтый цвет, а в красноватый или лиловатый вследствие увеличения pH, то к нему нужно добавить несколько капель соляной кислоты (уд. вес 1,19) до получения желтого цвета (pH ~ 5).

Вытесненный фторидом комплексон, эквивалентный сумме алюминия и титана, оттитровывают стандартным раствором хлористого цинка до перехода желтой окраски в красную или красновато-золотистую.

Процентное содержание алюминия при этом рассчитывают по формуле

$$\% Al_2O_3 = \frac{К \cdot Б \cdot Т \cdot б \cdot 100}{н \cdot в} \cdot 1,01 - 0,6380 \cdot Г,$$

где B — объем раствора хлористого цинка, пошедший на обратное титрование вытесненного фторидом комплексона III, *мл*; K — коэффициент пересчета объема раствора хлористого цинка в объем раствора комплексона III; T — титр раствора комплексона III по Al_2O_3 , *г/мл*; b — общий объем солянокислого раствора, *мл*; v — объем аликвотной части солянокислого раствора, *мл*; n — навеска, *г*; $11,01$ — эмпирический множитель; $0,6380$ — коэффициент пересчета TiO_2 в Al_2O_3 ; Γ — процентное содержание TiO_2 в пробе.

Колориметрическое определение фосфора (P_2O_5)

Для колориметрического определения фосфора от солянокислого раствора, полученного растворением осадка гидроокисей, отбирают пипеткой аликвотную часть *50 мл* в стакан емк. *100—150 мл*, предварительно нанеся на нем метку, отвечающую объему *5 мл* жидкости. Ионы хлора мешают колориметрическому определению фосфора в виде фосфорномолибденованадиевого комплекса, поэтому солянокислый раствор должен быть переведен в азотнокислый.

Для этого солянокислый раствор упаривают до влажных солей, прибавляют *7—10 мл* азотной кислоты (уд. вес *1,4*) (реактив № 58) и, прикрыв стакан часовым стеклом, осторожно нагревают раствор и кипятят до прекращения выделения бурых паров окислов азота, после чего снимают стекло, обмывают его дистиллированной водой и упаривают раствор до объема ~ 5 *мл*. Обработку азотной кислотой повторяют, для чего в стакан добавляют еще *5 мл* азотной кислоты (уд. вес *1,4*) и вновь упаривают раствор до объема *5 мл*.

Если раствор после кипячения и упаривания имеет объем меньше *5 мл*, то к нему добавляют азотную кислоту (уд. вес *1,4*) до отмеченного на стакане уровня (*5 мл*). Затем раствор из стакана переносят дистиллированной водой в мерную колбу емк. *100 мл*, добавляют *16 мл* реактивной жидкости для определения фосфора (реактив № 108), доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают и через *15 мин.* колориметрируют.

Одновременно готовят нулевой раствор, не содержащий фосфора. Для этого в мерную колбу емк. *100 мл* наливают немного дистиллированной воды, вносят *5 мл* азотной кислоты (уд. вес *1,4*) (реактив № 58), *16 мл* реактивной жидкости для определения фосфора, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность испытываемого раствора измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 3 в кювете с толщиной слоя *50 мм* по отношению к нулевому раствору¹. Содержание фосфора в испытываемом растворе находят по калибровочному графику.

Процентное содержание P_2O_5 в пробе рассчитывают по формуле

$$\%P_2O_5 = \frac{A \cdot b \cdot 2,29 \cdot 100}{n \cdot v \cdot 1000}.$$

Если нужно выразить результат в виде содержания элементарного фосфора, то расчет ведут по формуле

$$\%P = \frac{A \cdot b \cdot 100}{n \cdot v \cdot 1000},$$

где A — количество фосфора, найденное по калибровочному графику, *мг*; b — общий объем солянокислого раствора, *мл*; v — объем аликвотной части солянокислого раствора, *мл*; $2,29$ — коэффициент пересчета результатов на пятиокись фосфора; n — навеска, *г*.

¹ При отсутствии фотоколориметра определения можно также проводить методом стандартных серий.

При построении калибровочного графика для кюветы с толщиной слоя 50 мл в мерные колбы емк. 100 мл отбирают микробюреткой 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мл стандартного раствора фосфата (реактив № 115) с содержанием 0,1 мг фосфора в 1 мл (0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15 и 0,20 мг фосфора), добавляют немного дистиллированной воды, по 5 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4), по 16 мл реактивной жидкости (реактив № 108), доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 15 мин. измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 50 мм по отношению к нулевому раствору.

По данным измерений строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание фосфора в миллиграммах, а по оси ординат — величину оптической плотности раствора.

Анализ уротропинсодержащего фильтра

Колориметрическое определение остаточной кремнекислоты (SiO₂)

От уротропинсодержащего фильтра отбирают пипеткой аликвотную часть 10,0 мл и переносят в мерную колбу емк. 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до 40—50 мл, подкисляют 3—4 каплями разбавленной серной кислоты (1 : 1) до pH ~ 2÷3 (проверка по универсальной индикаторной бумажке), после чего добавляют 5 мл «молибденового раствора» (реактив № 107) и оставляют стоять 10 мин. Затем добавляют 5 мл «восстановительной смеси» (реактив № 106), добавляют до метки дистиллированной водой, перемешивают несколько раз и оставляют на 15 мин., время от времени взбалтывая раствор до полного растворения выпавшего белого осадка. Прозрачный синий раствор колориметрируют, сравнивая выявленную окраску со шкалой эталонных растворов. (О приготовлении шкалы см. на стр. 79).

Содержание остаточной кремнекислоты P_3 (в граммах) во всем объеме уротропинсодержащего фильтра рассчитывают по формуле

$$P_3 = \frac{a \cdot b}{v},$$

где a — содержание SiO₂ в эталонном растворе, который ближе всего соответствует окраске испытываемого раствора, g ; b — общий объем фильтра, мл; v — объем аликвотной части фильтра, мл.

Остаточная кремнекислота, определенная в этом растворе, суммируется с остаточной кремнекислотой, найденной в солянокислом растворе, и прибавляется к кремнекислоте, полученной весовым методом с применением желатина.

Комплексометрическое определение кальция (CaO)

От уротропинсодержащего фильтра отбирают пипеткой аликвотную часть 50 мл, переносят ее в коническую колбу емк. 500 мл и добавляют 200 мл дистиллированной воды. Для установления необходимого значения pH в растворе в него в качестве вспомогательного индикатора добавляют 1—2 капли индикатора малахитового зеленого (реактив № 34), цвет раствора при этом становится светло-бирюзовым, затем добавляют ~5 М КОН (реактив № 47) до обесцвечивания раствора (около 8—10 мл), после чего добавляют еще избыток его в количестве 10 мл. К полученному сильнощелочному раствору с pH ≈ 13 добавляют 30—50 мг индикатора флуорексона (реактив № 41), раствор при этом приобретает желтоватый цвет с интенсивной зеленой флуоресценцией. Окрашенный таким образом раствор титруют 0,05—0,025 М раствором комплексона III до перехода его цвета в оранжево-розовый при резком уменьшении зеленой флуоресценции. (Подготовка каждого раствора проводится непосредственно перед титрованием, а не заранее.)

В тех же случаях, но при $pH \sim 12$ можно проводить титрование, применяя в качестве индикатора мурексид (реактив № 38); в этом случае цвет раствора в точке эквивалентности изменяется от розового к аметистовому.

Процентное содержание окиси кальция в пробе рассчитывают по формуле

$$\% \text{CaO} = \left(\frac{A \cdot b \cdot T}{v} - \Delta \text{CaO} \right) \cdot \frac{100}{n},$$

где A — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в аликвотной части фильтрата, *мл*; b — общий объем фильтрата, *мл*; v — объем аликвотной части фильтрата, *мл*; T — титр раствора комплексона III по CaO , *г/мл*; ΔCaO — поправка на содержание CaO в желатине, *г* (см. стр. 147); n — навеска, *г*.

Комплексометрическое определение магния (MgO)

Титрование суммы кальция, магния и марганца с индикатором хромогенчерным ЕТ-00. Для определения суммы кальция, магния и марганца от уротропинсодержащего фильтрата отбирают пипеткой аликвотную часть 50 *мл* в коническую колбу емк. 250 *мл*, прибавляют 50 *мл* дистиллированной воды, около 50 *мг* солянокислого гидроксилamina или аскорбиновой кислоты, 5—8 *мл* хлоридно-аммиачно-щелочного буферного раствора (реактив № 21) (при этом в растворе создается $pH \sim 9$) и около 30 *мг* индикатора хромогенчерного ЕТ-00 (реактив № 42) ¹.

Примечание. Если в пробе предполагают присутствие следов тяжелых металлов (Cu , Ni и др.), то перед прибавлением буферного раствора и индикатора в пробу прибавляют 2—3 капли 30%-ного раствора сернистого натрия.

Подготовленный таким образом раствор титруют 0,05—0,025 *М* раствором комплексона III до перехода его окраски из винно-красной в неизменяющуюся синюю или сине-зеленую ².

Процентное содержание окиси магния в пробе рассчитывают по формуле

$$\% \text{MgO} = \frac{(B - A) \cdot T \cdot b \cdot 100}{n \cdot v} - 0,568 \cdot B,$$

где B — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование суммы кальция, магния и марганца в аликвотной части фильтрата, *мл*; A — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в такой же аликвотной части фильтрата, *мл*; T — титр раствора комплексона III по MgO , *г/мл*; b — общий объем фильтрата, *мл*; v — объем аликвотной части фильтрата, *мл*; n — навеска, *г*; 0,568 — коэффициент пересчета процентного содержания MnO в процентное содержание MgO ; B — содержание закиси марганца в пробе, в % (см. стр. 88).

При малых содержаниях MgO (менее 0,5%) в пробу полезно добавить определенный объем стандартного раствора цинка (реактив № 117), который значительно улучшает четкость перехода окраски индикатора в точке эквивалентности и повышает тем самым точность определения магния.

Прибавление цинка полезно также, если проба оказалась случайно перетитрованной. В этом случае, добавив в перетитрованную пробу

¹ Для комплексометрического определения магния применяют также металл-индикатор — метилтимоловый синий, который при титровании магния дает переход окраски раствора от синей к серой (нейтральной).

² Ввиду того, что в присутствии марганца и тяжелых металлов щелочной раствор неустойчив во времени, подготовку каждого раствора нужно проводить непосредственно перед титрованием, а не заранее.

определенный объем стандартного раствора цинка, продолжают титрование ее раствором комплексона III до достижения новой точки эквивалентности.

В обоих случаях в результаты титрований вносят поправку на расход комплексона III, пошедший на связывание добавленного цинка.

Процентное содержание MgO тогда рассчитывают по формуле

$$\% \text{MgO} = (B - KE - A) \cdot \frac{T \cdot 6 \cdot 100}{n \cdot v} - 0,568 \cdot B,$$

где E — объем добавленного стандартного раствора цинка, *мл*; K — коэффициент пересчета объема раствора цинка в объем раствора комплексона III. Остальные обозначения те же, что и в предыдущей формуле.

Титрование суммы кальция, магния и марганца с индикатором бериллоном II ИРЕА. Если проба содержит большое количество мешающих элементов, то титрование суммы кальция, магния и марганца лучше проводить с бериллоном II ИРЕА (реактив № 31) в качестве индикатора. В этом случае к аликвотной части 50 *мл* определяемого раствора, помещенного в коническую колбу емк. 250 *мл*, добавляют около 30 *мл* дистиллированной воды, несколько кристалликов солянокислого гидроксиламина, 2 капли индикатора малахитового зеленого (реактив № 34), раствор при этом окрашивается в светло-бирюзовый цвет. Добавляют 5 *М* КОН (реактив № 47) до обесцвечивания раствора (~5 *мл*), после чего в колбу добавляют 5—7 *мл* хлоридно-аммиачно-щелочного буферного раствора (реактив № 21); при этом pH раствора становится приблизительно равным 11 (проверка индикаторной бумажкой). В подготовленную таким образом пробу прибавляют ~30 *мг* индикатора бериллона II ИРЕА и титруют 0,05 *М* или 0,025 *М* раствором комплексона III до перехода окраски из синей в аметистовую.

Процентное содержание MgO вычисляют по формуле (см. стр. 86).

Если раствор по добавлении индикатора окрасится не в синий, а в лиловый цвет (что указывает на низкое содержание в нем магния), то к пробе добавляют определенный объем стандартного раствора магния (реактив № 95), после чего цвет раствора должен стать ярко-синим; далее пробу титруют, как указано выше, а процентное содержание окиси магния рассчитывают по формуле

$$\% \text{MgO} = \frac{(B - A - LC) \cdot T \cdot 6 \cdot 100}{n \cdot v} - 0,568 \cdot B,$$

где B — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование суммы кальция, магния, марганца и введенного в пробу стандартного раствора магния, *мл*; A — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в аликвотной части фильтрата, *мл*; C — объем добавленного стандартного раствора магния, *мл*; L — коэффициент пересчета объема раствора магния в объем раствора комплексона III; б — общий объем фильтрата, *мл*; в — объем аликвотной части фильтрата, *мл*; T — титр раствора комплексона III по MgO, *г/мл*; 0,568 — коэффициент пересчета процентного содержания MnO в процентное содержание MgO; B — содержание закиси марганца в пробе, %.

Колориметрическое определение марганца (MnO)

От уротропинсодержащего фильтрата отбирают пипеткой аликвотную часть 25—50 *мл*, переносят в мерную колбу емк. 100 *мл*, добавляют 20—30 *мл* дистиллированной воды, 1—2 *мл* раствора формальдоксима (реактив № 122), 5 *мл* 10%-ного раствора аммиака (при этом раствор окра-

шивается в винно-красный цвет), добавляют в колбу дистиллированной воды и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре¹ ФЭК-Н-57 со светофильтром № 4 в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к нулевому раствору. Окраска устойчива в течение рабочего дня. Содержание закиси марганца в испытываемом растворе находят по калибровочному графику.

Процентное содержание MnO в пробе рассчитывают по формуле

$$\% \text{ MnO} = \frac{a \cdot b \cdot 100}{v \cdot n \cdot 1000},$$

где *a* — содержание MnO, найденное по калибровочному графику, мг; *b* — общий объем фильтрата, мл; *v* — объем аликвотной части фильтрата, мл; *n* — навеска, г.

Для построения калибровочного графика в 9 мерных колб емк. 100 мл отбирают микробюреткой или градуированной пипеткой 0,0; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора марганца II с содержанием 0,1 мг MnO в 1 мл (реактив № 113). В каждую колбу приливают 30—40 мл дистиллированной воды, 1—2 мл раствора формальдоксима, 5 мл 10%-ного раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 в кювете с толщиной слоя 20 мм со светофильтром № 4 (длина волны 508 мкм) по отношению к нулевому раствору, не содержащему марганца.

По данным измерения оптической плотности строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание MnO (в мг), а по оси ординат — величину оптической плотности.

¹ При отсутствии фотоколориметра определение можно провести в колориметре типа колориметра Дюбоска или визуально, сравнивая окраску с окраской серии эталонных растворов.

Глава VI

АНАЛИЗ БОКСИТОВ И СИЛИКАТНЫХ ПОРОД С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ CaO и MgO

ВВЕДЕНИЕ

Бокситы представляют собой осадочные породы, главным компонентом которых является свободный глинозем. Содержание окиси алюминия колеблется в них от 36 до 80%, благодаря чему они служат основным минеральным сырьем для получения алюминия [17].

Входящий в состав бокситов алюминий находится в форме гидратированных окислов, не связанных с другими компонентами. В зависимости от состава этих гидратов различают бокситы: гидраргилитовые, содержащие трехводную окись алюминия $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (гидраргилит и гиббсит); диаспоровые, содержащие одноводный гидрат $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (диаспор и бёмит), и корундовые, состоящие из безводной окиси алюминия — корунда.

Кроме окислов алюминия, бокситовые породы содержат окислы железа (до 36%), окислы титана (до 5%) и кремнекислоту, входящую в состав минералов глин, лептохлоритов и т. п., а также в виде свободного кремнезема (кварц, реже опал). Для бокситов характерны пониженные содержания CaO (до 0,5%) и еще меньшие содержания MgO.

Основными определяемыми компонентами при анализе бокситов являются SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , H_2O^+ , H_2O^- и реже CaO и MgO. Полный анализ включает также определения CO_2 , серы, фосфора, марганца, хрома и щелочных металлов.

Повышенное содержание кремнекислоты ухудшает качество боксита как технологического сырья (способ Байера). Для оценки качества бокситовых пород на основании данных химического анализа рассчитывают так называемый кремневый модуль, т. е. отношение $\% Al_2O_3/SiO_2$, которое не должно быть ниже 2,6. Большой интерес для оценки качества бокситов представляет определение содержания свободного глинозема [24], однако ввиду несовершенства методики селективного растворения этого соединения алюминия определения эти выполняются лишь на уровне полуколичественного анализа.

Анализ бокситов в основном проводится по той же схеме, что и анализ силикатных пород, однако повышенное содержание в бокситах алюминия, с одной стороны, и пониженные содержания кальция и магния, — с другой, вызывают необходимость определенных изменений в ходе анализа. Кроме того, если гидраргилитовые бокситы сравнительно легко могут быть разложены кислотной обработкой, то бокситы диаспоровые разлагаются лишь щелочным сплавлением; большие трудности вызывает переводение в раствор корундовых бокситов.

Наши исследования совместно с Г. И. Карасевой в 1960 г. показали, что если общая схема выделения полуторных окислов остается такой же, как при анализе силикатов, то вследствие повышенного их содержания количество уротропина должно быть соответствующим образом увеличено.

Совсем по-иному анализируется уротропинсодержащий фильтрат, в котором присутствуют кальций, магний, марганец и следы тяжелых металлов. В этом случае необходимо определять низкие содержания кальция и магния в присутствии большого количества накапливающихся в ходе анализа посторонних солей; затрудняет анализ также резкое проявление вредного влияния следов тяжелых металлов. Обычно применяемое разбавление титруемых комплексом растворов с целью уменьшения концентрации посторонних солей не дает положительных результатов, так как при этом уменьшается также концентрация кальция и магния, что влечет за собой снижение четкости перехода окраски металл-индикатора в точке эквивалентности [43]. Увеличение навески анализируемого материала для повышения концентрации кальция и магния в конечном растворе вызывает осложнения в ходе анализа при отделении полуторных окислов и ведет к еще большему накоплению солей.

При анализе материалов с низким содержанием кальция и магния всегда необходимо иметь в виду, что эти элементы вследствие своей широкой распространенности почти всегда содержатся в применяемых реактивах, дистиллированной воде и часто в воздухе лаборатории (пыль), что приводит к получению завышенных результатов. Поэтому в результаты таких анализов всегда необходимо вводить поправку на холстой опыт, который выполняется параллельно с основным анализом (с применением всех реактивов и дистиллированной воды в количествах, предусматриваемых ходом анализа для данной навески анализируемого материала).

При определении низких содержаний кальция и магний должны быть освобождены от посторонних солей и мешающих элементов, для чего их нужно выделить из уротропинсодержащего фильтрата после отделения полуторных окислов. Кальций и магний могут быть определены комплексометрически при их совместном присутствии, поэтому можно выделить их в осадок одновременно.

Естественно, что для осаждения кальция и магния следовало бы выбрать такой реагент, который после выделения осадка легко разрушался бы и не мешал их комплексометрическому определению. В качестве такого реагента нами был выбран 8-оксихинолин (или оксин) [7, 72, 80], способный в щелочной среде давать труднорастворимые осадки как с кальцием, так и с магнием. Оксихинолинаты металлов, как известно, легко разрушаются азотной кислотой или прокаливанием.

8-Оксихинолин в различных интервалах pH осаждает различные ионы металлов. Так, например, если магний и кальций осаждаются в интервале pH от 9,5 до 13, то медь, никель, кобальт и марганец, сильно мешающие комплексометрическому анализу, осаждаются уже при pH около 4—5 [80]. Таким образом, если ввести 8-оксихинолин в уротропинсодержащий фильтрат при $\text{pH} \sim 4 \div 5$, то присутствующие в растворе следы тяжелых металлов выпадут в осадок и легко могут быть отделены фильтрованием. При последующем повышении pH этого же раствора до 9—10 в осадок выпадают магний и кальций.

Осаждать магний и кальций из уротропинсодержащей щелочной среды следует спиртовым (а не уксуснокислым) раствором 8-оксихинолина.

При осаждении магния и кальция следует учесть, что в этих условиях магний осаждается количественно в широком интервале pH, в то время как кальций осаждается лишь на 80—90%. Для того чтобы обеспечить

количественное выделение магния и кальция, рекомендуется совместно выделять кальций в виде оксалата, а магний — в виде оксихинолината [82].

На осаждение оксихинолинатов оказывают влияние рН, температура растворов, время выдерживания осадка, наличие посторонних солей (в

Таблица 16

Результаты анализа диаспорового боксита
(контрольный образец 51, ВИМС)

| Содержание, % | | | | | | | Потери при прокаливании, % | Сумма, % |
|----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------------------|----------------------------|----------|
| SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | P ₂ O ₅ | | |
| По паспортным данным | | | | | | | | |
| 6,44 | 2,51 | 56,71 | 21,02 | 0,38 | 0,71 | 0,22 | 12,12 | 100,11 |
| Комплексометрический метод | | | | | | | | |
| 6,44 | 2,51 | 56,68 | 20,84 | 0,38 | 0,76 | 0,22 | 12,12 | 99,95 |
| 6,46 | 2,51 | 56,74 | 20,84 | 0,34 | 0,72 | 0,22 | 12,12 | 99,95 |
| 6,44 | 2,51 | 56,79 | 20,84 | 0,38 | 0,74 | 0,22 | 12,12 | 100,04 |
| 6,46 | 2,51 | 56,73 | 20,93 | 0,34 | 0,76 | 0,22 | 12,12 | 100,07 |
| 6,46 | 2,51 | 56,79 | 20,84 | 0,38 | 0,72 | 0,22 | 12,12 | 100,04 |
| 6,44 | 2,51 | 56,68 | 20,84 | 0,38 | 0,69 | 0,22 | 12,12 | 99,88 |
| 6,40 | 2,51 | 56,74 | 20,84 | 0,34 | 0,76 | 0,22 | 12,12 | 99,93 |
| 6,44 | 2,51 | 56,73 | 20,93 | 0,38 | 0,72 | 0,22 | 12,12 | 100,05 |
| 6,44 | 2,51 | 56,79 | 20,84 | 0,34 | 0,72 | 0,22 | 12,12 | 99,98 |
| 6,46 | 2,51 | 56,74 | 20,84 | 0,34 | 0,72 | 0,22 | 12,12 | 99,95 |
| 6,42 | 2,51 | 56,79 | 20,84 | 0,38 | 0,72 | 0,22 | 12,12 | 100,00 |
| 6,54 | 2,51 | 56,79 | 21,01 | 0,38 | 0,72 | 0,22 | 12,12 | 100,29 |

Примечание. В анализируемом образце FeO, MnO, K₂O и Na₂O не обнаружены.

частности, аммонийных), порядок приливания реактивов и т. д. Отделение следов тяжелых металлов и марганца в виде оксихинолинатов должно проводиться при рН не выше 5 до введения в уротропинсодержащий исследуемый раствор оксалата аммония.

Известно, что уротропинсодержащие растворы при нагревании способны повышать значение рН до 5,5 и в ряде случаев даже до 6,5. При этих значениях рН магний начинает уже образовывать оксихинолинат и выпадать в осадок. Для того чтобы предупредить увеличение значения рН уротропинсодержащего раствора >5, достаточно предварительно на холоду его подкислить соляной кислотой до рН 3,5—4. Нагревание такого раствора до 70° С приводит его рН к значению ~5, при котором заметных количеств оксихинолината магния еще не образуется, а оксихинолинаты тяжелых металлов и марганца практически уже осаждаются полностью. Если перед отделением осадка оксихинолинатов тяжелых металлов и марганца вновь откорректировать рН нагретого до 70° С раствора до величины 4, то оксихинолинат марганца растворится, а затем при подщелачивании раствора до рН 10 полностью осадится вместе с магнием и кальцием.

После отделения мешающих элементов в виде оксихинолинатов в раствор вводят оксалат аммония для количественного осаждения кальция. Большой избыток оксалата аммония мешает полноте осаждения оксихинолината магния. Лучше всего для осаждения небольших количеств магния и кальция из объема 200—250 мл добавлять 10 мл 2%-ного

спиртового раствора 8-оксихинолина и 10 мл 4%-ного раствора оксалата аммония.

Исследование позволило предложить достаточно простой вариант комплексометрического метода анализа бокситов и силикатных пород с низким содержанием кальция и магния. Воспроизводимость и точность получаемых по указанному методу результатов иллюстрируются данными, приведенными в табл. 16. Результаты повторных определений вполне удовлетворительно совпадают. Относительная ошибка определения кальция и магния не превышает 3%.

ХОД АНАЛИЗА

Сплавление пробы с безводной Na_2CO_3

Навеску очень тонко растертой пробы 0,5000 г сплавляют в платиновом тигле на паяльной горелке с 8—10-кратным количеством безводной Na_2CO_3 (реактив № 100) так, как это описано при анализе силикатов (см. стр. 77). Если при анализе боксита требуется определить кальций и магний, то обязательно необходимо провести холостой опыт со всеми реактивами, применяющимися в ходе анализа.

Разложение сплава

Разложение сплава проводят так, как описано при анализе силикатных пород (см. стр. 77). Если при растворении сплава в соляной кислоте будут наблюдаться хрустящие при надавливании стеклянной палочкой частицы, то нерастворимый остаток отфильтровывают, фильтр сжигают, остаток сплавляют с 1 г Na_2CO_3 , сплав разлагают кислотой и присоединяют к основному раствору.

Выделение и весовое определение кремнекислоты (SiO_2)

Выделение и весовое определение кремнекислоты проводят так, как описано при анализе силикатных пород (см. стр. 77); после отделения кремнекислоты фильтрат собирают в стакан емк. 500 мл, в котором его разбавляют дистиллированной водой до объема 300—350 мл и окисляют следы закисного железа 1—2 каплями 30%-ной H_2O_2 , избыток которой разлагают кипячением. Большое разбавление раствора необходимо для обеспечения количественного гидролиза больших количеств солей алюминия, а также железа и титана при осаждении гидроокисей в присутствии уротропина.

Отделение железа, алюминия, титана и фосфора от кальция, магния (и марганца) гидролизом при помощи уротропина

Остывший фильтрат после отделения кремнекислоты нейтрализуют аммиаком, не содержащим карбонатов (реактив № 1), по бумажке «конго» до начала ее побурения ($\text{pH} \sim 2,5$). Затем для осаждения гидроокисей в раствор добавляют 30 мл 25%-ного раствора уротропина, нагревают его примерно до 90° С (кипячения следует избегать!) и ставят на 15—20 мин. на теплую плитку или водяную баню для полной коагуляции осадка.

Осадок гидроокисей железа, алюминия, титана и их фосфатов отфильтровывают через фильтр с красной лентой диаметром 12,5—15 см, не стремясь перенести осадок со стенок стакана количественно на фильтр. Осадок на фильтре промывают 10—12 раз теплым 0,5%-ным раствором

уротропина, после чего его смывают с фильтра дистиллированной водой в стакан, в котором проводилось осаждение. Следы гидроокисей на фильтре растворяют, промывая его 5—6 раз горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 6) и 2—3 раза дистиллированной водой, собирая раствор в тот же стакан. Затем в стакан добавляют 10—15 мл HCl (уд. вес 1,19) и нагревают до растворения осадка. Раствор количественно переносят в мерную колбу емк. 250 мл, охлаждают, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученный солянокислый раствор служит для комплексометрического определения в нем железа и алюминия и колориметрического определения титана и фосфора.

Уротропинсодержащий фильтрат, полученный после отделения гидроокисей, упаривают до объема ~200 мл, переносят в стакан емк. 350 мл и сохраняют для определения в нем кальция и магния.

Анализ солянокислого раствора

Определения титана и фосфора проводят колориметрически так, как это описано при анализе силикатов (см. стр. 80 и 84).

Определение общего железа (Fe₂O₃)

В зависимости от ожидаемого содержания железа в испытываемом образце его определяют комплексометрически (>2%) или колориметрически (<2%).

Комплексометрическое определение железа. Из солянокислого раствора отбирают пипеткой аликвотную часть 25 мл, переносят в коническую колбу емк. 250 мл, добавляют 50—60 мл дистиллированной воды, нагревают раствор до кипения и осторожно нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака по индикаторной бумажке «конго» до начала ее побурения (рН ~2,5). В подготовленную таким образом пробу для создания в ней рН 1—1,5 вводят 3—4 мл 1 N HCl (реактив № 79), нагревают до 50—55° С, добавляют 20 капель 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты (реактив № 83) и титруют 0,05 M раствором комплексона III (реактив № 89) до перехода лиловой окраски в светло-зеленоватую или бесцветную.

Процентное содержание окиси железа рассчитывают по формуле

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{A \cdot b \cdot T \cdot 100}{v \cdot n},$$

где А — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование железа в аликвотной части раствора, мл; б — общий объем солянокислого раствора, мл; в — объем аликвотной части солянокислого раствора, мл; Т — титр раствора комплексона III по Fe₂O₃, г/мл; n — навеска, г.

Колориметрическое определение железа. При содержании железа <2% его определяют колориметрически так, как это описано при анализе силикатных пород (см. стр. 81).

Комплексометрическое определение алюминия (Al₂O₃)

При анализе бокситов, содержащих обычно повышенные количества титана, определение алюминия проводят в отдельной аликвотной части, в которой комплексометрически определяют сумму железа, алюминия и титана. Содержание алюминия определяют по расчету после определений железа и титана.

Для определения суммы железа, алюминия и титана из солянокислого раствора гидроокисей отбирают пипеткой аликвотную часть 25 мл,

переносят в коническую колбу емк. 250 мл, добавляют избыток 0,05 М раствора (обычно достаточно 20—25 мл) комплексона III (реактив № 89), добавляют около 40 мл дистиллированной воды, нагревают раствор до кипения и кипятят в течение 1—2 мин. Затем в горячий раствор добавляют 1—2 капли индикатора метилового оранжевого (реактив № 36), нейтрализуют разбавленным раствором аммиака (1 : 1) до переходной окраски, прибавляют 5 мл ацетатного буферного раствора (реактив № 19) и охлаждают раствор до 20—30° С.

В подготовленный таким образом раствор добавляют 30—50 мг индикатора ксиленолового оранжевого (реактив № 33) — цвет раствора при этом становится ярко-желтым — и оттитровывают избыток комплексона III раствором хлористого цинка (реактив № 117) до перехода желтой окраски раствора в красную или красновато-золотистую.

Процентное содержание алюминия рассчитывают по формуле

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(B - KB) \cdot T \cdot b \cdot 100}{n \cdot v} - 0,6380 \cdot \Gamma - 0,6384 \cdot Д,$$

где В — объем раствора комплексона III, введенный в испытываемый раствор, мл; Б — объем раствора хлористого цинка, пошедший на титрование избытка комплексона III, мл; К — коэффициент пересчета объема раствора хлористого цинка в объем раствора комплексона III; Т — титр раствора комплексона III по Al_2O_3 , г/мл; б — общий объем солянокислого раствора, мл; в — объем аликвотной части солянокислого раствора, мл; н — навеска, г; 0,6380 — коэффициент пересчета TiO_2 в Al_2O_3 ; Г — процентное содержание TiO_2 в пробе; 0,6384 — коэффициент пересчета Fe_2O_3 в Al_2O_3 ; Д — процентное содержание Fe_2O_3 в пробе.

Анализ уротропинсодержащего фильтрата

В уротропинсодержащем фильтрате присутствуют: весь кальций, магний (марганец), следы тяжелых металлов, а также большое количество солей. Так как содержание кальция и магния в бокситах обычно очень невелико, то для повышения точности определения их освобождают от мешающих примесей и солей.

Отделение тяжелых металлов и марганца в виде оксихинолинатов от кальция и магния

В уротропинсодержащий фильтрат добавляют 0,1 г солянокислого гидроксилamina и по каплям соляную кислоту (уд. вес 1,19) до тех пор, пока раствор не приобретет рН ~ 4 (проверка по универсальной индикаторной бумажке), тогда раствор нагревают до 70° С, медленно, при непрерывном помешивании добавляют 10 мл 2%-ного спиртового раствора оксихинолина (реактив № 104) и оставляют на теплой плитке или водяной бане на 30 мин., после чего отфильтровывают небольшой осадок оксихинолинатов тяжелых металлов и марганца через фильтр (белая лента) 7—9 см. Осадок на фильтре промывают 4—5 раз теплым 0,5%-ным раствором уротропина со следами оксихинолина и отбрасывают.

Осаждение кальция и магния в виде смешанного осадка оксихинолината магния и оксалата кальция

Очищенный от тяжелых металлов и марганца фильтрат снова нагревают до 70° С и при помешивании постепенно добавляют 10 мл 4%-ного раствора щавелевокислого аммония и затем 25%-ный раствор аммиака

до $pH \sim 10$ (проверка по универсальной индикаторной бумажке), все тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставляют сначала на теплой плитке или водяной бане на 30 мин. для лучшей коагуляции осадка, а затем на ночь.

На следующий день смешанный осадок оксихинолината магния и оксалата кальция отфильтровывают через два фильтра (белая лента) диаметром 11—12,5 см. Осадок количественно переносят на фильтр маточным раствором и затем 1—2 раза промывают дистиллированной водой со следами аммиака, оксихинолина и оксалата. Если на стенках стакана останется желтоватый налет (осадок), то его снимают кусочком фильтровальной бумаги, смоченной в разбавленной соляной кислоте (1 : 1), и присоединяют к промытому осадку. Полученный осадок очень рыхлый и сильно оводнен. Для того чтобы влага могла стечь и фильтр с осадком подсох на воздухе, его оставляют на воронке на 1—2 дня, после чего помещают в узкий фарфоровый тигель емк. 20—25 мл, засыпают сверху слоем (2 г) кристаллической щавелевой кислоты, ставят в холодную муфельную печь и, не закрывая плотно дверцу, включают ток. Нагревание ведут медленно, чтобы осадок в тигле успел окончательно высохнуть, так как в противном случае он может «вспучиться» и вытечь из тигля. Когда осадок высохнет, температуру в муфеле повышают до 600° С и прокаливают осадок в течение 1—2 час.

После охлаждения белый или слегка сероватый осадок окислов кальция и магния переносят из тигля водой в стакан емк. 100 мл, обмывают тигель разбавленной соляной кислотой (1 : 1), присоединяют промывные воды к осадку в стакане, куда добавляют еще несколько капель соляной кислоты, и нагревают до кипения и растворения осадка. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу емк. 100 мл, доводят дистиллированной водой (лучше бидистиллятом) до метки и тщательно перемешивают.

Комплексометрическое определение кальция (CaO)

От полученного раствора сухой пипеткой отбирают аликвотную часть (25 или 50 мл), переносят ее в коническую колбу емк. 500 мл, разбавляют дистиллированной водой до 250 мл, добавляют 8—10 мл 5 М раствора КОН (реактив № 47) до $pH \sim 13$, ~ 50 мг индикатора флуорексона (реактив № 41) и определяют кальций, осторожно титруя пробу 0,025 М раствором комплексона III до перехода слабо-желтоватой окраски раствора с интенсивно-зеленой флуоресценцией в оранжево-розовую при резком уменьшении флуоресценции.

Процентное содержание окиси кальция рассчитывают по формуле

$$\% \text{ CaO} = \left(\frac{A \cdot b \cdot T}{v} - \Delta \text{CaO} \right) \cdot \frac{100}{n},$$

где A — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в аликвотной части раствора, мл; b — общий объем раствора, мл; v — объем аликвотной части раствора, мл; T — титр раствора комплексона III по CaO, г/мл; ΔCaO — поправка на содержание CaO в желатине, г (см. стр. 147); n — навеска, г.

Комплексометрическое определение магния (MgO)

Другую аликвотную часть 25 мл или остаток в колбе (если первая аликвотная часть была 50 мл) переносят в коническую колбу емк. 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, добавляют несколько кристалликов солянокислого гидроксиламина, аммиак каплями до pH 7—8, 10 мл хлоридно-

аммиачного буферного раствора (с $\text{pH} \sim 9$) (реактив № 20), 30—50 мг индикатора хромогенчерного ЕТ-00 (реактив № 42) и определяют сумму кальция и магния, титруя раствор 0,025 М раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синий или сине-зеленый цвет.

Процентное содержание окиси магния рассчитывают по формуле

$$\% \text{MgO} = \frac{(\text{Б} - \text{А}) \cdot \text{Т} \cdot \text{б} \cdot 100}{\text{н} \cdot \text{в}},$$

где Б — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование суммы кальция и магния в аликвотной части раствора, *мл*; А — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в равной аликвотной части раствора, *мл*; Т — титр раствора комплексона III по MgO, *г/мл*; б — общий объем раствора, *мл*; в — объем аликвотной части раствора, *мл*; н — навеска, *г*.

Глава VII

АНАЛИЗ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

ВВЕДЕНИЕ

Осадочные марганцевые руды представляют собой породы, в которых основное количество марганцевых минералов представлено окислами, гидроокислами (пирролюзитом, псиломеланом, манганитом и др.), карбонатами (родохрозитом, манганокальцитом и др.) и в меньшей степени силикатами марганца.

Марганцевые руды наряду с марганцем часто содержат значительные количества железа, которое в этих рудах является полезным компонентом. Кроме того, в них обычно содержатся довольно большие количества кремнезема, глинозема, окиси кальция, окиси магния. В сравнительно небольших количествах (0,1—0,3%) содержится фосфор, являющийся вредной примесью, а также сера. В очень незначительных количествах часто присутствуют медь, никель, кобальт, ванадий, молибден, вольфрам и т. д.

При валовом химическом анализе [22], а также при исследовании минералогических форм [21], входящих в состав марганцевых пород, количественному определению подлежат следующие компоненты: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO , BaO , Na_2O , K_2O , CO_2 , P_2O_5 , SO_3 , H_2O^+ , H_2O^- , а также $\text{C}_{\text{орг}}$ и $\text{O}_{\text{актив}}$. В этом ряду SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и MgO (эти компоненты по аналогии с силикатным анализом можно назвать главной группой) обычно определяются в ходе классического анализа из одной навески, а FeO^1 , MnO , CO_2 , и остальные компоненты — из отдельных навесок.

По сравнению с силикатным анализом анализ главной группы компонентов марганцевых руд осложняется присутствием значительных количеств марганца, который при осаждении полуторных окислов аммиаком распределяется между осадком и раствором. Это приводит к необходимости либо вводить в результаты определения полуторных окислов, CaO и MgO соответствующие поправки, что возможно при сравнительно небольших концентрациях марганца, либо применять в ходе классического анализа дополнительные приемы, которые обеспечивали бы возможность освобождения от марганца и его количественный переход в осадок полуторных окислов или в фильтрат, содержащий кальций и магний.

Для этого применяют, например, следующее:

1. Двукратное гидролитическое осаждение полуторных окислов аммиаком [16] с последующим переосаждением их пиридином [35]. Этим путем полуторные окислы освобождаются от марганца.

¹ Для карбонатных руд.

2. Количественное осаждение марганца с полуторными окислами двукратной обработкой персульфатом аммония в аммиачной среде [2, 16, 30, 35, 57]. После растворения этого осадка полуторные окислы выделяют ацетатным гидролизом, пиридином или бензоатом аммония, в результате получая осадок полуторных окислов, свободный от марганца.

3. Осаждение полуторных окислов ацетатным гидролизом. Из полученного фильтрата марганец осаждают диэтилдитиокарбаматом натрия в присутствии кислорода воздуха и затем осадок диэтилдитиокарбамата марганца (III) удаляют экстракцией смесью ацетоуксусного эфира и хлороформа [75].

При рассмотрении и опробовании различных схем анализа марганцевых руд нам [49] казалось целесообразным, с одной стороны, применить комплексометрию для определения всех возможных компонентов главной группы, с другой, — использовать для разделения элементов оправдавший себя уротропиновый метод, а также прием осаждения полуторных окислов совместно с марганцем персульфатом аммония в аммиачной среде.

Среди главных компонентов марганцевых руд комплексометрически определяются Fe(III), Al, Ca, Mg, Mn(II). Высокая прочность комплексона железа позволяет определять его в сравнительно сильно кислой среде (рН 1—1,5) в присутствии всех перечисленных выше элементов.

При анализе марганцевых руд определению алюминия мешает марганец, так как прочность комплексона марганца (II) близка прочности комплексона алюминия. Поэтому марганец завышает результат определения алюминия; следовательно, он должен быть отделен от алюминия или от полуторных окислов, что достигается осаждением полуторных окислов уротропином.

Комплексометрическому определению суммы кальция и магния мешает Mn(II), который в указанных условиях также титруется комплексоном и завышает результат определения суммы. Ионы Mn(III) и Mn(IV) разрушают (обесцвечивают) металлиндикатор; ионы Fe, Al, а также Cu, Co и других тяжелых металлов мешают этому определению, блокируя металлиндикатор. При анализе марганцевых руд кальций и магний должны быть полностью отделены от железа, алюминия и марганца, что достигается осаждением полуторных окислов совместно с марганцем из слабоаммиачной среды в присутствии окислителей $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и др.

Комплексометрическое определение марганца возможно лишь тогда, когда последний находится в низшей степени окисления, т. е. в виде Mn(II). Во избежание окисления марганца в щелочной среде кислородом воздуха титрование должно проводиться в присутствии восстановителя, в качестве которого обычно применяется солянокислый гидроксил-амин или аскорбиновая кислота. Комплексометрическому определению Mn(II) с индикатором хромогенчерным ET-00 мешают железо, алюминий, кальций, магний и ионы тяжелых металлов, поэтому марганец должен быть отделен от ионов этих металлов. Мешающего влияния следов тяжелых металлов можно избежать, если комплексометрическое определение марганца проводить методом обратного титрования избытка комплексона цинком с индикатором хромогенчерным ET-00.

Таким образом, для комплексометрического определения железа, алюминия, кальция, магния и марганца в марганцевых рудах достаточно эти компоненты разделить таким образом, чтобы в одной части содержались железо и алюминий, в другой — кальций и магний и в третьей — марганец¹. Проще всего это разделение достигается, если из смеси

¹ В тех случаях, когда в марганцевых рудах нужно определить только один марганец, его определяют из отдельной навески одним из распространенных объемных ме-

элементов осадить полуторные окислы вместе с марганцем в аммиачной среде персульфатом аммония и после растворения осадков переосадить их уротропином. По этой схеме анализа в осадке остаются железо, алюминий, фосфор и титан, если он присутствует в пробе, в аммиачном растворе — кальций и магний, а в уротропиновом — марганец.

Для оценки возможности применения этой схемы были проанализированы два образца марганцевой руды, значительно различающиеся по составу. В ходе анализа этих проб из каждого осадка и каждого фильтрата отбирались части, которые были высушены и отданы на спектральный анализ.

Таблица 17

Распределение компонентов марганцевой руды после персульфатного и уротропинового осаждения полуторных окислов (образец 1)

| Компонент | Содержание в исходной руде, % | Состав осадков после обработки | | | Состав фильтратов после обработки | | |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|-----------------------------------|--------|-------------|
| | | персульфатом | | уротропином | персульфатом | | уротропином |
| | | 1-й осадок | 2-й осадок | | 1-й | 2-й | |
| Fe ₂ O ₃ | 3,49 | Очень много | Очень много | Очень много | Нет | Нет | Следы |
| Al ₂ O ₃ | 0,22 | Есть | Есть | Есть | Следы | Следы? | Следы? |
| MnO | 6,97 | Очень много | Очень много | Следы | Нет | Нет | Много |
| CaO | 16,97 | Есть | Следы | Нет | Много | Есть | Нет |
| MgO | 2,33 | > | > | Следы | > | > | > |
| P ₂ O ₅ | 0,1 | > | Есть | Есть | Нет | Нет | > |
| Cu, Pb, Zn, Ni, Co | Мало | Мало | Мало | Следы | > | > | Следы |

Как видно из табл. 17—18, результаты анализа осадков после первого и второго персульфатного осаждения подтверждают необходимость переосаждения первого осадка, так как он содержит еще заметные количества магния и в меньшей степени кальция; второй осадок этих элементов практически не содержит.

Осадок полуторных окислов после осаждения их уротропином в основном состоит из гидроокисей железа и алюминия, а также фосфора и незначительного количества марганца, которым можно пренебречь.

Анализы первого и второго фильтратов показывают, что они содержат только кальций и магний и свободны от примесей за исключением следов алюминия. Это указывает на то, что фильтраты свободны от следов тяжелых металлов, которые в заметных количествах присутствуют в исходных пробах.

В связи с этим обеспечивается высокая четкость титрования кальция и магния без введения маскирующих веществ. Напротив, тяжелые металлы (Cu и др.) обнаруживаются в уротропиновом фильтрате, содержащем весь марганец, и вызывают помехи при прямом комплексометрическом определении марганца в рудах. Обратное же титрование избытка комплексона раствором соли цинка оказывается вполне удовлетворительным, так как мешающие элементы остаются связанными с комплексоном и не блокируют индикатор.

При определении железа, алюминия и титана каких-либо помех не возникает.

Тодов (см., например: Ю. С. Ляликов, Н. С. Ткаченко, А. В. Добржанский, В. И. Сакунов. Анализ железных, марганцевых руд и агломератов. М., «Металлургия», 1966).

**Распределение компонентов марганцевой руды после персульфатного
и уротропинового осаднения полуторных окислов
(образец 2)**

| Компонент | Содержание в исходной руде, % | Состав осадков после обработки | | | Состав фильтратов после обработки | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------------|-------|------------------|
| | | персульфатом | | уротропином | персульфатом | | уротро- пином |
| | | 1-й осадок | 2-й осадок | | 1-й | 2-й | |
| Fe ₂ O ₃ | 14,63 | Очень много | Очень много | Очень много | Нет | Нет | Нет |
| Al ₂ O ₃ | 2,29 | Много | Много | Много | Следы | > | > |
| MnO | 5,45 | Очень много | Очень много | Следы | Нет | > | Много |
| CaO | 14,49 | Мало | Следы | Нет | Много | > | Нет |
| MgO | 3,21 | Есть | > | Следы | > | Следы | Следы |
| P ₂ O ₅ | 0,29 | Много | Много | Много | Нет | Нет | Нет |
| Cu, Pb, Zn, Ni, Co | Есть | Мало | Следы | Следы | > | > | Следы |

Таблица 19

**Результаты ускоренного валового анализа
карбонатной марганцевой руды
(в процентах)**

| Компонент | Классиче- ский метод | Ускоренный метод | | |
|------------------------------------|-------------------------|------------------|-------------|-------------|
| | | 1-я навеска | 2-я навеска | 3-я навеска |
| SiO ₂ | 12,68 | 12,75 | 12,82 | 12,94 |
| TiO ₂ | Нет | Нет | Нет | Нет |
| Al ₂ O ₃ | 1,19 | 1,22 | 1,29 | 1,19 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,10 | 1,28 | 1,24 | 1,22 |
| FeO | 7,11 | 7,11 | 7,11 | 7,11 |
| MnO | 39,66 | 40,00 | 39,84 | 39,95 |
| CaO | 4,24 | 4,25 | 4,31 | 4,31 |
| MgO | 3,96 | 3,57 | 3,61 | 3,53 |
| Na ₂ O | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 |
| K ₂ O | Нет | Нет | Нет | Нет |
| P ₂ O ₅ | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,17 |
| S | 0,59 | 0,59 | 0,59 | 0,59 |
| SO ₃ | Нет | Нет | Нет | Нет |
| H ₂ O ⁺ | 3,35 | 3,35 | 3,35 | 3,35 |
| H ₂ O ⁻ | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 |
| CO ₂ | 25,29 | 25,29 | 25,29 | 25,29 |
| C | Нет | Нет | Нет | Нет |
| Сумма | 200,38 | 100,62 | 100,66 | 100,69 |
| Количество O в пере- счете на S | | 0,30 | 0,30 | 0,30 |
| | | 100,08 | 100,32 | 100,39 |

В табл. 19 приведены результаты ускоренного валового анализа и анализа, проведенного по классической схеме, а в табл. 20 — результаты сокращенного анализа и результаты, полученные по схеме, принятой в химической лаборатории Геологического института Академии наук СССР.

Результаты сокращенного анализа карбонатной марганцевой руды классическим и ускоренным методами (в процентах)

| Компонент | Классический метод | Ускоренный метод | | |
|--------------------------------|--------------------|------------------|-------------|-------------|
| | | 1-я навеска | 2-я навеска | 3-я навеска |
| М.н.о. | 50,62 | 50,82 | 50,89 | 50,96 |
| Al ₂ O ₃ | 0,40 | 0,38 | 0,37 | 0,37 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,36 | 1,18 | 1,19 | 1,21 |
| MnO | 23,19 | 22,87 | 22,71 | 22,71 |
| CaO | 3,79 | 3,41 | 3,47 | 3,41 |
| MgO | 0,34 | 0,77 | 0,82 | 0,82 |
| CO ₂ | 17,50 | 17,50 | 17,50 | 17,50 |
| Сумма . . . | 97,20 | 96,93 | 96,95 | 96,98 |

Как следует из таблиц, результаты ускоренного анализа удовлетворительно совпадают с результатами анализа по обычной схеме. Ускоренный метод позволяет получать достаточно воспроизводимые результаты.

Ускоренные схемы анализа марганцевых руд сокращают время определения компонентов главной группы примерно в 2 раза. Выполнение анализа упрощается: не требуются весовые определения, за исключением определения SiO₂; сокращается потребность в платине; из одной навески можно определить также и марганец, который по классической схеме определяется из отдельной навески.

ХОД АНАЛИЗА

Разложение пробы

Навеску 0,5000 г марганцевой руды помещают в стакан емк. 150—200 мл, приливают 30—40 мл соляной кислоты (1 : 1), накрывают часовым стеклом, осторожно прибавляют 15—20 капель пергидроля (избегая сильного «вскипания» вследствие разложения H₂O₂) и кипятят содержимое стакана до возможно более полного растворения навески (обесцвечивания темных частиц). Если необходимо, можно вторично добавить 10—15 капель пергидроля и продолжить кипячение. После этого содержимое стакана разбавляют вдвое горячей дистиллированной водой, нагревают до кипения и отфильтровывают нерастворимый остаток через два фильтра (белая + синяя лента) диаметром 9 см, собирая фильтрат в стакан емк. 350 мл.

Нерастворимый остаток, перенесенный количественно на фильтр, промывают 6—8 раз горячим разбавленным раствором соляной кислоты (3 : 100) и затем 2—3 раза горячей водой. Фильтр с нерастворимым остатком помещают в платиновый тигель и озолотят. Нерастворимый остаток в тигле сплавляют с 2 г безводного углекислого натрия. Сплав выщелачивают горячей дистиллированной водой в стакан емк. 200 мл, растворяют его (под стеклом) в разбавленной соляной кислоте (1 : 4) и тщательно обмывают тигель той же кислотой. Полученный раствор объединяют с фильтратом от нерастворимого остатка.

Выделение и определение кремнекислоты (SiO₂)

Объединенный раствор ставят на закрытую плитку или водяную баню, упаривают его содержимое до влажных солей, приливают 30 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) и оставляют стоять в течение ночи.

На следующий день стакан погружают в водяную баню, которую нагревают до 60—70° С, и выделяют кремнекислоту при помощи 10 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина (реактив № 27), после прибавления которого содержимое стакана тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 мин. Стакан прикрывают часовым стеклом и оставляют стоять в бане еще 10—15 мин., затем его вынимают, дают полностью остыть, после чего осадок кремнекислоты отфильтровывают через фильтр с белой лентой диаметром 9 см и промывают 10—12 раз горячей разбавленной соляной кислотой (3 : 100). Фильтр с осадком SiO₂ помещают во взвешенный платиновый тигель, озоляют, прокаливают и взвешивают осадок, повторяя эту операцию до получения постоянного веса.

Затем, смочив осадок SiO₂ в тигле 5—6 каплями серной кислоты (1 : 1) и добавив 5—10 мл фтористоводородной кислоты, отгоняют SiO₂ в виде SiF₄. Для этого ставят тигель на негорячую закрытую плитку и упаривают до удаления HF. Тигель переставляют на более горячую плитку и выпаривают до прекращения выделения паров SO₃, после чего тигель прокаливают и взвешивают до получения постоянного веса. По разности между весом тигля с осадком SiO₂ и весом тигля после отгонки SiO₂ с HF находят вес P выделенной кремнекислоты.

Процентное содержание кремнекислоты рассчитывают по формуле

$$\% \text{ SiO}_2 = \frac{P \cdot 100}{n},$$

где n — навеска марганцевой руды, г.

Остаток в тигле после отгонки SiO₂ с HF сплавляют с 1 г безводного Na₂CO₃ и, выщелочив и растворив его в HCl, присоединяют к фильтрату после отделения кремнекислоты.

Совместное выделение гидроокисей железа, алюминия и марганца (IV)

Фильтрат после отделения кремнекислоты упаривают до объема ~ 150 мл и охлаждают до 30—40° С. Подготовленный таким образом раствор нейтрализуют аммиаком, не содержащим карбонатов (реактив № 1), до слабой мути, которую растворяют несколькими каплями соляной кислоты, затем добавляют 2 г надсернистого аммония и аммиак до слабого запаха, ставят стакан на плитку, нагревают до кипения и кипятят (7—10 мин.) до полной коагуляции гидроокисей железа, алюминия и марганца (IV) (образования марганцеватистой кислоты MnO(OH)₂). В процессе осаждения время от времени добавляют аммиак, потому что для полноты осаждения марганца необходимо, чтобы раствор все время был слабоаммиачным.

Осадок гидроокисей тотчас же отфильтровывают через фильтр (белая лента) диаметром 11—12,5 см, промывают 5—6 раз горячим нейтральным 2%-ным раствором хлористого аммония (реактив № 13) и смывают его с фильтра дистиллированной водой в стакан, в котором проводилось осаждение. Полученный 1-й фильтрат упаривают до небольшого объема и сохраняют. Следы осадка на фильтре растворяют, промывая его 4—5 раз небольшим количеством горячей разбавленной соляной кислоты (1 : 4), содержащей 10—20 капель пергидроля на 1 л. Промывные воды собирают в стакан со смывом осадком гидроокисей. По растворении осадка фильтр промывают 8—10 раз горячей дистиллированной водой и отбрасывают. В стакан с раствором гидроокисей прибавляют 5 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), если нужно, упаривают его до объема ~ 150 мл и повторяют осаждение гидроокисей аммиаком в присутствии надсернистого аммония так, как это описано выше.

Полученный осадок гидроокисей вновь отфильтровывают и промывают 8—10 раз нейтральным 2%-ным раствором хлористого аммония и смывают с фильтра водой в стакан, в котором велось осаждение. Следы осадка на фильтре растворяют, промывая его 4—5 раз горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 4), содержащей пергидроль, и затем 8—10 раз горячей дистиллированной водой, после чего фильтр отбрасывают. В стакан с осадком гидроокисей добавляют 5 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), кипятят раствор для разрушения H_2O_2 , упаривают до объема ~ 150 мл и охлаждают.

Фильтрат после повторного отделения гидроокисей объединяют с 1-м, нейтрализуют аммиаком до слабого запаха и упаривают до объема ~ 200 мл. Если при этом появится осадок (гидроокиси алюминия и марганца), то его отфильтровывают, промывают раствором хлористого аммония и, растворив в разбавленной соляной кислоте с H_2O_2 , присоединяют к раствору гидроокисей, а фильтрат вновь упаривают до объема ~ 200 мл, переносят в мерную колбу емк. 250 мл, охлаждают, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Этот раствор сохраняют для комплексометрического определения кальция и магния.

Отделение марганца от гидроокисей железа и алюминия

Холодный солянокислый раствор, содержащий железо, алюминий и марганец, нейтрализуют аммиаком по бумажке «конго» до начала ее побурения, затем добавляют в него 15 мл 25%-ного раствора уротропина и нагревают примерно до 90° С (кипячения следует избегать!). При этом железо и алюминий гидролитически осаждаются уротропином, а марганец остается в растворе. Для полной коагуляции осадка пробу оставляют на 15—20 мин. на теплой водяной бане, после чего гидроокиси отфильтровывают через фильтр (красная лента) диаметром 9 см. стакан, в котором велось осаждение, ополаскивают 3—4 раза теплым 0,5%-ным раствором уротропина, не перенося осадка со стенок стакана количественно на фильтр. Осадок на фильтре промывают 8—10 раз тем же раствором уротропина и по окончании промывания смывают с фильтра дистиллированной водой в стакан, в котором велось осаждение. Следы гидроокисей, оставшиеся на фильтре, растворяют, промывая их 6—8 раз горячим разбавленным раствором соляной кислоты (1 : 6) и собирая раствор в стакан со смытым осадком. Затем туда же добавляют еще 10—15 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), нагревают до растворения осадка и количественно переносят раствор в мерную колбу емк. 250 мл, охлаждают, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Этот раствор служит для комплексометрического определения железа и алюминия.

Полученный после отделения гидроокисей уротропинсодержащий фильтрат и промывные воды, если нужно, упаривают, переносят в мерную колбу емк. 250 мл, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Этот раствор служит для комплексометрического определения марганца.

Анализ солянокислого раствора

Железо и алюминий определяют в одной и той же аликвотной части раствора последовательным комплексометрическим титрованием.

Определение общего железа (Fe_2O_3)

Комплексометрическое определение железа. Из солянокислого раствора отбирают пипеткой аликвотную часть 50—100 мл (в зависимости от величины осадка гидроокисей в анализируемой пробе) и помещают

ее в коническую колбу емк. 250 мл. Если была взята аликвотная часть 50 мл, то добавляют 30 мл дистиллированной воды, если взято 100 мл, то воды не добавляют. Нагревают раствор до кипения и осторожно нейтрализуют его 10%-ным раствором аммиака по индикаторной бумажке «конго» до начала ее побурения.

В подготовленную таким образом пробу для создания в ней рН $\sim 1 \div 1,5$ вводят 3—4 мл 1 N HCl и нагревают до 40—50° С, добавляют 20 капель 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,05 M раствором комплексона III до перехода лиловой окраски сульфосалицилата железа в светло-зеленоватую, характерную для комплексоната железа.

Процентное содержание окиси железа рассчитывают по формуле

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{A \cdot B \cdot T \cdot 100}{B \cdot H},$$

где А — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование железа в аликвотной части раствора, мл; б — общий объем солянокислого раствора, мл; в — объем аликвотной части солянокислого раствора, мл; Т — титр раствора комплексона III по Fe₂O₃, г/мл; н — навеска, г.

Колориметрическое определение железа. При содержании железа ниже 2% его определяют колориметрически (см. стр. 81).

Комплексометрическое определение алюминия (Al₂O₃)

Комплексометрическое определение алюминия проводят в той же аликвотной части, в которой было определено железо. Для этого по оттитрованию железа в ту же пробу добавляют из бюретки определенный избыток комплексона III; при анализе марганцевых руд обычно достаточно 5,00 мл 0,05 M раствора.

Пробу нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин., добавляют в нее 1—2 капли индикатора метилового оранжевого и нейтрализуют разбавленным раствором аммиака (1 : 1) до перехода красного цвета раствора в желтый. Затем добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора (реактив № 19) ~ 50 мг индикатора ксиленолового оранжевого (реактив № 33) (цвет раствора при этом становится ярко-желтым) и оттитровывают избыток комплексона III стандартным раствором хлористого цинка (реактив № 117) до перехода окраски раствора в красный или красно-ватолозистый.

Этим титрованием определяют алюминий или сумму алюминия и титана, если титан присутствует в руде.

Процентное содержание алюминия рассчитывают по формуле

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(B - BK) \cdot T \cdot 6 \cdot 100}{H \cdot B} - 6380 \cdot \Gamma,$$

где В — объем раствора комплексона III, введенный в испытываемый раствор после оттитровывания железа, мл; Б — объем раствора хлористого цинка, пошедший на обратное титрование избытка комплексона III, мл; К — коэффициент пересчета объема раствора хлористого цинка в объем раствора комплексона III; Т — титр раствора комплексона III по Al₂O₃, г/мл; б — общий объем солянокислого раствора, мл; в — объем аликвотной части солянокислого раствора, мл; н — навеска, г; 0,6380 — коэффициент пересчета TiO₂ в Al₂O₃; Г — процентное содержание TiO₂ в пробе. В марганцевых рудах эта величина невелика, так что ею обычно пренебрегают.

Колориметрическое определение титана (TiO₂)

В марганцевой руде титан определяют колориметрически из аликвотной части солянокислого раствора полуторных окислов после перевода раствора в сернокислый (выпариванием с H₂SO₄) по реакции с перекисью водорода (см. стр. 80).

Колориметрическое определение фосфора (P₂O₅)

Фосфор в марганцевой руде определяют колориметрически в аликвотной части солянокислого раствора после перевода его в азотно-кислый (см. стр. 84).

Анализ уротропинсодержащего фильтрата

Комплексометрическое определение марганца (MnO)

От уротропинсодержащего фильтрата (в котором находится весь марганец пробы в случае валового анализа или весь растворимый карбонатный марганец — в случае сокращенного анализа) отбирают аликвотную часть 50 мл, переносят ее в коническую колбу емк. 250 мл, добавляют 30 мл дистиллированной воды, 0,5 г солянокислого гидроксиламина, вводят определенный избыток комплексона III в зависимости от предполагаемого содержания марганца (при содержании до 30% MnO достаточно 10,00 мл, свыше 30% — следует брать 15,00 мл), добавляют 5 мл хлоридно-аммиачно-щелочного буферного раствора (реактив № 21) для создания в растворе pH ~9 (проверка универсальной индикаторной бумажкой) и около 30 мг индикатора хромогенчерного ET-00 (реактив № 42). Подготовленный таким образом раствор титруют методом обратного титрования 0,05 М раствором хлористого цинка (реактив № 117) до перехода его окраски из синей в винно-красную.

Процентное содержание закиси марганца рассчитывают по формуле

$$\% \text{MnO} = \frac{(B - B \cdot K) \cdot b \cdot T \cdot 100}{n \cdot v},$$

где В — объем раствора комплексона III, введенный в испытываемый раствор, мл; Б — объем раствора хлористого цинка, пошедший на обратное титрование избытка комплексона III, мл; К — коэффициент пересчета объема раствора хлористого цинка в объем раствора комплексона III; б — общий объем фильтрата, мл; в — объем аликвотной части фильтрата, мл; Т — титр раствора комплексона III по MnO, г/мл; n — навеска, г.

Анализ фильтрата после двукратного отделения полуторных окислов вместе с марганцем

Комплексометрическое определение кальция (CaO)

От объединенного фильтрата после отделения гидроокисей железа, алюминия и марганца (IV) отбирают пипеткой аликвотную часть 25 мл, переносят ее в коническую колбу емк. 500 мл и добавляют 225 мл дистиллированной воды. Для установления необходимого значения pH в раствор в качестве вспомогательного индикатора вводят 1—2 капли индикатора малахитового зеленого (реактив № 34) (цвет раствора при этом становится светло-бирюзовым), затем добавляют ~5—8 мл 5 М КОН до обесцвечивания раствора, после чего добавляют еще избыток его в количестве 5—7 мл. К полученному сильнощелочному раствору с pH ~13 добавляют 30—50 мг индикатора флуорексона (реактив № 41); раствор при этом приобретает легкий желтоватый цвет с интенсивной зеленой

флуоресценцией. Окрашенный таким образом раствор титруют 0,05—0,025 *M* раствором комплексона III до перехода цвета в розовый (оранжево-розовый) с уменьшением зеленой флуоресценции.

Титрование в тех же условиях, но при $\text{pH} \sim 12$ можно проводить, применяя в качестве индикатора мурексид (см. стр. 86).

Процентное содержание окиси кальция рассчитывают по формуле

$$\% \text{CaO} = \left(\frac{A \cdot b \cdot T}{v} - \Delta \text{CaO} \right) \cdot \frac{100}{n},$$

где *A* — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в аликвотной части фильтрата, *мл*; *b* — общий объем фильтрата, *мл*; *v* — объем аликвотной части фильтрата, *мл*; *T* — титр раствора комплексона III по CaO, *г/мл*; ΔCaO — поправка на содержание CaO в желатине, *г* (см. стр. 147); *n* — навеска, *г*.

Комплексометрическое определение магния (MgO)

Магний рассчитывают по разности после комплексометрических определений в одной аликвотной части суммы кальция и магния, а в другой аликвотной части — кальция.

Для определения суммы кальция и магния от аммиачно-персульфатного фильтрата отбирают аликвотную часть 25 *мл* в коническую колбу емк. 500 *мл*, прибавляют 225 *мл* дистиллированной воды, 5 *мл* 25%-ного раствора NH_4OH для создания в испытываемом растворе $\text{pH} \sim 9$ (здесь нет необходимости добавлять буферный раствор, так как анализируемый раствор содержит большое количество аммонийных солей) и около 30 *мг* хромогенчерного ET-00 (реактив № 42).

Подготовленный таким образом раствор титруют 0,05 *M* раствором комплексона III до перехода его окраски из винно-красной в синюю.

Процентное содержание окиси магния рассчитывают по формуле

$$\% \text{MgO} = \frac{(B - A) \cdot b \cdot T \cdot 100}{n \cdot v},$$

где *B* — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование суммы кальция и магния в аликвотной части фильтрата, *мл*; *A* — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в аликвотной части фильтрата, *мл*; *b* — общий объем фильтрата, *мл*; *v* — объем аликвотной части фильтрата, *мл*; *T* — титр раствора комплексона III по MgO, *г/мл*; *n* — навеска, *г*.

Глава VIII

АНАЛИЗ СИДЕРИТОВ И ДРУГИХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

ВВЕДЕНИЕ

Сидериты представляют собой железистые карбонатные породы, применяющиеся в промышленности как железные руды. В чистом виде они представлены минералом сидеритом — карбонатом закиси железа (FeCO_3). Обычно содержат изоморфные примеси марганца, магния и кальция. В виде примесей содержат различный карбонатный, песчано-глинистый или углистый материал, а также пирит, фосфаты закисного железа, железистые хлориты, окислы и гидроокислы железа и т. д.

Полный анализ сидеритов как железной руды проводится унифицированными методами анализа железных руд, включающими определения CO_2 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , S , H_2O^+ , H_2O^- , а также Cr_2O_3 , V_2O_5 , NiO , CoO , ZnO , As .

При геологических исследованиях, задачей которых является выяснение условий генезиса и установление вещественного состава, анализ сидеритов и других железистых карбонатных пород обычно выполняют по довольно сложной и трудоемкой схеме «рационального» анализа, по которой отдельные компоненты определяют методами классического анализа [20, 21]. Согласно этой схеме, навеску породы обрабатывают при 5-минутном кипячении разбавленной соляной кислотой (5 : 100). При этом в минеральном нерастворимом остатке остается основная силикатная часть породы, а в солянокислую вытяжку переходят железо, кальций и магний, входящие в состав карбонатной части породы, а также алюминий, магний и железо вследствие частичного разложения лептохлоритов и других легкорастворимых силикатов. Анализ сидеритов, таким образом, включает определение: 1) минерального нерастворимого остатка; 2) Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO и MgO в солянокислой вытяжке; 3) CO_2 , FeO и MnO , а также иногда P_2O_5 и SO_3 из отдельных навесок.

Применение комплексометрии позволило [52] разработать ускоренный метод анализа сидеритов. Комплексометрическому определению железа и алюминия посвящено большое количество исследований, среди которых особый интерес для нас имели работы [4—6, 83], в которых рекомендуется применять в качестве металлиндикатора для определения железа сульфосалициловую кислоту. Комплексометрическому определению алюминия мешают большие количества железа, поэтому часто рекомендуют предварительно отделять его от алюминия при помощи электролиза на ртутном катоде, экстракции или щелочной обработки. При ускоренном анализе сидеритов мы стремились избежать предварительного отделе-

ния железа, так как эта операция значительно усложнила бы выполнение массовых определений. Лучшие результаты определения железа и алюминия в сидеритах были получены в том случае, когда комплексометрическое титрование проводили при условиях, рекомендованных А. А. Башкирцевой [5]. Определить алюминий с достаточной степенью

Таблица 21

Результаты анализа сидеритов, полученные обычным и ускоренным комплексометрическим методами

| Содержание, % | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------|----------------------------|---------------|----------------------------|--|--|----------------|-------------------|
| Fe ₂ O ₃ | | Al ₂ O ₃ | | CaO | | MgO | | MnO | | м.н.о. | |
| оксидометрический метод | комплексометрический метод | весовой метод (по разности) | комплексометрический метод | весовой метод | комплексометрический метод | весовой метод | комплексометрический метод | из отдельной навески окислением персульфатом аммония | из аликвотной части раствора с формальдоксидом | обычный анализ | ускоренный анализ |
| 43,44 | 43,39 | 1,74 | 1,59 | 4,02 | 3,87 | 6,29 | 6,50 | 0,52 | 0,64 | 12,68 | 12,88 |
| | 43,54 | | 1,31 | | 4,00 | | 6,44 | | | | 12,92 |
| 33,50 | 33,40 | 4,18 | 3,31 | 2,80 | 2,74 | 3,62 | 3,74 | 0,82 | 0,90 | 31,26 | 31,62 |
| | 33,71 | | 3,45 | | 2,74 | | 3,74 | | 0,85 | | 31,44 |
| 1,23 | 41,52 | 2,67 | 1,71 | 3,04 | 3,45 | 1,45 | 1,77 | 0,82 | 0,85 | 25,46 | 25,60 |
| | 41,58 | | 1,27 | | 3,45 | | 1,67 | | 0,90 | | 25,60 |
| 33,67 | 33,84 | 2,35 | 2,03 | 3,66 | 3,62 | 5,56 | 5,67 | 0,54 | 0,63 | 28,22 | 28,14 |
| | 33,56 | | 1,93 | | 3,56 | | 5,57 | | 0,66 | | 28,16 |
| 33,87 | 33,96 | 2,15 | 1,08 | 8,42 | 8,49 | 8,79 | 8,96 | 0,72 | 0,88 | 14,68 | 14,46 |
| | 33,87 | | 0,90 | | 8,36 | | 8,98 | | 0,88 | | 14,58 |
| 43,01 | 43,20 | 1,75 | 1,75 | 3,22 | 3,45 | 4,05 | 3,89 | 0,35 | 0,38 | 16,92 | 16,86 |
| | 43,39 | | 1,00 | | 3,23 | | 3,98 | | 0,44 | | 16,90 |
| 31,25 | 31,34 | 1,79 | 1,50 | 3,10 | 3,01 | 4,05 | 4,23 | 0,52 | 0,55 | 37,72 | 37,20 |
| | 31,37 | | 1,16 | | 3,15 | | 4,23 | | 0,59 | | 37,20 |
| 43,62 | 43,76 | 1,14 | 1,35 | 3,46 | 3,42 | 6,89 | 6,89 | 0,57 | 0,64 | 12,66 | 12,46 |
| | 43,64 | | 0,90 | | 3,42 | | 6,99 | | 0,66 | | 12,70 |
| 37,69 | 37,33 | 0,97 | 0,95 | 3,48 | 3,56 | 6,61 | 6,89 | 0,95 | 0,96 | 19,68 | 19,66 |
| | 37,46 | | 0,86 | | 3,56 | | 6,95 | | 1,07 | | 19,88 |

точности оказалось возможным без предварительного отделения железа, если для титрования брать небольшие аликвотные части раствора (25 мл из 250 мл), что приблизительно соответствует навеске пробы 0,05 г.

Полуторные окислы отделяют методом гомогенного осаждения их урогропином [78]. Этот метод позволяет даже при однократном их осаждении избежать заметного захвата осадком ионов двухвалентных металлов.

В урогропинсодержащем фильтрате после отделения полуторных окислов определяют кальций, магний и марганец.

Для комплексометрического определения суммы кальция и магния в качестве металлдииндикатора применен бериллон II ИРЕА, который, как было показано [51], позволяет проводить титрование в присутствии ряда обычно мешающих ионов тяжелых металлов, например, ионов меди и никеля, которые даже в ничтожных количествах мешают комплексометрическому титрованию с индикатором хромогенчерным ЕТ-00.

Если титрование проводить в присутствии восстановителя — аскорбиновой кислоты или солянокислого гидроксиламина, то марганец (II) количественно титруется в сумме с кальцием и магнием.

Кальций определяют комплексметрически в отдельной аликвотной части с индикатором флуорексоном или мурексидом [44, 61, 77]. Марганец определяют колориметрически в аликвотной части раствора с формальдоксимом, который в присутствии аммиака дает с марганцем винно-красное окрашивание [33, 79, 83].

Содержание магния вычисляется по разности.

В табл. 21 сравниваются результаты ускоренного комплексометрического и «классического» анализов сидеритов.

Как следует из таблицы, комплексометрические определения железа (общего), кальция и магния удовлетворительно совпадают с результатами классического анализа. Данные колориметрического определения марганца с формальдоксимом из аликвотной части раствора совпадают с результатами, полученными при определении его из отдельной навески. Лишь результаты определения алюминия оказываются ниже, чем при весовом определении по разности, так как все ошибки при весовом определении компонентов полуторных окислов накладываются на результаты определения алюминия и завышают их.

ХОД АНАЛИЗА

Определение двуокиси углерода (CO₂)

См. анализ карбонатных пород, стр. 118

Получение солянокислой вытяжки и определение минерального нерастворимого остатка

Навеску тонкорастертой пробы 0,5000 г¹ помещают в стакан емк. 150—200 мл и прибавляют 100 мл разбавленной соляной кислоты (5 : 100) плюс дополнительный объем той же кислоты, необходимый на нейтрализацию карбонатной части. При навеске 0,5 г этот добавочный объем соляной кислоты рассчитывают по процентному содержанию CO₂ в породе умножением его на коэффициент 0,4. После добавления кислоты стакан накрывают часовым стеклом, ставят на плитку, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин. Не охлаждая пробы, минеральный нерастворимый остаток отфильтровывают через два фильтра (белая + синяя лента) диаметром 9 см, переносят его количественно на фильтр и промывают 10—12 раз горячей разбавленной соляной кислотой (3 : 100).

Фильтр с минеральным нерастворимым остатком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают осадок в муфеле при 800—900° С до получения постоянного веса.

Процентное содержание минерального нерастворимого остатка (м. н. о.) рассчитывают по формуле

$$\% \text{ м. н. о.} = \frac{p \cdot 100}{n},$$

где p — вес минерального нерастворимого остатка, г; n — навеска породы, г.

Анализ солянокислой вытяжки

Отделение железа и алюминия от кальция, магния и марганца гидролизом при помощи уротропина

Фильтрат, полученный после отделения минерального нерастворимого остатка, представляющий собой солянокислую вытяжку из породы, собирают в стакан емк. 350 мл, окисляют в нем двухвалентное железо добав-

¹ Точная навеска значительно упрощает расчет.

лением 10—15 капель 30%-ной перекиси водорода (до перехода цвета раствора из зеленого в желтый), раствор кипятят до полного разрушения избытка перекиси водорода и охлаждают.

Остывший раствор нейтрализуют разбавленным аммиаком (2 : 3) до появления легкой мути, которую растворяют 3—4 каплями соляной кислоты (уд. вес 1,19), затем в пробу прибавляют 15 мл 25%-ного раствора уротропина и нагревают до 90° С (кипячения следует избегать!).

Для полной коагуляции осадка стакан ставят на 15—20 мин. на теплую водяную баню, после чего осадок гидроокисей отфильтровывают через фильтр (красная лента) диаметром 11—12,5 см, не стремясь перенести осадок со стенок стакана количественно на фильтр. Осадок на фильтре промывают 10—12 раз теплым 0,5%-ным раствором уротропина, после чего его смывают с фильтра дистиллированной водой в стакан, в котором велось осаждение.

Следы гидроокисей, оставшиеся на фильтре, растворяют, промывая его 6—8 раз горячим разбавленным раствором соляной кислоты (1 : 6) и собирая раствор в стакан со смывым осадком. Затем туда же добавляют 10—15 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), нагревают до растворения осадка и количественно переносят раствор в мерную колбу емк. 250 мл.

По охлаждении объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Этот солянокислый раствор служит для комплексометрического определения в нем железа и алюминия.

Бесцветный уротропинсодержащий фильтрат, полученный после отделения гидроокисей, если нужно, упаривают, переносят в мерную колбу емк. 250 мл, охлаждают, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученный раствор служит для комплексометрического определения кальция и магния и колориметрического определения марганца.

Анализ солянокислого раствора после растворения гидроокисей

Железо и алюминий определяют в одной и той же аликвотной части раствора последовательным комплексометрическим титрованием.

Комплексометрическое определение железа¹ (Fe₂O₃)

От солянокислого раствора, полученного растворением осадка гидроокисей, отбирают пипеткой аликвотную часть 25 мл, переносят в коническую колбу емк. 250 мл, добавляют 50—60 мл дистиллированной воды и осторожно нейтрализуют разбавленным аммиаком (2 : 3) до появления исчезающей при перемешивании мути, которую затем растворяют 2—3 каплями соляной кислоты (1 : 1). В нейтрализованную таким образом пробу для создания в ней рН около 1—1,5 вводят 3—4 мл 1 N HCl (реактив 79). Раствор осторожно нагревают до 40—50° С, добавляют в него в качестве индикатора 20 капель 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,05 M раствором комплексона III (реактив 89) до перехода лилово-красной окраски раствора в светящуюся лимонно-желтую.

Определяемое таким образом в солянокислой вытяжке общее количество железа (ж), выраженное в процентах окиси железа, рассчитывают по формуле

$$ж = \frac{A \cdot 6 \cdot T \cdot 100}{V \cdot n},$$

¹ Растворимое закисное железо определяют из отдельной навески (см. стр. 113).

где А — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование железа в аликвотной части раствора, *мл*; б — общий объем солянокислого раствора, *мл*; в — объем аликвотной части солянокислого раствора, *мл*; Т — титр раствора комплексона III по Fe_2O_3 , *г/мл*; н — навеска, *г*.

Процентное содержание Fe_2O_3 в анализируемой пробе рассчитывают после определения в ней закисного железа по формуле

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{ж} - \% \text{FeO} \cdot 1,111,$$

где ж — общее содержание железа, выраженное в процентах окиси железа; $\% \text{FeO}$ — содержание растворимого закисного железа в породе, определенное из отдельной навески (см. стр. 113); 1,111 — коэффициент пересчета FeO в Fe_2O_3 .

Комплексометрическое определение алюминия (Al_2O_3)

Алюминий определяют в той же аликвотной части, в которой было оттитровано железо. Для этого в нее из бюретки добавляют определенный объем комплексона III в избытке по отношению к ожидаемому содержанию алюминия. Обычно для этого бывает достаточно 5,00—10,00 *мл* 0,05 М раствора комплексона III.

Пробу нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин., затем добавляют в нее 1—2 капли индикатора метилового оранжевого и нейтрализуют разбавленным аммиаком (1:1) до перехода красного цвета раствора в желтый, добавляют 5 *мл* ацетатного буферного раствора (реактив № 19); при этом рН раствора принимает значение 4,5—5. Раствор охлаждают до 20—30°С, добавляют 30—50 *мг* индикатора ксиленолового оранжевого (реактив № 33) до перехода окраски раствора в ярко-желтую и оттитровывают избыток комплексона III стандартным раствором хлористого цинка (реактив 117) до перехода цвета раствора в красный или красновато-золотистый.

Процентное содержание окиси алюминия рассчитывают по формуле

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(B - KB) \cdot T \cdot b \cdot 100}{n \cdot v},$$

где В — объем раствора комплексона III, введенный в испытываемый раствор после оттитровывания железа, *мл*; Б — объем стандартного раствора хлористого цинка, пошедший на обратное титрование избытка комплексона III, *мл*; К — коэффициент пересчета объема раствора хлористого цинка в объем раствора комплексона III; Т — титр раствора комплексона III по Al_2O_3 , *г/мл*; б — общий объем солянокислого раствора, *мл*; в — объем аликвотной части солянокислого раствора, *мл*; н — навеска, *г*.

Анализ уротропинсодержащего фильтрата

Комплексометрическое определение кальция (CaO)

Комплексометрическое определение кальция проводят с индикатором флуорексоном или мурексидом.

Титрование кальция с индикатором флуорексоном. От уротропинсодержащего фильтрата отбирают пипеткой аликвотную часть 50 *мл*, переносят ее в коническую колбу емк. 500 *мл*, добавляют 200 *мл* дистиллированной воды и около 50 *мг* аскорбиновой кислоты или солянокислого гидросиламина.

Для установления в растворе необходимого значения рН в качестве вспомогательного индикатора добавляют 1—2 капли малахитового зеленого (реактив № 34) до перехода окраски раствора в светло-бирюзовую, после чего добавляют ~ 6—8 *мл* 3 М раствора КОН (реактив № 48)

до обесцвечивания индикатора и еще избыток его 8—10 *мл.* чем достигается значения $pH \sim 13$. Затем в пробу прибавляют 30—50 *мг* индикатора флуорексона (реактив № 41) до перехода окраски раствора в желтоватую с интенсивной зеленой флуоресценцией и титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода его цвета в оранжево-розовый при резком уменьшении зеленой флуоресценции. Подготовка каждого раствора должна проводиться непосредственно перед титрованием, а не заранее.

Процентное содержание окиси кальция рассчитывается по формуле

$$\%CaO = \frac{A \cdot b \cdot T \cdot 100}{n \cdot v},$$

где *A* — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в аликвотной части фильтрата, *мл*; *b* — общий объем фильтрата, *мл*; *v* — объем аликвотной части фильтрата, *мл*; *T* — титр раствора комплексона III по CaO, *г/мл*; *n* — навеска, *г*.

Титрование кальция с индикатором мурексидом. От уротропинсодержащего фильтрата отбирают пипеткой аликвотную часть 50 *мл*, переносят ее в коническую колбу емк. 500 *мл*, добавляют 200 *мл* дистиллированной воды, 7—8 *мл* 3 *М* раствора КОН для того, чтобы создать в растворе $pH \sim 12$, и 30—50 *мг* индикатора мурексида (реактив № 38) до перехода окраски раствора в розовую. Подготовленный таким образом раствор титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода розового цвета в лиловый или аметистовый (формулу расчета см. выше).

Комплексометрическое определение магния (MgO)

Магний определяют по расчету после комплексометрических определений кальция и суммы кальция, магния и марганца.

Определение суммы кальция, магния и марганца с индикатором бериллоном II ИРЕА. От уротропинсодержащего фильтрата отбирают пипеткой аликвотную часть 50 *мл*, переносят в коническую колбу 250 *мл*, добавляют 50 *мл* дистиллированной воды, около 50 *мг* аскорбиновой кислоты или солянокислого гидроксилamina, 10 *мл* хлоридно-аммиачно-щелочной буферной смеси (реактив № 21) — pH раствора при этом становится равным 10,5—11 — затем добавляют 30—50 *мг* индикатора бериллона II ИРЕА (реактив № 31) и титруют 0,05 *М* раствором комплексона III окрашенный в сине-голубой цвет раствор до перехода его окраски в лиловую (аметистовую). Процентное содержание окиси магния рассчитывают по формуле

$$\%MgO = \frac{(B - A) \cdot T \cdot b \cdot 100}{n \cdot v} - 0.568 \cdot B,$$

где *B* — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование суммы кальция, магния и марганца в аликвотной части фильтрата, *мл*; *A* — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в аликвотной части фильтрата, *мл*; *T* — титр раствора комплексона III по MgO, *г/мл*; *b* — общий объем фильтрата, *мл*; *v* — объем аликвотной части фильтрата, *мл*; 0,568 — коэффициент пересчета процентного содержания MnO в процентное содержание MgO; *B* — содержание окиси марганца в пробе, %.

Колориметрическое определение марганца (MnO)

Марганец определяют колориметрически по реакции с формальдоксимом в аммиачной среде. Для этого от уротропинсодержащего фильтрата отбирают пипеткой аликвотную часть 10 или 25 *мл*, переносят в мерную колбу емк. 100 *мл* и далее поступают так, как изложено на стр. 87 при анализе силикатов.

Определение растворимого закисного железа (FeO)

Растворимое закисное железо определяют под током CO_2 в конической колбе 250 мл из жаростойкого стекла. Колбу закрывают каучуковой пробкой с двумя стеклянными трубками, как показано на рис. 18.

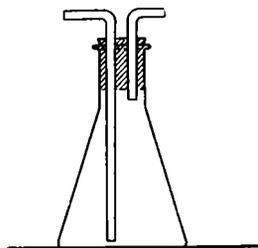


Рис. 18. Колба для перевода из породы в раствор и определения растворимого закисного железа в токе CO_2

Длинную трубку через две промывные склянки (одна с дистиллированной водой, другая — с раствором CuSO_4) присоединяют к аппарату Киппа для получения CO_2 .

Навеску породы 0,5000 г помещают в коническую колбу и добавляют 100 мл разбавленной соляной кислоты (5:100) плюс дополнительный объем той же кислоты, необходимый на нейтрализацию карбонатной части. Этот добавочный объем соляной кислоты рассчитывают по процентному содержанию CO_2 в породе умножением его на коэффициент 0,4. Колбу закрывают пробкой с трубками, пускают равномерно ток CO_2 . Ставят колбу на плитку, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин., держа пробу все время под током CO_2 .

По окончании кипячения раствор вместе с нерастворимым остатком переносят дистиллированной водой в фарфоровую чашку, добавляют 10 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), 5 мл фосфорной кислоты (уд. вес 1,7), 5—7 капель индикатора дифениламинсульфоната натрия или бария (реактив № 32) и титруют 0,1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до фиолетового окрашивания раствора.

Процентное содержание растворимого закисного железа рассчитывают по формуле

$$\% \text{FeO} = \frac{A \cdot T \cdot 100}{n},$$

где A — объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пошедший на титрование пробы, мл; T — титр раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по FeO, г/мл; n — навеска, г.

Определение кислотнорастворимых сульфатов (SO_3)

Определение проводят из отдельной навески. Навеску породы 0,5000 г помещают в стакан емк. 350 мл, добавляют 100 мл разбавленной соляной кислоты (5:100), кипятят 5 мин., отфильтровывают нерастворимый остаток, промывают его несколько раз раствором соляной кислоты (3:100) и отбрасывают. В фильтрате обычным способом дважды осаждают аммиаком гидраты полуторных окислов и объединяют оба аммиачных фильтрата. Объединенный фильтрат подкисляют до слабокислой реакции соляной кислотой и, нагрев до кипения, осаждают сульфаты, добавляя 10—20 мл горячего раствора хлористого бария. В зависимости от ожидаемого количества в породе сульфатов применяют 1%-ный или 10%-ный раствор хлористого бария. Раствор с выделившимся осадком сульфата бария оставляют стоять в течение ночи.

На следующий день прозрачный раствор над осадком испытывают на полноту осаждения, прибавляя для этого несколько капель раствора

хлористого бария. Если нового осадка не образуется, то выпавший ранее сульфат бария отфильтровывают через два фильтра (белая + синяя лента), добавив в пробу немного фильтробумажной массы.

Осадок, количественно перенесенный на фильтр, промывают горячей дистиллированной водой до отсутствия реакции на ион хлора (проба с раствором азотнокислого серебра). Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, осторожно озолотят, прокаливают при 800°С и взвешивают, повторяя эту операцию до получения постоянного веса.

Процентное содержание SO_3 рассчитывают по формуле

$$\% \text{SO}_3 = \frac{A \cdot 0,3430 \cdot 100}{n},$$

где A — вес осадка BaSO_4 , г; 0,3430 — коэффициент пересчета BaSO_4 в SO_3 ; n — навеска, г.

РАСЧЕТ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗИСТЫХ КАРБОНАТОВ ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА

В результате химического анализа железистых карбонатов получают данные, характеризующие процентное содержание в них следующих компонентов: м. н. о., Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , MnO , CO_2 , P_2O_5 и иногда SO_3 .

В случае чистых карбонатов сумма эквивалентов окислов двухвалентных металлов в соответствии с правилом стехиометрии должна быть равной сумме эквивалентов кислотных окислов. Если же исследуемая карбонатная порода включает также силикаты (лептохлориты, глинистые минералы и т. п.), то за счет частичного растворения их в соляной кислоте при приготовлении солянокислой вытяжки сумма эквивалентов основных окислов двухвалентных металлов окажется несколько большей суммы эквивалентов кислотных окислов. При этом увеличение суммы оснований происходит вследствие выщелачивания из силикатов магния и закисного железа [20, 21]. Ввиду того что в этом случае нельзя точно определить, в каком соотношении избыточные магний и железо переходят в раствор, при пересчете принимают, что оба элемента переходят в раствор в эквивалентных количествах, т. е. избыток эквивалентов делят пополам. Однако в тех случаях, когда общее содержание магния оказывается меньше половины избыточного количества оснований, за избыточное количество магния принимают половину его общего содержания, а оставшийся избыток оснований относят за счет закисного железа.

Пересчет окислов на соли начинают с вычисления молекулярных отношений и расчета отклонения от стехиометрии Δ :

| К а т и о н ы | А н и о н ы |
|---|--|
| $\frac{\% \text{CaO}}{M_{\text{CaO}}} = a$ | $\frac{\% \text{CO}_2}{M_{\text{CO}_2}} = f$ |
| $\frac{\% \text{MnO}}{M_{\text{MnO}}} = b$ | $\frac{\% \text{P}_2\text{O}_5}{M_{\text{P}_2\text{O}_5}} = g$ |
| $\frac{\% \text{FeO}}{M_{\text{FeO}}} = c$ | $\frac{\% \text{SO}_3}{M_{\text{SO}_3}} = h$ |
| $\frac{\% \text{MgO}}{M_{\text{MgO}}} = d$ | |
| <hr style="width: 60%; margin: 0 auto;"/> $(a + b + c + d) - (f + 3g + h) = \Delta$ | |

I. Если Δ положительна ($+\Delta$), это значит, что имеется избыток FeO и MgO.

Распределение величины избытка этих катионов проводят следующим образом:

а) Если $\frac{\% \text{MgO}}{M_{\text{MgO}}} = d \geq 1/2 \Delta$, то молярный избыток MgO равный x ,

и молярный избыток FeO равный y , равны друг другу и каждый из них равен $\Delta/2$, т. е. $x=y=\Delta/2$, и, следовательно, избыток MgO (в %) = $=\Delta/2 \cdot M_{\text{MgO}}$, а избыток FeO (в %) = $\Delta/2 \cdot M_{\text{FeO}}$.

б) Если $\frac{\% \text{MgO}}{M_{\text{MgO}}} = d < \Delta/2$, то условно за избыток MgO (в %) принимают половину его процентного содержания: избыток MgO (в %) = $=1/2 \% \text{MgO}$, и, следовательно, $x=1/2 d$.

В этом случае молекулярный избыток FeO равен: $y=(\Delta-x) = (\Delta-1/2d)$ и избыток FeO (в %) = $(\Delta-1/2d) \cdot M_{\text{FeO}}$

II. Если Δ получается отрицательной ($-\Delta$), это значит, что в анализе имеется избыток CO₂. В этом случае x и y в расчетных формулах для солей будут равны нулю.

Расчет солей проводят по следующим формулам:

$$\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = g \cdot M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2};$$

$$\% \text{CaSO}_4 = h \cdot M_{\text{CaSO}_4};$$

$$\% \text{CaCO}_3 = (a - 3g - h) \cdot M_{\text{CaCO}_3};$$

$$\% \text{MnCO}_3 = e \cdot M_{\text{MnCO}_3};$$

$$\% \text{FeCO}_3 = (c - y) \cdot M_{\text{FeCO}_3};$$

$$\% \text{MgCO}_3 = (d - x) \cdot M_{\text{MgCO}_3}.$$

Правильность расчетов можно проверить, суммируя содержание перечисленных выше солей с соответствующими избытками FeO и MgO

Таблица 22

Молекулярные веса некоторых соединений

| Соединение | Молекулярный вес | Соединение | Молекулярный вес | Соединение | Молекулярный вес |
|---|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------|------------------|
| CaO | 56,08 | CaSO ₄ | 136,14 | CaMg(CO ₃) ₂ | 184,42 |
| MnO | 70,93 | CaCO ₃ | 100,09 | CO ₂ | 44,01 |
| FeO | 71,85 | MnCO ₃ | 114,94 | P ₂ O ₅ | 141,96 |
| MgO | 40,32 | FeCO ₃ | 115,86 | SO ₃ | 80,06 |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 310,20 | MgCO ₃ | 84,33 | | |

или CO₂ и процентным содержанием м. н. о., Al₂O₃ и Fe₂O₃. Эта сумма должна быть численно равна сумме результатов химического анализа.

В табл. 22 приводятся величины молекулярных весов, необходимые при расчетах.

Ниже приводятся примеры трех характерных случаев расчета результатов химического анализа железистых карбонатов на соли.

Пример 1.

Результаты анализа породы 1 (в %):

| | | | | | |
|--|-------|---------------|-------|---|-------|
| м. н. о. | 10,92 | FeO | 48,08 | MgO | 0,57 |
| Al ₂ O ₃ | 1,27 | MnO | 0,88 | P ₂ O ₅ | 0,32 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,93 | CaO | 1,24 | CO ₂ | 30,87 |

Сумма всех окислов составляет 96,08%.

Расчет молярных отношений и отклонения от стехиометрии:

| Катионы | Анионы |
|---|---|
| $a = \frac{\% \text{CaO}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{1,24}{56,08} = 0,0221$ | $f = \frac{\% \text{CO}_2}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{30,87}{44,01} = 0,7014$ |
| $b = \frac{\% \text{MnO}}{M_{\text{MnO}}} = \frac{0,88}{70,93} = 0,0124$ | $g = \frac{\% \text{P}_2\text{O}_5}{M_{\text{P}_2\text{O}_5}} = \frac{0,32}{141,96} = 0,0022$ |
| $c = \frac{\% \text{FeO}}{M_{\text{FeO}}} = \frac{48,08}{71,85} = 0,6692$ | $h = \frac{\% \text{SO}_3}{M_{\text{SO}_3}} = 0$ |
| $d = \frac{\% \text{MgO}}{M_{\text{MgO}}} = \frac{0,57}{40,32} = 0,0141$ | |

$$\Delta = (a + b + c + d) - (f + 3g + h) = 0,7178 - 0,7080 = +0,0098$$

Следовательно, имеется избыток FeO и MgO.

Согласно условию I, а

$$x = y = \Delta/2 = \frac{0,0098}{2} = 0,0049;$$

отсюда избыток MgO = 0,0049 · 40,32 = 0,20%, а избыток FeO = 0,0049 · 71,85 = 0,35%.

Расчет содержания солей

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = g \cdot M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 0,0022 \cdot 310,20 = 0,68\%,$$

$$\text{CaCO}_3 = (a - 3g) \cdot M_{\text{CaCO}_3} = (0,0221 - 0,0066) \cdot 100,09 = 1,55\%,$$

$$\text{MnCO}_3 = b \cdot M_{\text{MnCO}_3} = 0,0124 \cdot 114,94 = 1,43\%,$$

$$\text{FeCO}_3 = (c - \Delta/2) \cdot M_{\text{FeCO}_3} = (0,6692 - 0,0049) \cdot 115,86 = 76,97\%,$$

$$\text{MgCO}_3 (d - \Delta/2) \cdot M_{\text{MgCO}_3} = (0,0141 - 0,0049) \cdot 84,33 = 0,78\%.$$

Пример 2.

Результаты анализа породы 2 (в %):

| | | |
|---|---------------------|--|
| м. н. о. 20,44 | FeO 44,02 | MgO 0,43 |
| Al ₂ O ₃ 0,88 | MnO 1,38 | CO ₂ 27,60 |
| Fe ₂ O ₃ 0,47 | CaO 0,91 | P ₂ O ₅ 0,18 |

Сумма всех окислов составляет 96,31%.

Расчет молярных отношений и отклонения от стехиометрии:

| Катионы | Анионы |
|---|---|
| $a = \frac{\% \text{CaO}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{0,91}{56,08} = 0,0162$ | $f = \frac{\% \text{CO}_2}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{27,60}{44,01} = 0,6271$ |
| $b = \frac{\% \text{MnO}}{M_{\text{MnO}}} = \frac{1,38}{70,93} = 0,0195$ | $g = \frac{\% \text{P}_2\text{O}_5}{M_{\text{P}_2\text{O}_5}} = \frac{0,18}{141,96} = 0,0013$ |
| $c = \frac{\% \text{FeO}}{M_{\text{FeO}}} = \frac{44,02}{71,85} = 0,6127$ | |
| $d = \frac{\% \text{MgO}}{M_{\text{MgO}}} = \frac{0,43}{40,32} = 0,0107$ | |

$$\Delta = (a + b + c + d) - (f + 3g) = 0,6591 - 0,6310 = +0,0281$$

Следовательно, имеется избыток FeO и MgO $\Delta/2=0,0140$.

В нашем примере $d < \Delta/2$; следовательно, за избыток MgO (в %) мы принимаем

$$\frac{\% \text{ MgO}}{2} = \frac{0,43}{2} = 0,21\%$$

Для расчета избытка FeO находим величины x и y :

$$x = \frac{d}{2} = \frac{0,0107}{2} = 0,0054,$$

$$y = \Delta - x = 0,0281 - 0,0054 = 0,0227.$$

$$\text{Избыток FeO} = (\Delta - x) \cdot M_{\text{FeO}} = 0,0227 \cdot 71,87 = 1,63\%.$$

Расчет содержания солей

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = g \cdot M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 0,0013 \cdot 310,20 = 0,40\%,$$

$$\text{CaCO}_3 = (a - 3g) \cdot M_{\text{CaCO}_3} = (0,0162 - 0,0039) \cdot 100,09 = 1,23\%,$$

$$\text{MnCO}_3 = b \cdot M_{\text{MnCO}_3} = 0,0195 \cdot 114,94 = 2,24\%,$$

$$\text{FeCO}_3 = (c - y) \cdot M_{\text{FeCO}_3} = (0,6127 - 0,0227) \cdot 115,86 = 68,36\%,$$

$$\text{MgCO}_3 = (d - x) \cdot M_{\text{MgCO}_3} = (0,0107 - 0,0054) \cdot 84,33 = 0,45\%.$$

Пример 3.

Результаты анализа породы 3 (в %):

| | | | |
|--|-------|---|-------|
| м. н. о. | 11,62 | | |
| Al ₂ O ₃ | 1,24 | CaO | 1,22 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,94 | MgO | Нет |
| FeO | 48,10 | CO ₂ | 30,76 |
| MnO | 0,84 | P ₂ O ₅ | 0,30 |

Сумма всех окислов составляет 96,02%.

Расчет молярных отношений и отклонения от стехиометрии:

| Катионы | | Анионы | |
|--|--|--|--|
| $a = \frac{\% \text{ CaO}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{1,22}{56,08} = 0,0218$ | | $f = \frac{\% \text{ CO}_2}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{30,76}{44,01} = 0,6989$ | |
| $b = \frac{\% \text{ MnO}}{M_{\text{MnO}}} = \frac{0,84}{70,93} = 0,0118$ | | $g = \frac{\% \text{ P}_2\text{O}_5}{M_{\text{P}_2\text{O}_5}} = \frac{0,30}{141,96} = 0,0021$ | |
| $c = \frac{\% \text{ FeO}}{M_{\text{FeO}}} = \frac{48,10}{71,85} = 0,6695$ | | $h = \frac{\% \text{ SO}_3}{M_{\text{SO}_3}} = 0$ | |
| $d = \frac{\% \text{ MgO}}{M_{\text{MgO}}} = 0$ | | | |

$$\Delta = (a + b + c) - (f + 3g) = 0,7031 - 0,7052 = -0,0021$$

Следовательно, имеется избыток CO₂.

$$\text{Избыток CO}_2 = (\Delta) \cdot M_{\text{CO}_2} = 0,0021 \cdot 44,01 = 0,09\%.$$

Расчет содержания солей

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = g \cdot M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 0,0021 \cdot 310,20 = 0,65\%,$$

$$\text{CaCO}_3 = (a - 3g - h) \cdot M_{\text{CaCO}_3} = (0,0218 - 0,0063) \cdot 100,09 = 1,55\%,$$

$$\text{MnCO}_3 = b \cdot M_{\text{MnCO}_3} = 0,0118 \cdot 114,94 = 1,36\%,$$

$$\text{FeCO}_3 = c \cdot M_{\text{FeCO}_3} = 0,6695 \cdot 115,86 = 77,57\%.$$

Глава IX

АНАЛИЗ ИЗВЕСТКОВО-МАГНЕЗИАЛЬНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

ВВЕДЕНИЕ

Карбонатные породы разнообразны по вещественному составу, генезису и структуре. В «чистом» виде они представлены главным образом минералами кальцитом, реже арагонитом CaCO_3 (56,04% CaO , 43,96% CO_2), доломитом $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (30,41% CaO , 21,86% MgO , 47,73% CO_2) и магнезитом MgCO_3 (47,82% MgO , 52,18% CO_2) [14, 15, 40].

В зависимости от физико-географических условий осадконакопления, а также последующих диагенетических преобразований карбонатные породы могут быть более или менее однородными как по количеству известково-магнезиальной карбонатной части, так и по количеству привнесенного терригенного некарбонатного материала и новообразований [55]. Из карбонатных примесей они могут содержать в небольших количествах карбонаты железа, марганца, стронция и цинка. Некарбонатная часть примесей в известково-магнезиальных породах может быть представлена кварцем, аморфными формами кремнекислоты, минералами группы глин, лептохлоритами, окислами и гидроокислами железа и марганца, пиритом (реже другими сульфидами), сульфатом кальция, фосфатами кальция или железа, иногда растворимыми солями (чаще NaCl), органическим веществом и т. д. [2, 21]. Количественное соотношение карбонатной и некарбонатной частей характеризует породу с точки зрения ее генезиса и применимости как технологического сырья.

Главными потребителями карбонатных пород являются металлургическая, химическая промышленность и промышленность строительных материалов. Они применяются также в сельском хозяйстве, производстве стекла, сахарной промышленности, бумажной промышленности и др.

В зависимости от поставленных задач анализ карбонатных пород может проводиться различными методами. Так, для приближенного выяснения степени карбонатности породы, позволяющей оценить содержание в ней кальцита и доломита, применяются экспрессные методы, включающие определение двух-трех компонентов, например CaO и MgO , с приближенным расчетом остального состава.

Если требуется характеристика валового состава карбонатной породы, то проводится полный ее анализ, включающий определение всех компонентов, находящихся как в карбонатной, так и некарбонатной части. Выполняется этот анализ по схеме, близкой к схеме анализа

силикатов. При этом следует иметь в виду, что результаты такого анализа не могут быть использованы для расчета минералогического состава.

При геологических исследованиях, ставящих своей задачей выяснение генезиса и вещественного состава породы, применяют так называемый рациональный анализ. Этот метод позволяет на основании определений CO_2 , CaO , MgO , минерального нерастворимого остатка (м. н. о), R_2O_3 , иногда C и других компонентов рассчитать по определенной схеме количественное содержание в породе кальцита, доломита и иногда магнезита, а по содержанию м. н. о. и R_2O_3 судить также о количестве терригенного материала [20, 21].

Ранее для определения перечисленных компонентов применялись приемы классического анализа [16, 35]. Применение комплексметрии позволило значительно упростить и ускорить выполнение этих анализов [46, 48, 65, 67, 68, 71, 84].

Двуокись углерода определяют из отдельной навески весовым методом на аппарате типа аппарата Фрезениуса — Классена — Кноппа [35] или ускоренным объемным методом [62].

Минеральный нерастворимый остаток определяют обработкой навески породы $\sim 2\%$ -ным раствором соляной кислоты при нагревании ее до начала закипания. Применение при этом анализе слабых растворов и непродолжительное нагревание их обусловлены тем, что более концентрированные растворы соляной кислоты и более продолжительное нагревание, как показано Э. С. Залманзон [20, 21], могут уже частично затронуть силикатную часть исследуемого материала, что отразится на точности расчета вещественного состава породы по данным химического анализа.

Определение R_2O_3 , CaO и MgO проводят из солянокислой вытяжки после отделения минерального нерастворимого остатка. Сумму полуторных окислов выделяют уротропином и определяют весовым методом. В фильтрате после отделения R_2O_3 комплексметрически определяют CaO и MgO , а в случае необходимости и MnO , который определяют колориметрически с формальдоксимом. Кальций титруют с индикатором флуорексоном или мурексидом, а сумму кальция и магния — с индикатором хромогенчерным ЕТ-00. Магний рассчитывают по разности.

ХОД АНАЛИЗА

Определение двуокиси углерода (CO_2)

Для определения CO_2 в горных породах применяют весовой и ускоренный объемный методы.

Весовой метод применим для анализа как силикатных, так и карбонатных пород, в то время как объемный метод — лишь для анализа карбонатных пород.

Весовое определение двуокиси углерода по методу Фрезениуса—Классена—Кноппа (CO_2)

Весовое определение CO_2 проводится на аппарате типа аппарата Фрезениуса — Классена — Кноппа (рис. 19).

Центральной частью аппарата является коническая колба 1 емк. 250 мл из жаростойкого стекла, в которой проводится разложение пробы. Колбу закрывают хорошо подогнанной каучуковой пробкой с двумя отверстиями. В одно из них вставляют капельную воронку 2 емк. 50 мл, длинный изогнутый конец которой доходит почти до дна колбы, а в другое — шариковый холодильник 3 длиной 25 см, нижний конец которого оканчивается сейчас же под пробкой. Верхний конец холодильника изогнут

под прямым углом и соединен при помощи каучуковой трубки с системой поглотителей 6—13 и далее с аспиратором 15, который служит для протягивания через прибор равномерной струи воздуха. Слева от колбы 1 расположена склянка Дрекселя 4 емк. 400 мл, наполненная на $\frac{2}{3}$ 50%-ным раствором щелочи, служащим для поглощения CO_2 из проходящего через аппарат воздуха. Склянка Дрекселя, как показано на рисунке, соединена каучуковой трубкой со стеклянным краном 5, вставленным в отверстие каучуковой пробки, закрывающей горло капельной воронки 2.

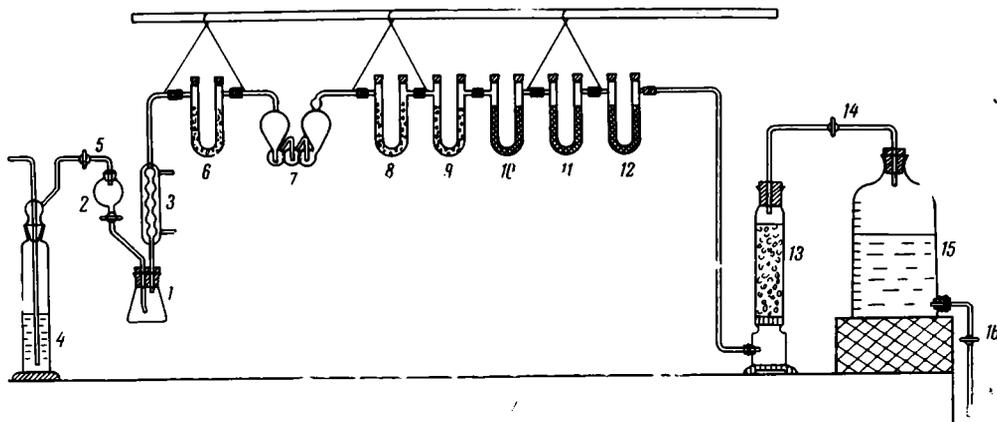


Рис. 19. Схема установки для весового определения двуокси углерода и углерода
 1 — коническая колба из жаростойкого стекла для разложения пробы при нагревании; 2 — капельная воронка; 3 — шариковый холодильник; 4 — склянка Дрекселя; 5, 14, 16 — стеклянные краны; 6, 8—12 — U-образные трубки, заполненные железной стружкой (6), безводным медным купоросом (8), фосфорным ангидридом (9), аскаритом (10—12); 7 — кали-аппарат Гейслера, заполненный серной кислотой; 13 — поглотительная колонка, наполненная прокаленным хлористым кальцием, 15 — аспиратор

Система поглотителей, которая следует за холодильником, состоит из U-образной трубки 6, заполненной мелкой железной стружкой, служащей для удержания влаги, кали-аппарата Гейслера 7 с тремя шариками, наполненными до половины концентрированной серной кислотой для поглощения водяных паров. Далее следует U-образная трубка 8 с безводным медным купоросом, который служит для улавливания следов сероводорода. Для лучшей проницаемости перед заполнением трубки безводным медным купоросом в ней равномерно распределяют некоторое количество стеклянной ваты и затем уже заполняют ее поглотителем. Затем идет U-образная трубка 9 с фосфорным ангидридом для удержания последних следов влаги (заполнение ее проводится также вместе со стеклянной ватой). Две следующие U-образные трубки 10 и 11 заполнены поглотителем CO_2 — аскаритом (реактив № 16). (По изменению веса этих трубок рассчитывают содержание CO_2 в породе).

За ними следует U-образная трубка 12 с аскаритом и колонка 13, заполненная прокаленным хлористым кальцием. Оба эти поглотителя служат для защиты трубок 10 и 11 от водяных паров и CO_2 воздуха на случай обратного тока воздуха со стороны аспиратора. Заканчивается аппарат стеклянным краном 14 и аспиратором 15 емк. 5—6 л, так как при определении больших количеств CO_2 вытекает 3—4 л воды. В нижний тубус аспиратора вставлена на каучуковой пробке короткая стеклянная трубка, заканчивающаяся длинным каучуковым шлангом, снабженным винтовым зажимом 16. Вытекающая из аспиратора вода собирается в расположенную на полу склянку емк. 5—6 л.

Не рекомендуется протягивать через аппарат воздух при помощи водоструйного насоса, так как давление в водяной сети непостоянно, поэтому трудно отрегулировать требующуюся равномерную скорость тока воздуха.

Все части аппарата соединяются друг с другом посредством узких, достаточно толстостенных каучуковых трубок. Система поглотителей 6—12 подвешена на проволочных крючках на достаточно прочную стеклянную трубку, укрепленную в двух штативах.

U-образные трубки закрыты эластичными каучуковыми пробками, входящими в них на $\frac{2}{3}$ своей высоты. Эти трубки заполняют поглоти-

телем на $1/2$ см ниже бокового отвода; между поглотителем и пробкой помещают кусочки ваты.

На время, когда аппарат не работает, склянку Дрекслея закрывают кусочком каучуковой трубки, закрытой с одной стороны оплавленным кусочком стеклянной палочки. Такие же затворы готовят для поглотительных трубок 10 и 11 с аскаритом на то время, когда их снимают с прибора. В аппарат на это время на их место вставляют оплавленный отрезок стеклянной трубки нужной длины.

Замена поглотителей в отдельных частях аппарата делается по мере надобности. Железную стружку в трубке 6 меняют, когда она начинает покрываться ржавчиной (при ежедневной работе приблизительно 1 раз в месяц). Серную кислоту в кали-аппарате Гейслера 7 меняют тоже примерно раз в месяц или когда объем ее увеличится на $1/3$. Безводный медный купорос в трубке 8 меняют 1—2 раза в год.

Фосфорный ангидрид в трубке 9 при наличии поглотителей 6—8 сохраняется долго и его меняют лишь тогда, когда начнет цементироваться (обычно через несколько месяцев). Аскарит в трубке 10 меняют после того, как он прореагирует примерно до $1/2$ своего объема. Это выражается в изменении цвета поглотителя, цементировании и увлажнении. Трубки 11 и 12 сохраняются очень долго. Хлористый кальций в колонке 13 меняют раз в 1—2 года.

Для проведения массовых определений CO_2 работа ведется на нескольких аппаратах одновременно. Для этого аппараты должны быть размещены определенным образом. Наиболее целесообразно проводить одновременное определение на восьми аппаратах.

На лабораторном столе (3 м в длину и 80 см в ширину) устанавливают аппараты по четыре в ряд, причем все колбы сосредоточены на середине стола. Колбы помещают по две на электрическую плитку. Склянка Дрекслея должна быть у каждого аппарата отдельная. К двум водяным кранам от каждого из четырех аппаратов подсоединяют последовательно по четыре холодильника на кран. Аспиратор у каждого аппарата должен быть отдельный.

Для быстроты и налаженности работы на аппаратах с каучуковыми пробками очень важно, чтобы все находящиеся в работе 16 колб имели горло одинакового диаметра и могли быть присоединены к любому аппарату. Необходимо также, чтобы все U-образные поглотительные трубки имели одинаковые диаметры боковых отводных трубочек. Этим достигается экономия времени при необходимости замены какой-либо из поглотительных трубок. Электрические плитки для нагревания колб должны быть небольшой мощности, что обеспечивает равномерный нагрев и спокойное кипение.

Все аппараты должны быть проверены на герметичность. Для этого закрывают кран у капельной воронки 2 и открывают винтовой зажим 16 у аспиратора и кран 14. При этом вода, которая сначала вытекает из аспиратора, должна понемногу совершенно перестать капать. Если аппарат не герметичен, то вода продолжает вытекать из аспиратора; тогда нужно найти ту его часть, которая пропускает воздух. Для этого проводят проверку аппарата по частям, начиная с аспиратора и постепенно присоединяя к нему по одной из остальных частей. Непроверяемая часть аппарата отключается на это время винтовым зажимом.

Начиная серию определений CO_2 , следует провести холостой опыт, т. е. провести определение без навески породы. При этом опыте определяется поправка на герметичность аппарата, чистоту реактива, а также на CO_2 воздуха, наполняющего аппарат. Из результатов, полученных при определении двуокиси углерода, вычитается величина поправки на холостой опыт, определяемая для каждого из аппаратов отдельно. Холостой опыт делают обычно не реже чем раз в месяц.

Обычно рекомендуется до начала определения CO_2 протягивать через аппарат воздух в течение 1 часа. Опыт химико-аналитической лаборатории Геологического института АН СССР показал, что при анализе древних пород в такой операции нет необходимости. Некоторое количество CO_2 , содержащееся в воздухе, наполняющем аппарат, учитывается холостым опытом [21].

Исключение предварительного протягивания воздуха дает значительную экономию времени и позволяет провести на восьми аппаратах шестнадцать определений за рабочий день.

Определение CO_2 во время кипячения пробы следует проводить в защитных очках. Это необходимо потому, что если по невнимательности при нагревании колбы система будет закрыта, то колба может лопнуть и разбрызгать кислый раствор.

Величина навески породы для анализа CO_2 зависит от приблизительного содержания CO_2 в породе. При некотором навыке оно легко оценивается по интенсивности «вскипания» пробы при обработке ее соляной кислотой на холоду. Для этого на часовое стекло помещают щепотку (~ 100 мг) тонкорастертой пробы, смачивают ее несколькими каплями дистиллированной воды и прибавляют несколько капель 10%-ной соляной кислоты. Если при этом идет очень сильное вскипание, то ожидаемое содержание CO_2 выше 20% и в этом случае берут навеску 0,2 г; при сильном вскипании ожидаемое содержание CO_2 до 20% и навеску берут равной 0,5 г; при слабом вскипании ожидаемое содержание CO_2 до 10% и нужно брать навеску 1 г.

Чтобы научиться оценивать таким образом интенсивность вскипания, следует провести несколько опытов с образцами карбонатных пород с разным содержанием CO_2 .

Ход анализа при весовом определении CO_2 . В коническую колбу от аппарата вносят навеску породы 0,2000; 0,5000 или 1,0000 г (в соответствии с ожидаемым содержанием CO_2). Навеску смачивают 10 мл дистиллированной воды и присоединяют колбу к аппарату. Пускают воду в холодильник 3. Со склянки Дрекселя 4 снимают затвор. Открывают кран 5. Кран капельной воронки 2 должен быть закрыт. Проверяют герметичность аппарата, для чего открывают кран 14 и винтовой зажим 16 у аспиратора, при этом небольшое количество воды из аспиратора должно вытечь и затем вытекание прекращается. Убедившись в герметичности прибора, быстро присоединяют на свое место предварительно взвешенные на аналитических весах поглотительные трубки 10 и 11, заменяя ими стеклянную соединительную трубочку, и вновь проверяют герметичность аппарата. В капельную воронку 2 наливают 25 мл 10%-ной серной кислоты¹ (реактив № 68), закрывают воронку пробкой и начинают понемногу приливать из капельной воронки 2 кислоту в колбу 1 с навеской, следя за тем, чтобы реакция шла не слишком бурно, о чем судят по скорости прохождения пузырьков газа в кали-аппарате Гейслера 7 (1—2 пузырька в секунду). Когда вся кислота переведена в колбу 1, кран капельной воронки 2 закрывают, включают электроплитку и начинают осторожно нагревать колбу. Раствор доводят до кипения и затем кипятят до полного выделения CO_2 , на что требуется в зависимости от состава породы от 15—20 до 30—40 мин. Из кальцитов CO_2 выделяется быстрее, чем из доломитов и сидеритов. Конец выделения CO_2 характеризуется исчезновением мелких пузырьков, возникающих у стенок колбы, и образованием более крупных.

При продолжительном кипячении рекомендуется в конце кипячения понемногу пропускать воздух, регулируя его подачу краном капельной

¹ Не рекомендуется применять соляную кислоту, так как реакция в этом случае протекает слишком бурно.

воронки 2, иначе может возникнуть обратный ток, что нежелательно. Закончив кипячение, выключают плитку и несколько усиливают ток воздуха, регулируя его краном капельной воронки 2, все время внимательно следя за скоростью прохождения пузырьков через кали-аппарат Гейслера (2—3 пузырька в 1 сек). Когда колба охладится и равновесие будет достигнуто, аппарат больше не требует внимания.

Воздух продолжает просасываться через аппарат еще в течение 1,5 час. если считать от конца нагревания. За это время следует взять навески для последующих определений. По окончании пропускания воздуха снимают трубки 10 и 11 (на их место в аппарат ставят стеклянную соединительную трубку), закрывают их затворами и оставляют на 20 мин. в весовой. Затем их взвешивают. Вся двуокись углерода, как правило, должна быть поглощена трубкой 10. Привес ее определяет содержание двуокиси углерода в навеске. Трубка 11 взвешивается лишь для контроля — привес в ней не должен превышать 0,0004—0,0006 г. Если же вес трубки увеличился более чем на 0,0006 г, то эту величину учитывают и прибавляют к привесу трубки 10 при расчете CO₂.

Процентное содержание CO₂ рассчитывают по формуле

$$\% \text{CO}_2 = \frac{A \cdot 100}{n},$$

где A — привес трубок, г; n — навеска, г.

Определение CO₂ следует проверить параллельным определением и из двух сходящихся цифр взять среднее. Расхождение не должно превышать 0,5% CO₂.

Ускоренное объемное определение двуокиси углерода (CO₂) [62]

Объемный метод основан на растворении навески карбонатной породы в соляной кислоте на холоду и поглощении выделяющейся при этом двуокиси углерода раствором едкого натра. Карбонат-ионы выделяют в осадок добавлением раствора хлористого бария, и остаток свободной щелочи оттитровывают соляной кислотой по фенолфталеину. Содержание CO₂ в исследуемом материале вычисляют по количеству титрованного раствора соляной кислоты, соответствующему количеству едкого натра, затраченного на реакцию с двуокисью углерода. Выделение двуокиси углерода соляной кислотой и поглощение ее раствором щелочи проводят в закрытом сосуде.

При анализе карбонатных пород, содержащих сульфиды, вместе с двуокисью углерода возможно выделение сероводорода, который также поглощается раствором едкого натра. Для связывания сероводорода в раствор вводят сернокислую медь. Небольшие количества сульфидов определению не мешают.

Метод позволяет определять CO₂ в карбонатных породах, растворимых в разбавленной соляной кислоте на холоду, с точностью 1,5—2,0 отн. %.

Для объемного определения CO₂ необходимо иметь следующий комплект посуды:

1. Колбы конические, толстостенные, емк. 250 мл с хорошо подобранными резиновыми пробками — 20 штук.
2. Колбы конические, для титрования, емк. 250 мл — 20 штук.
3. Пробирки стеклянные диаметром 20 мм, длиной 100 мм и емк. 18—20 мл — 20 штук.

При ускоренном объемном определении CO₂ навески породы 0,1000 г завертывают в кусочки фильтровальной бумаги размером 5×5 см. В конические колбы емк. 250 мл вливают, не смачивая стенок, через воронку по 20 мл соляной кислоты (1 : 4), 3—4 мл 20%-ного раствора сернокислой меди и опускают в колбы пробирки.

В пробирку первой колбы вносят пипеткой точно 15 мл 0,25 N раствора едкого натра (реактив № 98) и немедленно закрывают колбу резиновой пробкой для защиты от двуокиси углерода и других газов лабораторного воздуха. Затем отмеривают раствор щелочи в пробирку второй колбы и тотчас закрывают ее пробкой. Так последовательно подготавливают колбы для всей серии анализов, причем первую и последнюю колбы используют для проведения холостых опытов.

Зарядив колбы для разложения кислотой и пробирки щелочью, открывают вторую колбу, опускают пакетик с навеской в кислоту и немедленно плотно закрывают колбу пробкой. Так последовательно загружают навесками все колбы, кроме первой и последней, предназначенных для холостых опытов. Важно, чтобы реакция выделения двуокиси углерода протекала от начала и до конца в плотно закрытой колбе. Заряженные колбы оставляют до утра. Колбы для холостых опытов нужны лишь для установления соотношения между раствором щелочи и титрованной соляной кислоты.

На следующий день приступают к оттитровыванию свободной щелочи соляной кислотой по фенолфталеину. Для этого в вспомогательные конические колбы для титрования емк. 250 мл вливают по 20 мл 10%-ного раствора хлористого бария. Одновременно подготавливают бюретку с титрованной соляной кислотой.

Открывают первую колбу (холостой опыт), извлекают из нее пробирку с раствором щелочи и смывают кислоту с наружных стенок пробирки. Содержимое пробирки выливают в колбу для титрования, внутренние стенки пробирки тщательно ополаскивают дистиллированной водой в ту же колбу, прибавляют 2 капли фенолфталеина (реактив № 40) и полученный раствор с осадком карбоната бария тотчас титруют при энергичном перемешивании 0,25 N раствором соляной кислоты (реактив № 81) до обесцвечивания индикатора.

Затем подготавливают все к следующему титрованию и только после этого открывают вторую колбу. Необходимо строго соблюдать последовательность операций, иначе результаты будут искажены влиянием атмосферной двуокиси углерода.

Процентное содержание CO_2 в исследуемом материале вычисляют по формуле

$$\% \text{CO}_2 = \frac{T(A - B)}{n} \cdot 100,$$

где T — титр раствора соляной кислоты по CO_2 , г/мл; A — объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование пробы холостого опыта (средний результат), мл; B — объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование свободной щелочи в испытываемом растворе, мл; n — навеска, г.

Солянокислая вытяжка и определение минерального нерастворимого остатка (м. н. о.)

Для приготовления солянокислой вытяжки навеску тонкорастертой пробы 0,5000 г¹ помещают в стакан емк. 150—200 мл и смачивают несколькими каплями дистиллированной воды. Затем пробу осторожно нейтрализуют под стеклом рассчитанным по CO_2 объемом разбавленной соляной кислоты (5:100), прибавляя ее из расчета 0,4 мл на каждый процент CO_2 , определенный в породе, и еще избыток 100 мл соляной кислоты той же концентрации для создания необходимой кислотности. Пробу нагревают на плитке до начала закипания и, не охлаждая раствора, отфильтровывают минеральный нерастворимый остаток через два

¹ Точная навеска значительно упрощает расчет.

фильтра (белая + синяя лента) диаметром 9 см. Осадок количественно переносят на фильтр и промывают 6—8 раз горячей разбавленной соляной кислотой (3 : 100).

Фильтр с минеральным нерастворимым остатком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый (или платиновый) тигель, ставят в муфель, озоляют и затем прокаливают остаток при 800—900° С в течение 4 час.¹, после чего, охладив фарфоровый тигель с осадком в эксикаторе в течение часа (платиновый — 20—30 мин.), взвешивают.

Процентное содержание минерального нерастворимого остатка рассчитывают по формуле

$$\% \text{ м. н. о.} = \frac{A \cdot 100}{n},$$

где А — вес минерального нерастворимого остатка, г; n — навеска, г.

Выделение и определение полуторных окислов (R₂O₃)

В фильтрат после отделения минерального нерастворимого остатка (солянокислая вытяжка) для окисления закисного железа добавляют 1 каплю 30%-ной перекиси водорода, кипятят раствор для разрушения ее избытка и охлаждают.

В остывший раствор добавляют каплю индикатора метилового красного (реактив № 35) и нейтрализуют его аммиаком до переходной окраски раствора. Затем добавляют 10 мл 25%-ного раствора уротропина и нагревают на плитке до начала закипания (~90° С). Осадок для полной коагуляции выдерживают в течение 15—20 мин. на горячей водяной бане, после чего его отфильтровывают через фильтр с красной лентой диаметром 9 см и промывают 6—8 раз теплым 0,5%-ным раствором уротропина. Фильтр с осадком полуторных окислов помещают в фарфоровый тигель с уже прокаленным и взвешенным минеральным нерастворимым остатком, ставят в муфель, озоляют фильтр и прокаливают полуторные окислы при 800—900° С в течение 2 час.¹ Затем охлаждают тигель в эксикаторе в течение 1 часа и взвешивают.

Процентное содержание полуторных окислов рассчитывают по формуле

$$\% R_2O_3 = \frac{B \cdot 100}{n},$$

где В — вес полуторных окислов, г; n — навеска, г.

Фильтрат после отделения полуторных окислов и промывные воды собирают в мерную колбу емк. 250 мл. По охлаждении содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Этот раствор служит для комплексометрического определения в нем кальция и магния и, если это необходимо, колориметрического определения MnO с формальдоксимом (см. анализ силикатов, стр. 87).

Комплексометрическое определение кальция (CaO)

Кальций определяют комплексометрически в сильнощелочной среде с индикатором флуорексоном или мурексидом.

Титрование кальция с индикатором флуорексоном. От фильтрата после отделения полуторных окислов отбирают пипеткой аликвотную

¹ Практика показала, что при прокаливании в муфеле при 800—900° С м. н. о. достигает постоянного веса через 3—4 часа, а R₂O₃ через 2 часа. Поэтому ограничиваются однократным взвешиванием.

часть 25 мл, переносят ее в коническую колбу емк. 500 мл и добавляют 250 мл дистиллированной воды.

Для установления необходимого значения $pH \sim 13$ в испытываемый раствор добавляют в качестве вспомогательного индикатора 1—2 капли малахитового зеленого (реактив № 34). Цвет раствора при этом становится светло-бирюзовым. Затем добавляют около 3—4 мл 3 М КОН (реактив № 48) до обесцвечивания раствора, после чего добавляют еще избыток КОН в количестве 5 мл. К полученному сильнощелочному раствору с $pH \sim 13$ добавляют 30—50 мг флуорексона (реактив № 41); раствор при этом приобретает желтоватый цвет с интенсивной зеленой флуоресценцией. Окрашенный таким образом раствор титруют 0,05 М раствором комплексона III (реактив № 89) до перехода его цвета в оранжево-розовый при резком уменьшении зеленой флуоресценции. Подготовка каждого раствора проводится непосредственно перед титрованием, а не заранее.

Процентное содержание окиси кальция в пробе рассчитывают по формуле

$$\% \text{CaO} = \frac{A \cdot b \cdot T \cdot 100}{v \cdot n},$$

где A — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в аликвотной части фильтрата, мл; b — общий объем фильтрата, мл; v — объем аликвотной части фильтрата, мл; T — титр раствора комплексона III по CaO, г/мл; n — навеска, г.

Титрование кальция с индикатором мурексидом. От фильтрата после отделения полуторных окислов отбирают пипеткой аликвотную часть раствора 25 мл, переносят ее в коническую колбу емк. 500 мл, добавляют 250 мл дистиллированной воды, 7—8 мл 3 М раствора КОН (реактив № 48), чтобы создать в растворе $pH \sim 12$, и ~ 30 мг индикатора мурексида (реактив № 38); раствор при этом окрашивается в светло-розовый цвет. Подготовленный таким образом раствор немедленно титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода его окраски в лиловый (аметистовый) цвет. Подготовка каждого раствора должна проводиться непосредственно перед титрованием, а не заранее. Процентное содержание окиси кальция вычисляют по формуле, приведенной выше.

Если раствор был случайно перетитрован или точка перехода казалась недостаточно отчетливой, то пробу как при определении с флуорексоном, так и при определении с мурексидом можно «спасти», добавив в нее из вспомогательной бюретки 1—2 мл раствора хлористого кальция (реактив № 56) и дотитровав раствором комплексона III пробу, снова приобретшую первоначальную розовую окраску, до точки перехода.

В этом случае в результат титрования вносят поправку на добавленное количество миллилитров хлористого кальция с учетом установленно-го предварительно соотношения между раствором хлористого кальция и раствором комплексона III.

Комплексометрическое определение магния (MgO)

Определение магния проводится по расчету после комплексометрического определения кальция и суммы кальция и магния.

Определение суммы кальция и магния. От фильтрата после отделения полуторных окислов отбирают пипеткой 50 мл раствора, переносят в коническую колбу емк. 250 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, ~ 30 мг солянокислого гидроксилamina или аскорбиновой кислоты, 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора (реактив № 20), чтобы создать в растворе $pH \sim 9$, и 30—50 мг индикатора хромогенчерного ET-00 (реактив № 42); раствор при этом окрашивается в винно-красный

цвет. Подготовленную таким образом пробу титруют до перехода ее окраски в неизменяющийся синий или сине-зеленый цвет.

Процентное содержание окиси магния рассчитывают по формуле

$$\% \text{MgO} = \frac{(B - 2A) \cdot T \cdot 6 \cdot 100}{n \cdot v},$$

где B — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование суммы кальция и магния в аликвотной части фильтрата (50 мл), мл; A — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция в аликвотной части фильтрата (25 мл), мл; T — титр раствора комплексона III по MgO, г/мл; б — общий объем фильтрата, мл; в — объем аликвотной части фильтрата, взятый на титрование суммы кальция и магния, мл; н — навеска, г.

Если раствор был случайно перетитрован или точка перехода была недостаточно отчетливой, то пробу можно «спасти», для чего в эту же колбу добавляют из вспомогательной бюретки точный объем (2—4 мл) стандартного раствора хлористого цинка (реактив № 117) и дотитровывают раствором комплексона III вновь покрасневший от прибавления цинка раствор до точки перехода.

В этом случае из общего количества миллилитров раствора комплексона III, пошедшего на титрование пробы с добавкой стандартного раствора цинка, вычитают то количество миллилитров раствора комплексона III, которое идет на титрование добавленного объема стандартного раствора хлористого цинка (эта величина вычисляется из соотношения между раствором цинка и раствором комплексона III).

РАСЧЕТ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ИЗВЕСТКОВО-МАГНЕЗИАЛЬНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АНАЛИЗА

В результате химического анализа получают данные, характеризующие процентное содержание в породе ряда компонентов, а именно: минерального нерастворимого остатка, R_2O_3 , CaO, MgO, CO_2 , сумма которых для чистых карбонатов обычно находится в пределах 98—100%.

При изучении карбонатных пород литологов, кроме данных химического анализа, интересует их вещественный состав, т. е., в каком количественном соотношении находятся в породе такие минералогические формы, как кальцит ($CaCO_3$), доломит [$Ca \cdot Mg(CO_3)_2$], магнезит ($MgCO_3$), а также содержание некарбонатной части (м. н. о., R_2O_3), представленной главным образом терригенным кластическим материалом, а также некоторым количеством органического вещества и минеральных новообразований.

Пересчет результатов химического анализа на минералогические формы основывается на данных микроскопического исследования, которые в некоторых случаях дополняются данными термического анализа и других исследований [21].

При пересчете естественно исходить из того, что сумма окислов кальция и магния должна быть эквивалентна содержанию CO_2 . Однако это правило часто нарушается либо за счет ошибки анализов при определении CO_2 (тогда при пересчете обнаруживается избыток CO_2), либо за счет избытка MgO, появление которой вызывается тем, что при приготовлении солянокислой вытяжки растворяются не только магнезиальные карбонаты, но частично и магнийсодержащие силикатные минералы — монтмориллонит, бейделлит, лептохлориты, хлориты и другие, часто в том или ином количестве входящие в состав анализируемой породы. Появление избытка MgO в этих случаях сопровождается повышением процентного содержания в кислотной вытяжке полуторных окислов. Кроме того, нарушение эквивалентности между кальцием и магнием, с

одной стороны, и углекислотой, с другой стороны, может быть вызвано также наличием в породе поглощенных катионов (Ca^{2+} и Mg^{2+}).

В зависимости от данных микроскопического изучения породы и термического анализа пересчет результатов химического анализа производят на следующие компоненты:

- 1) кальцит и доломит (случай обычный и наиболее частый);
- 2) кальцит и магнезит (случай весьма редкий);
- 3) доломит и магнезит (в породе отсутствует кальцит);
- 4) кальцит, доломит и магнезит (исключительно редкий случай, который без дополнительных данных о распределении магния между доломитом и магнезитом или кальция между кальцитом и доломитом расчету не поддается). В последнем случае ограничиваются тем, что проводят пересчет на карбонат кальция и карбонат магния, используя формулу, применяющуюся для случая 2.

Схема расчета сводится к следующему:

1. Рассчитывают молярные отношения:

$$\% \text{CaO}/M_{\text{CaO}} = a; \quad \% \text{MgO}/M_{\text{MgO}} = b; \quad \% \text{CO}_2/M_{\text{CO}_2} = c.$$

2. Находят отклонение от стехиометрии:

$$(a + b) - c = \Delta.$$

Если величина Δ положительна, то это указывает на избыток MgO , содержание которого (в %) равно $\Delta \cdot M_{\text{MgO}}$.

Если величина Δ отрицательная, то это указывает на избыток CO_2 за счет ошибки анализа. Величина $\Delta \cdot M_{\text{CO}_2}$ не должна превосходить 0,5%.

3. Рассчитывают минералогический состав в зависимости от знака Δ по следующим формулам:

| Δ положительна (избыток MgO) | Δ отрицательна (избыток CO_2) |
|---|--|
| <i>Первый случай:</i> | |
| $\% \text{ кальцита} = [a - (b - \Delta)] \cdot M_{\text{CaCO}_3}$ | $\% \text{ кальцита} = (a - b) \cdot M_{\text{CaCO}_3}$ |
| $\% \text{ доломита} = (b - \Delta) \cdot M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ | $\% \text{ доломита} = b \cdot M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ |
| <i>Второй случай:</i> | |
| $\% \text{ кальцита} = a \cdot M_{\text{CaCO}_3}$ | $\% \text{ кальцита} = a \cdot M_{\text{CaCO}_3}$ |
| $\% \text{ магнезита} = (b - \Delta) \cdot M_{\text{MgCO}_3}$ | $\% \text{ магнезита} = b \cdot M_{\text{MgCO}_3}$ |
| <i>Третий случай:</i> | |
| $\% \text{ доломита} = a \cdot M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ | $\% \text{ доломита} = a \cdot M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ |
| $\% \text{ магнезита} = [(b - \Delta) - a] \cdot M_{\text{MgCO}_3}$ | $\% \text{ магнезита} = (b - a) \cdot M_{\text{MgCO}_3}$ |

4. Проверяют правильность расчетов суммированием кальцита и доломита с м. н. о., R_2O_3 и избытком CO_2 или MgO . Эта величина должна быть численно равна сумме результатов химического анализа.

Поясним первый случай примером. Пусть в нашем распоряжении имеются результаты анализов (в %) двух пород, для которых микроскопический анализ показал присутствие кальцита и доломита:

| Порода 1 | Порода 2 |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| м.н.о. 11,46 | м.н.о. 1,76 |
| R_2O_3 1,48 | R_2O_3 0,24 |
| CaO 46,63 | CaO 54,30 |
| MgO 1,48 | MgO 0,56 |
| CO_2 37,86 | CO_2 43,60 |
| Сумма . . . 98,91 | Сумма . . . 100,46 |

Расчет молярных отношений

| <i>Порода 1</i> | <i>Порода 2</i> |
|---|------------------------------------|
| $a = \frac{\% \text{CaO}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{46,63}{56,08} = 0,8315$ | $a = \frac{54,30}{56,08} = 0,9683$ |
| $b = \frac{\% \text{MgO}}{M_{\text{MgO}}} = \frac{1,48}{40,32} = 0,0367$ | $b = \frac{0,56}{40,32} = 0,0139$ |
| $c = \frac{\% \text{CO}_2}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{37,86}{44,01} = 0,8603$ | $c = \frac{43,60}{44,01} = 0,9907$ |

Отклонение от стехиометрии

$$\Delta = (a + b) - c = (0,8315 + 0,0367) - 0,8603 = +0,0079 \quad \Delta = (0,9683 + 0,0139) - 0,9907 = -0,0085$$

$$\text{Избыток MgO} = \Delta \cdot M_{\text{MgO}} = 0,0079 \cdot 40,32 = 0,32\%$$

$$\text{Избыток CO}_2 = |\Delta| \cdot M_{\text{CO}_2} = 0,0085 \cdot 44,01 = 0,37\%$$

Расчет минералогических форм

$$\begin{aligned} \% \text{ кальцита} &= [a - (b - \Delta)] \cdot M_{\text{CaCO}_3} = \\ &= [0,8315 - (0,0367 - 0,0079)] \cdot 100,09 = \\ &= 80,34\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ кальцита} &= (a - b) M_{\text{CaCO}_3} = \\ &= (0,9683 - 0,0139) \cdot 100,09 = 95,53\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ доломита} &= (b - \Delta) \cdot M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} = \\ &= (0,0367 - 0,0079) \cdot 184,42 = 5,31\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ доломита} &= b \cdot M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} = \\ &= 0,0139 \cdot 184,42 = 2,56\% \end{aligned}$$

*Проверка правильности расчетов
(результаты — в %)*

| | |
|---|--------|
| Доломит | 5,31 |
| Кальцит | 80,34 |
| м. н. о. | 11,46 |
| R ₂ O ₃ | 1,48 |
| Избыток MgO | 0,32 |
| Сумма | 98,91% |

| | |
|---|---------|
| Доломит | 2,56 |
| Кальцит | 95,53 |
| м. н. о. | 1,76 |
| R ₂ O ₃ | 0,24 |
| Избыток CO ₂ | 0,37 |
| Сумма | 100,46% |

Глава X

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

ВВЕДЕНИЕ

Горные породы, содержащие повышенные количества природного фосфата кальция;— фосфориты и апатиты — являются основным сырьем для промышленного получения фосфорных или смешанных удобрений и ряда других веществ.

В апатитовых рудах фосфор содержится в форме фторфосфата (значительно реже хлорфосфата) кальция — минерала апатита, состав которого в общем виде выражается формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{R}'_2$, где R' — F или Cl. Содержание P_2O_5 в апатитах достигает 42,3%, CaO — 55,5%, а F — 3,8%. В ряде апатитов часть кальция изоморфно замещается другими элементами. Поэтому в состав апатитов часто входят Mn, Fe(II), Mg, редкоземельные элементы (преимущественно цериевой группы) в сочетании со щелочами и другими элементами [63]. Апатит в рассеянном состоянии широко распространен среди изверженных пород. Промышленные его скопления встречаются относительно редко (хибинские апатиты).

Фосфориты представляют собой осадочные горные породы, содержащие наравне с фосфатом кальция, обычно фторфосфатом, различные минералы (кварц, глаукоцит, кальцит, доломит и другие, а также органическое вещество). Содержание фосфорного ангидрида в фосфоритах колеблется от 30 до 7%. Эти колебания связаны с их генезисом и разнообразием условий накопления фосфора в осадочных породах [9, 63].

Обычно при полном химическом анализе фосфоритов или апатитов в них наравне с P_2O_5 определяют SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO, MnO, CaO, MgO, Na_2O , K_2O , H_2O^+ , H_2O^- , CO_2 , C, F (иногда Cl), а в некоторых случаях также отдельные редкие элементы и сумму редкоземельных элементов. Большие количества фосфора в природных фосфатах вызывают помехи в ходе классического валового и комплексометрического анализов. Повышенные содержания фтора (до 3—4%) мешают количественному выделению кремнекислоты в обычном ходе анализа главной порции, так как часть кремнекислоты теряется, улетучиваясь в виде SiF_4 . Все это приводит к тому, что при анализе фосфатов в схему классического, а также комплексометрического анализа силикатов приходится вводить ряд изменений.

Схема анализа существенно упрощается, если фосфорную кислоту предварительно отделить от катионов методом ионного обмена [2, 12, 60].

В описываемом ниже методе анализа фосфатов компоненты главной порции (P_2O_5 , CaO, MgO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO) определяют из

отдельной навески после предварительного удаления из нее кремнекислоты обработкой фтористоводородной и азотной кислотами и последующего отделения фосфорной кислоты на колонке с катионитом КУ-2 из раствора 0,4—0,5 *N* HCl [59].

Анализ катионов после их элюирования из катионита ведут по схеме анализа силикатов с применением комплексометрии и колориметрии. Фосфорную кислоту, прошедшую с фильтратом через катионит, определяют объемным ацидиметрическим методом.

Кремнекислоту определяют из другой отдельной навески после сплавления последней с борным ангидридом [35]. При таком сплавлении фтор образует с бором соединение BF_3 , более прочное, чем SiF_4 . В процессе разложения пробы фтор в виде BF_3 улетучивается, не затрагивая при этом кремнекислоты.

Избыток вводимого в пробу бора мешает весовому определению кремнекислоты, так как частично захватывается осадком SiO_2 при ее выделении, а при последующей отгонке кремнекислоты с фтористоводородной и серной кислотами улетучивается в виде BF_3 , завышая при этом результат определения. Поэтому оставшийся в пробе бор до выделения SiO_2 обязательно удаляют в виде летучего борнометилового эфира $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ обработкой метиловым спиртом.

При разложении пробы фтористоводородной кислотой с азотной фосфаты титана и циркония не переходят в раствор, а остаются в нерастворимом остатке, поэтому нерастворимый остаток сплавляют с содой и после растворения сплава в соляной кислоте присоединяют к элюату, содержащему катионы. В этом объединенном растворе кроме катионов определяют также колориметрически «остаточную» фосфорную кислоту.

Фтор определяют из третьей отдельной навески. Его, как обычно [2, 35], отделяют от сопутствующих элементов отгонкой с водяным паром при 130—140° С в виде кремнефтористоводородной кислоты из хлорнокислого или сернокислого раствора. Перешедший в дистиллят фтор определяют колориметрически по ослаблению окраски цирконализаринового лака вследствие образования более прочного, чем последний, бесцветного комплексного аниона $[\text{ZrF}_6]^{2-}$.

Остальные компоненты породы (H_2O^+ , H_2O^- , CO_2 , С, FeO и др.) определяют, как обычно.

ХОД АНАЛИЗА

Разложение пробы

Навеску тонкорастертой породы 0,5000 г помещают в платиновую чашку, ставят в муфель и для удаления органического вещества прокалывают при 500—600° С в течение 1/2 часа.

Для вскрытия пробы и удаления SiO_2 обрабатывают ее азотной кислотой с фтористоводородной. Для этого по охлаждении чашки навеску смачивают дистиллированной водой, добавляют 5 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4), 20—30 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты, ставят на негорячую электрическую плитку или водяную баню и, время от времени помешивая, выпаривают досуха. После этого в чашку добавляют 10 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4) и снова выпаривают досуха. Чтобы обеспечить полное удаление фтористоводородной кислоты, обработку 10 мл азотной кислоты и выпаривание досуха повторяют еще раз.

Переведение пробы в солянокислый раствор и отделение нерастворимого остатка

Содержимое чашки количественно переносят горячей водой в стакан емк. 200 мл. Чашку ополаскивают соляной кислотой (1 : 1), присоединяя этот раствор к пробе. В стакан добавляют 50 мл соляной кислоты (1 : 1),

нагревают до кипения и отфильтровывают нерастворимый остаток через два фильтра (белая + синяя лента). Осадок переносят количественно на фильтр и промывают 7—8 раз дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой. Затем фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и сплавляют осадок с 1 г безводной Na_2CO_3 . Сплав выщелачивают из тигля дистиллированной водой в стакан емк. 50—100 мл и растворяют в небольшом количестве соляной кислоты. Раствор сохраняют.

Фильтрат после отделения нерастворимого остатка выпаривают для удаления избытка соляной кислотой до влажных солей и затем растворяют при нагревании в 25 мл 0,4 N HCl (реактив № 80).

Отделение катионов от фосфорной кислоты на катионите КУ-2 [59]

Отделение катионов проводят на колонке, содержащей катионит КУ-2 в водородной форме, из раствора 0,4—0,5 N HCl. В этих условиях катионы адсорбируются, а фосфорная кислота с фильтратом проходит сквозь катионит. Следует строго соблюдать указанную кислотность, так как в случае более низкой кислотности не удастся отделить фосфорную кислоту в фосфоритах, богатых железом, за счет сорбции положительно заряженных железофосфатных комплексов, а в случае более высокой кислотности возможно неполное поглощение кальция.

Колонка представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд типа бюретки со стеклянным краном, имеющий расширение в верхней части, которое служит приемником для испытываемого раствора. Рабочая часть колонки имеет высоту 170—180 мм и наружный диаметр 13—15 мм; эта часть колонки заполняется катионитом. Перед загрузкой колонки катионитом в нижнюю часть ее помещают немного стеклянной ваты, которую слегка уплотняют стеклянной палочкой, затем колонку заполняют водой и переносят в нее предварительно подготовленный катионит (реактив № 57). Перед началом разделения подготовленную уже для работы колонку с катионитом КУ-2 промывают 50—60 мл 0,4 N HCl.

Исследуемый раствор переносят в приемник колонки и пропускают через катионит со скоростью 2—2,5 мл/мин (~1 капля в секунду), собирая фильтрат в коническую колбу емк. 250 мл. Когда уровень пропускаемого через катионит раствора сравняется с верхним уровнем¹ смолы, колонку промывают 2 раза по 10—15 мл 0,4 N HCl, а затем 30 мл дистиллированной воды, присоединяя промывные жидкости к основному фильтрату.

В полученном фильтрате определяют фосфорную кислоту. Катионы, адсорбированные смолой, элюируют 150 мл соляной кислоты (1:4) в стакан емк. 350 мл. По окончании элюирования² колонку промывают 20—30 мл дистиллированной воды.

Анализ элюата, содержащего катионы

Солянокислый раствор с десорбированными катионами (элюат) объединяют с солянокислым раствором, полученным после растворения в соляной кислоте сплавленного с содой нерастворимого остатка. Объединенный раствор упаривают до 10—15 мл, разбавляют водой до ~200 мл и проводят анализ этого раствора так, как это описано при анализе силикатов для фильтрата после отделения SiO_2 (см. стр. 78).

¹ При работе с колонкой необходимо следить за тем, чтобы жидкость никогда не опускалась ниже верхнего уровня смолы, иначе в колонке появятся пузыри воздуха и часть смолы будет выключена из работы.

² Окончание элюирования контролируют проверкой на отсутствие железа. (Проба 1—2 каплей элюата с NH_4SCN на фарфоровой крышке от тигля.)

Для этого отделяют уротропином смешанные окислы от кальция, магния и марганца. Гидроокиси растворяют в соляной кислоте и из аликвотных частей этого раствора комплексометрически определяют железо и алюминий и колориметрически титан и «остаточную» фосфорную кислоту. В уротропиновом фильтрате комплексометрически определяют кальций и магний и колориметрически марганец с формальдоксимом.

Определение фосфорной кислоты (P_2O_5)

В растворе, пропущенном через колонку с катионитом КУ-2 и освобожденном от катионов, определяют фосфорную кислоту объемным ацидиметрическим методом¹. Для этого раствор нагревают до кипения и кипятят 15—20 мин. (для удаления двуокиси углерода, мешающей титрованию). По охлаждению в раствор добавляют несколько капель индикатора тимолфталейна (реактив № 39) и нейтрализуют 4%-ным раствором NaOH (реактив № 97) до появления голубого окрашивания ($pH \sim 9,6$). При этом фосфорная кислота переходит в двузамещенный фосфат натрия. Избыток щелочи осторожно нейтрализуют 0,1 N HCl до обесцвечивания раствора. К бесцветному раствору добавляют 2 капли индикатора метилового оранжевого (реактив № 37) и титруют двузамещенный фосфат натрия (Na_2HPO_4) 0,1 N HCl (реактив № 82) до перехода его в однозамещенный фосфат (NaH_2PO_4), о чем судят по изменению окраски индикатора из желтой в переходную оранжево-розовую ($pH \sim 4,6$). Количество израсходованной на это титрование соляной кислоты эквивалентно фосфорной кислоте в исследуемом растворе².

Процентное содержание пятиоксида фосфора рассчитывают по формуле

$$\% P_2O_5 = \frac{T \cdot M \cdot 100}{n}$$

где T — титр раствора соляной кислоты P_2O_5 г/мл; M — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл; n — навеска, г. К рассчитанному таким образом процентному содержанию P_2O_5 прибавляют «остаточную» фосфорную кислоту (P_2O_5), найденную колориметрическим методом при анализе смешанных окислов (см. стр. 84), получая при этом общее содержание P_2O_5 в пробе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТЫ (SiO_2) ИЗ ОТДЕЛЬНОЙ НАВЕСКИ [35]

В платиновый тигель помещают ~ 5 г х. ч. борной кислоты и нагревают сначала осторожно с боков, чтобы при обезвоживании не произошло разбрызгивания, а затем на полном пламени паяльной горелки до получения прозрачной стеклообразной массы борного ангидрида. Охладив расплав, в тигель вносят навеску пробы 0,5000—1,0000 г (в зависимости от ожидаемого содержания кремнекислоты), ставят тигель на горелку и сначала осторожно, а затем на полном пламени паяльной горелки сплавляют навеску в течение приблизительно часа до получения однородной массы (без каких-либо темных включений).

¹ В особо точных анализах определение фосфорной кислоты проводят весовым методом в виде пирофосфата магния.

² В указанных условиях, согласно уравнению реакции нейтрализации $Na_2HPO_4 + HCl = NaH_2PO_4 + NaCl$, на 1 моль фосфата расходуется 1 моль соляной кислоты, и, следовательно, 1 мл 0,1 N HCl соответствует

$$0,1 \cdot \frac{P_2O_5}{2} \cdot 10^{-3} = 0,0070975 \text{ г/мл } P_2O_5.$$

В зависимости от состава пробы сплав может иметь вид от прозрачного стекловидного до пористого, похожего на сахар рафинад. Горячий сплав в тигле, закрытом крышкой, охлаждают, погружая тигель до половины в фарфоровую чашку с холодной дистиллированной водой. При этом сплав частично растрескивается и при легком обжимании тигля рукой и последующем постукивании пальцем по дну легко извлекается. Сплав переносят в стакан емк. 350 мл.

Остаток сплава на стенках тигля растворяют в разбавленной соляной кислоте (1 : 5). Для этого в тигель наливают на 2/3 соляной кислоты и, закрыв его крышкой, кипятят на плитке в течение нескольких минут. Раствор из тигля присоединяют к перенесенному в стакан сплаву.

Когда сплав из тигля количественно перенесен в стакан, туда добавляют 25 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) и растворяют сплав при нагревании. Затем раствор помещают на закрытую плитку и осторожно выпаривают при частом помешивании стеклянной палочкой до получения влажных солей. Помешивание необходимо потому, что по мере выпаривания раствор покрывается сверху пленкой борной кислоты, препятствующей выпариванию влаги. Без помешивания раствор может начать разбрызгиваться. Для удаления из пробы борной кислоты в виде борнометилового эфира в стакан с влажными солями добавляют 25 мл метилового спирта (реактив № 110), ставят на водяную баню и выпаривают почти досуха. Остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты (уд. вес 1,19), приливают еще 25 мл метилового спирта и снова выпаривают почти досуха. Такую обработку метиловым спиртом для полного удаления бора проводят 3—4 раза. После удаления бора к влажным солям в стакане добавляют 30 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), накрывают стеклом и оставляют на ночь. На следующий день кремнекислоту выделяют с применением желатина и определяют весовым методом так, как это делается при анализе силикатов (см. стр. 77).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА ИЗ ОТДЕЛЬНОЙ НАВЕСКИ

Аппаратура

Установка для отгонки кремнефтористоводородной кислоты с водяным паром изображена на рис. 20, она состоит из перегонной колбы 1 (емк. 200—250 мл), соединенной через дефлегматор 2 с холодильником 3, конец которого опущен в приемник 4.

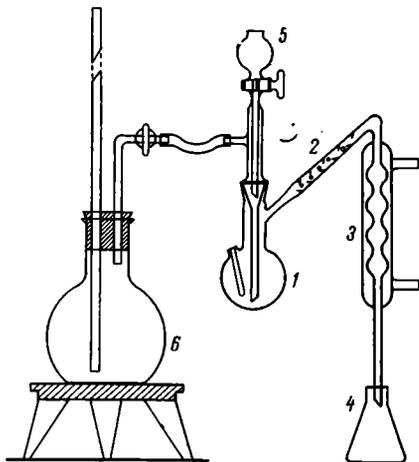


Рис. 20. Схема установки для отгонки кремнефтористоводородной кислоты с водяным паром

1 — перегонная колба; 2 — дефлегматор; 3 — холодильник; 4 — приемник; 5 — капельная воронка; 6 — парообразователь

Колба 1 закрывается полой пришлифованной пробкой, нижний конец которой оттянут в виде трубки, доходящей почти до дна колбы. В верхнюю часть пробки впаяна капельная воронка 5. Сбоку в корпус пробки впаяна трубка, соединенная резиновым шлангом с парообразователем 6. В корпус колбы 1 впаян стеклянный «карман», в который

вставляется термометр. Парообразователь 6 в простейшем виде представляет собой плоскодонную колбу емк. 1—1,5 л, закрываемую сверху резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляется короткая стеклянная трубка для отвода пара в колбу 1, во второе отверстие — длинная стеклянная трубка (100 см), служащая гидравлическим затвором. В качестве приемников 4 служат конические колбы емк. 100 мл, на корпусе которых нанесена восковым карандашом отметка 100 мл.

Разложение навески и отгонка фтора

Навеску пробы 0,05—0,20 г в зависимости от ожидаемого содержания фтора смешивают в платиновом тигле 5—6-кратным количеством смеси $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ (5 : 4) и осторожно сплавляют при невысокой температуре (темно-красное каление) на обычной горелке¹.

По охлаждению сплав выщелачивают наибольшим количеством горячей дистиллированной воды в перегонную колбу (см. рис. 20). Общий объем раствора в колбе после выщелачивания должен быть не более 50 мл. Для предотвращения толчков при кипячении раствора в колбу предварительно помещают 8—10 стеклянных капилляров.

В колбу добавляют 0,1—0,2 г кварцевого порошка (реактив № 92), несколько кристалликов серноокислой закиси железа (реактив № 28), чтобы восстановить мешающие при отгонке высшие окислы марганца, и на кончике шпателя (0,03—0,05 г) серноокислое серебро (реактив № 109) для связывания ионов хлора, которые могут присутствовать в пробе. Затем колбу закрывают пришлифованной пробкой и через впаянную в нее капельную воронку добавляют 30 мл 70%-ной хлорной кислоты (реактив № 86) или при отсутствии ее 25 мл серной кислоты (уд. вес 1,84) (реактив № 66), в которой не должно быть следов сернистой кислоты, мешающей при последующем колориметрическом определении фтора.

Перемешав тщательно от руки содержимое колбы, ее ставят на песчаную баню или колбонагреватель, вставляют в стеклянный «карман» колбы химический термометр на 250° С, прикрывают колбу тонким листовым асбестом, пускают в холодильник воду, после чего соединяют колбу с парообразователем и начинают нагревание. Когда температура в колбе поднимется до 120° С, начинают подачу пара из парообразователя в перегонную колбу. Отгонку кремнефтористоводородной кислоты с водяным паром ведут при 130—140° С. Для регулирования температуры при отгонке в колбе поддерживают постоянным объем раствора, для чего по достижении в ней ~135° С через капельную воронку осторожно каплями добавляют необходимое количество теплой дистиллированной воды.

Дистиллят собирают в приемники, которыми служат небольшие конические колбы с нанесенными на них восковым карандашом метками, показывающими объем 100 мл.

В приемник предварительно наливают 5—10 мл дистиллированной воды, каплю индикатора фенолфталеина и несколько капель ~2 N КОН или NaOH (при этом раствор должен окраситься в интенсивно-красный цвет). В приемнике в течение всего времени его заполнения кислым дистиллятом реакция должна быть щелочной. Если окраска раствора обесцвечивается, то в приемник снова добавляют 1—2 капли щелочи. Когда объем дистиллята в приемнике достигает 100 мл, его заменяют новым. Для полной отгонки фтора из пробы обычно бывает достаточно 2—3 отгонов по 100 мл. Колориметрическое определение фтора в каждом отгоне проводят отдельно.

¹ В случае присутствия в пробе органических веществ навеску перед сплавлением осторожно прокалывают примерно при 500° С в течение 10—15 мин.

Колориметрическое определение фтора

Колориметрирование проводят с кислым раствором цирконализаринового лака по шкале эталонных растворов. Для этого в каждый из отгонов объемом 100 мл добавляют пипеткой 10,0 мл кислого цирконализаринового лака (реактив № 124), перемешивают и оставляют до следующего дня. Одновременно готовят шкалу из 10 эталонных растворов в таких же конических колбах с отметкой объема 100 мл. Для этого в каждую из колб соответственно вводят: 0,00; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0; 13,0; 15,0 и 20,0 мл стандартного раствора фторида натрия (реактив № 116), что соответствует содержанию в них 0,00; 0,01; 0,03; 0,05; 0,08; 0,09; 0,11; 0,13; 0,15 и 0,20 мг фтора, разбавляют дистиллированной водой до метки 100 мл, добавляют по 10,0 мл цирконализаринового лака, перемешивают и оставляют до следующего дня. Цвет шкалы переходит от розового через желто-розовый до чисто желтого с тем большим преобладанием желтого оттенка, чем выше содержание фтора.

На следующий день окраску испытываемых растворов сравнивают со шкалой эталонных растворов и находят содержание фтора (в мг) по эталону с наиболее подходящей окраской.

Процентное содержание фтора рассчитывают по формуле

$$\% F = \frac{(A_1 + A_2 + A_3) \cdot 100}{n \cdot 1000},$$

где A_1 , A_2 , A_3 — содержания фтора соответственно в первом, втором и третьем отгонах, мг; n — навеска, г.

При подсчете суммы все компоненты породы выражаются в виде окислов, а фтор — в виде элементарного. Ввиду того что фтор в фосфатах связан с кальцием в виде CaF_2 , в результате анализа вводят поправку на количество кислорода, эквивалентное фтору. Для этого процентное содержание фтора умножают на $0,421$ (эта величина рассчитывается из отношения атомных весов $\frac{\text{O}}{2\text{F}} = \frac{16}{2 \cdot 19}$) и полученную величину вычитают из общей суммы.

Глава XI

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ К АНАЛИЗУ ПРИРОДНЫХ ВОД

ВВЕДЕНИЕ

Природные воды представляют собой разнообразные растворы минеральных солей, общая концентрация которых (минерализация) колеблется в диапазоне от нескольких миллиграммов на 1 л до 50 г/л и более. Эти соли представлены в основном хлоридами, сульфатами и карбонатами натрия, кальция, магния и реже калия. Меньшее значение имеют сероводород, органические кислоты, кремниевая кислота, азотистые соединения, соли железа, алюминия, марганца, меди, цинка, а также многих других элементов, присутствующих в микроколичествах [37].

Важной характеристикой природных вод являются их активная кислотность рН, а также окислительно-восстановительный потенциал Еh. Эти величины отражают характер ионных равновесий, которые в свою очередь зависят от геологической обстановки, определяющей условия формирования природных вод. Величина рН характеризует кислотно-основные равновесия. Обычно в природных водах рН имеет значение от 4 до 8. Величина Еh характеризует равновесие между окисленными и восстановленными формами ионов. Эта величина может колебаться от 0,7 до -0,4 в. Величины Еh ниже 0,2 в могут быть измерены лишь при отсутствии соприкосновения воды с кислородом воздуха.

Первое практическое применение методы комплексометрии нашли при определении общей жесткости промышленных и природных вод [61]. В настоящее время методы комплексометрии применяются при анализе природных вод для определения общей жесткости, магния, кальция, а также для косвенного определения содержания сульфатов.

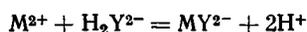
Первые описания комплексометрического метода определения общей жесткости были опубликованы в СССР в 1952 г. [41]. В 1955 г. Ученым советом ВСЕГИНГЕО была утверждена для широкого применения в гидрохимических лабораториях геологической службы разработанная автором совместно с А. И. Комаровой и Л. А. Петропавловской инструкция «Определение общей жесткости, кальция и магния в природных водах трилонометрическим (комплексометрическим) методом». Внедрение этого метода полностью вытеснило из лабораторной практики применявшиеся ранее пальмитатный метод определения общей жесткости, а также оксалатный и пирофосфатный методы раздельного определения кальция и магния. В сильноокислых водах, особенно в рудничных водах с повышенным содержанием железа, меди, цинка и некоторых других элементов, указанные компоненты могут также определяться комп-

лексометрически. Для большинства же природных вод в отсутствие повышенных количеств железа, марганца и органического вещества, а также при содержании в них лишь следов тяжелых металлов, комплексометрическое определение суммы магния и кальция или одного кальция не представляет каких-либо трудностей.

Общая жесткость, или сумма миллиграмм-эквивалентов магния и кальция в 1 л воды, определяется комплексометрическим титрованием известного объема испытываемой воды в присутствии металл-индикатора хромогенчерного ET-00 при pH от 8,5 до 9,5. Для этого определения было предложено много различных металл-индикаторов (см. табл. 9), среди которых в практике гидрохимических лабораторий чаще других применялся индикатор кислотный хром темносиний. Этот индикатор по сравнению с хромогенчерным ET-00 дает менее четкий переход в точке эквивалентности, но в то же время менее чувствителен к следам тяжелых металлов, блокирующих большинство металл-индикаторов.

Присутствующая в природных водах двуокись углерода мешает титрованию, так как при указанном значении pH образуется труднорастворимая средняя углекислая соль кальция, которая очень медленно разрушается комплексоном, что приводит к нечеткому (растянутому) изменению окраски индикатора в точке эквивалентности. Удаление CO₂ достигается подкислением воды до pH < 2 (по бумажке конго) и продуванием ее воздухом или нагреванием до кипения.

Для установления необходимого значения кислотности титруемого раствора применяется буферный раствор, обладающий достаточно большой буферной емкостью. Это необходимо для того, чтобы нейтрализовать ионы водорода, освобождающиеся при образовании комплексонов кальция и магния по реакции



Если в анализуемой воде присутствуют ионы марганца, то они в слабощелочной среде легко окисляются кислородом воздуха до марганцоватистой кислоты (гидрат двуокиси марганца), которая, выпадая в осадок, адсорбирует металл-индикатор и затем окисляет его, вследствие чего он теряет свои индикаторные свойства. Во избежание вредного влияния марганца (IV) в титруемый раствор прибавляют восстановители (аскорбиновую кислоту или солянокислый гидроксилламин), которые восстанавливают соединения марганца (IV) до Mn(II). В этих условиях марганец не мешает нахождению точки эквивалентности, однако так как ионы Mn²⁺ титруются комплексоном, то результаты определения суммы магния и кальция будут завышены.

Обычно содержание марганца в природных водах настолько мало, что вызываемой им ошибкой пренебрегают.

В природных водах довольно часто присутствуют в микроколичествах ионы тяжелых металлов, чаще всего меди, способные блокировать многие металл-индикаторы, особенно хромогенчерный ET-00, в результате чего титрование таких вод оказывается невозможным. Для того чтобы устранить вредное влияние ионов меди, их связывают при помощи соответствующих реактивов в более прочные соединения, чем комплекс меди с индикатором. Наиболее просто влияние меди устраняется добавлением в титруемый раствор, до введения в него металл-индикатора, раствора сернистого натрия, который образует с ионами меди чрезвычайно прочный сульфид.

Для маскировки влияния тяжелых металлов рекомендованы также диэтилдитиокарбамат натрия с последующей экстракцией четыреххлористым углеродом образующихся соединений и дитизон с последующей экстракцией дитизонатов бензолом. Кроме того, применяют димеркаптопропанол [36] или унитиол [31], связывающие ионы тяжелых металлов,

а также мышьяк, сурьму и другие в прочные растворимые комплексы, не мешающие комплексометрическому титрованию.

Нахождение точки эквивалентности при анализе природных вод, окрашенных органическими веществами, затруднено. Чтобы устранить вредное влияние органических веществ, обычно достаточно титруемый раствор разбавить в несколько раз дистиллированной водой до слабожелтой окраски. Аналогично поступают, если анализируемая вода содержит более 10 мг/л ионов трехвалентного или двухвалентного железа, образующих в аммиачной среде осадки гидроокисей, мешающие титрованию.

При разбавлении природной воды необходимо учитывать ожидаемое в ней содержание ионов магния и кальция. В разбавленной пробе общее содержание магния и кальция (общая жесткость) не должно быть меньше 0,5 мг-экв/л; на титрование 100 мл такой воды должно идти не менее 0,5 мл 0,05 N раствора комплексона III.

В отличие от определения общей жесткости определение кальция проводится в сильнощелочной среде, в которой ионы магния, гидролизуясь, образуют гидроокись, не титрующуюся комплексом. В качестве металл-индикатора долгое время применялся мурексид, который при pH 12 в присутствии ионов кальция окрашивает раствор в розовый цвет, а в отсутствие ионов кальция в аметистово-лиловый.

В настоящее время применяется металл-индикатор флуорексон. Определение кальция с флуорексоном производят в сильнощелочной среде при pH 13—13,5 или примерно в 0,1—0,3 N KOH. В присутствии ионов кальция раствор окрашивается флуорексоном в желтоватый цвет с интенсивно зеленой флуоресценцией; в отсутствие кальция раствор окрашен в оранжево-розовый цвет. Небольшую зеленую флуоресценцию вызывают ионы натрия, поэтому при титровании кальция в растворах, содержащих натриевые соли, в точке эквивалентности происходит смена цветов от желтоватого с интенсивной зеленой флуоресценцией к оранжево-розовому с резким уменьшением зеленой флуоресценции, но неполным ее погашением. Чтобы не вводить в испытываемый раствор избытка ионов натрия, щелочную среду следует создавать раствором KOH, а не NaOH.

Для комплексометрического определения кальция были предложены также металл-индикаторы крезолфталексон, тимолфталексон, фенолфталеинкомплексон [36, 76]. Рекомендуются в некоторых методах для определения кальция металл-индикатор кислотный хром темносиний, по нашему мнению, применять не следует, так как в его присутствии трудно определить надежно точку эквивалентности.

На точности комплексометрического определения кальция может сказываться большой избыток присутствующих в испытываемом растворе ионов магния. Эти ионы при добавлении щелочи для создания нужного значения pH, превращаясь в гидроокись и выпадая из раствора в виде осадка, способны соосадить часть кальция, который комплексомом не оттитровывается. Однако эта ошибка [44], как видно из табл. 23, настолько мала, что при обычном гидрохимическом анализе может не приниматься во внимание.

Присутствующий в природных водах марганец не влияет на определение кальция, так как он, так же как и магний, выпадает из растворов в виде гидроокиси. Прямое определение магния в природных водах затруднено присутствием в них кальция, который при pH от 3,5 до 9,5 титруется совместно с магнием. Поэтому вместо прямого определения магния в одной порции анализируемой воды определяют сумму магния и кальция, а в другой — только кальций. Содержание магния рассчитывают по разности. Естественно, что все ошибки этих двух титрований приходится на определение магния, которое к тому же может еще за-

вышаться за счет присутствующего в растворе марганца и следов тяжелых металлов.

В тех случаях, когда для гидрохимического анализа имеется мало испытываемой воды, определение кальция и магния можно провести последовательно в одной порции воды. Сначала в сильнощелочной среде

Таблица 23

Результаты прямого определения кальция в присутствии магния

| Взято, мг | | MgO/CaO | Получено CaO, мг | Δ, мг |
|-----------|------|---------|------------------|-------|
| CaO | MgO | | | |
| 27,65 | 0,0 | 0 | 27,78 | +0,13 |
| 55,30 | 63,7 | 1,15 | 55,30 | 0,0 |
| 41,48 | 63,7 | 1,53 | 41,35 | -0,13 |
| 27,65 | 63,7 | 2,30 | 27,65 | 0,0 |
| 13,83 | 63,7 | 4,60 | 13,75 | -0,08 |
| 8,30 | 63,7 | 7,65 | 8,15 | -0,15 |
| 5,53 | 63,7 | 11,50 | 5,37 | -0,16 |
| 2,77 | 63,7 | 23,00 | 2,54 | -0,23 |
| 1,38 | 63,7 | 46,0 | 1,34 | -0,04 |
| 0,83 | 63,7 | 76,5 | 0,80 | -0,03 |
| 0,55 | 63,7 | 115,0 | 0,53 | -0,02 |
| 0,28 | 63,7 | 230,0 | 0,27 | -0,01 |
| 0,14 | 63,7 | 460,0 | 0,11 | -0,03 |

определяют кальций с металлиндикатором мурексидом, затем раствор подкисляют и нагревают до кипения. При этом мурексид окисляется кислородом воздуха, вследствие чего раствор обесцвечивается. В обесцвеченном растворе создают значение pH 8,5—9,5 и титруют магний с металлиндикатором хромогенчерным ET-00.

При анализе вод сложного состава, характеризующихся высокой минерализацией (до 50 г/л и более), а также значительным содержанием органического вещества, возникают определенные затруднения при комплексометрическом определении общей жесткости. В этом случае для определения суммы кальция и магния необходимо применить металлиндикатор, не чувствительный к избытку солей и обратимо взаимодействующий с присутствующими примесями.

В 1956 г. А. М. Лукин и Г. Б. Заварихина [28] описали новый реактив для колориметрического обнаружения и количественного определения бериллия бериллон II (ИРЕА). Г. Г. Каранович [25] обследовала возможность применения этого реактива для определения бериллия в присутствии ряда элементов. Названные авторы указывают, что избирательность бериллона II можно повысить, если для маскировки мешающих элементов применить комплексон III.

Наше исследование [51, 53] показало, что бериллон II, будучи применен как металлиндикатор, имеет несомненные преимущества перед металлиндикаторами типа хромогенчерного ET-00. Как следует из табл. 24 свойства бериллона II открывают возможность применять его в качестве металлиндикатора при комплексометрическом определении суммы кальция и магния в присутствии обычно мешающих веществ. При этом особенно нужно подчеркнуть возможность комплексометрического определения общей жесткости воды с повышенным содержанием меди, железа, алюминия, гуминовых кислот и т. д. Содержание органического вещества в пересчете на окисляемость при этом может достигать 75,0 мг O₂/л. Анализируемые растворы могут содержать 40 г/л NaCl и 3 г/л

Предельные содержания веществ (в мг/л), мешающих комплексметрическому определению общей жесткости природных вод

| Вещество | Титрование | | Вещество | Титрование | |
|--------------|-----------------|-----------------------|-------------------|-----------------|-----------------------|
| | с бериллоном II | с хромогенчeрым ЕТ-00 | | с бериллоном II | с хромогенчeрым ЕТ-00 |
| Медь | Не мешает | Следы | Марганец (II) | Не мешает | 1 |
| Никель | 2 | » | Марганец (IV) | 20 | 1 |
| Кобальт | 0,5 | » | Уран (IV) | 50 | 1 |
| Железо (III) | 50 | 40 | Гуминовые кислоты | 75 | 10* |
| Железо (II) | 50 | 8 | Сульфат натрия | >3 000 | До 1000 |
| Алюминий | >50 | 10 | Хлорид натрия | >40 000 | 10 000 |

* По окисляемости (в мг/л O_2).

Na_2SO_4 , что превышает содержание этих солей в морской воде. Обычное комплексметрическое определение общей жесткости в таких растворах без предварительного их разбавления неосуществимо. При комплексметрическом же титровании с бериллоном II магния или суммы кальция и магния наблюдается четкий переход от синей окраски в неизменяющуюся лилово-красную окраску, указывающую на конец титрования. Четкость перехода окраски заметно зависит от рН титруемого раствора. При недостаточной или избыточной щелочности переходы выражены менее четко.

В пределах значений рН от 0 до 13 бериллон II в растворе ведет себя как трехосновная кислота. Диссоциация первого иона водорода происходит легко, а отщепление второго и третьего характеризуется двумя константами диссоциации ($pK_2 \sim 8,2$ и $pK_3 \sim 10,1$). При комплексметрическом титровании магния с бериллоном II наиболее четкие переходы окрасок индикатора наблюдаются в пределах рН от 10,5 до 11,2. Сравнительно узкий интервал оптимальных значений рН заставляет обратить внимание на регулировку значений рН в испытываемых растворах.

Для незабуференных растворов, какими являются природные воды, получение нужного значения рН не представляет особой трудности и может быть достигнуто прибавлением соответствующего буферного раствора.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Условия применимости метода: сухой остаток — до 10 г/л; железо до 10 мг/л; марганец до 1 мг/л; органическое вещество—окисляемость 10 мг/л O_2 ; тяжелые металлы—следы.

Определение общей жесткости (суммы миллиграмм-эквивалентов кальция и магния)

В коническую колбу емк. 250 мл отбирают 100 мл исследуемой воды. Если общая жесткость воды выше 10 мг-экв/л, то берут пипеткой 25—50 мл и доливают дистиллированной водой примерно до 100 мл. В пробу вносят кусочек бумажки «конго» и подкисляют ее разбавленной соляной кислотой (1:1) до перехода окраски бумажки в сине-фиолетовый цвет. Для удаления двуокси углерода раствор продувают при помощи резиновой груши воздухом в течение ~3 мин. или кипятят в течение 2—3 мин. и затем охлаждают.

В раствор при 40—50° С добавляют 30—50 мг солянокислого гидроксиламина, 2—3 капли насыщенного раствора сернистого натрия, 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора (реактив № 20), около 50 мг металл-индикатора хромогенчерного ET-00 в виде сухой смеси с KCl (1:100) и медленно титруют в зависимости от ожидаемой жесткости 0,025 или 0,05 М раствором комплексона III (реактив № 89) до перехода красной окраски раствора в неизменяющийся синий или сине-зеленый цвет.

Расчет общей жесткости проводят по формуле

$$O. Ж. = \frac{2 \cdot M \cdot a \cdot 1000}{V},$$

где О. Ж. — общая жесткость, мг-экв/л; а — расход раствора комплексона III, мл; М — молярность раствора комплексона III, моль/л; в — объем исследуемой воды, взятый на определение общей жесткости, мл.

Допустимые расхождения между повторными определениями ± 0,2 мг-экв/л при жесткости до 10 мг-экв/л. При более высокой жесткости допускается расхождение 1,5 отн. %.

Определение кальция (Ca²⁺)

В коническую колбу емк. 250 мл отбирают 100 мл исследуемой воды. Если общая жесткость воды выше 10 мг-экв/л, то пипеткой берут 25—50 мл и доводят дистиллированной водой примерно до 100 мл.

В пробу вносят кусочек бумажки «конго» и подкисляют ее разбавленной соляной кислотой (1:1) до перехода окраски бумажки в сине-фиолетовый цвет (рН 2—3). Для удаления двуокси углерода раствор продувают при помощи резиновой груши воздухом в течение ~3 мин. или кипятят в течение 2—3 мин. и затем охлаждают.

В раствор добавляют 3—5 мл 20%-ного раствора КОН (реактив № 46), 30—50 мг индикатора флуорексона или мурексида в виде сухой смеси с KCl (1:100) и сразу же титруют 0,025 М раствором комплексона III (реактив № 89) до изменения окраски раствора в первом случае от желтоватой с интенсивной зеленой флуоресценцией в оранжево-розовую при резком уменьшении флуоресценции или во втором случае — от красной в неизменяющуюся фиолетовую (фиалковую).

Расчет содержания кальция проводят по формулам

$$\text{Содержание Ca мг-экв/л} = \frac{2 \cdot b \cdot M \cdot 1000}{V}$$

$$\text{Содержание Ca мг/л} = \frac{2 \cdot b \cdot M \cdot 20,04 \cdot 1000}{V},$$

где б — расход раствора комплексона III, мл; М — молярность раствора комплексона III, моль/л; в — объем исследуемой воды, взятый на определение Ca, мл; 20,04 — эквивалентный вес кальция.

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют 1 мг Ca, если его содержание не превышает 200 мг/л. При более высоких содержаниях кальция допускается расхождение 0,5 отн. %.

Определение магния (Mg²⁺)

В пробах после определения в них общей жесткости (О. Ж.) и кальция содержание магния вычисляют по разности:

$$\text{Содержание Mg мг-экв/л} = O. Ж. - Ca \text{ мг-экв/л}$$

и

$$\text{Содержание Mg мг/л} = (O. Ж. - Ca \text{ мг-экв/л}) \cdot 12,16,$$

где 12,16 — эквивалентный вес магния.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ (СУММЫ *мг-экв/л* КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ) В ВОДАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

В коническую колбу емк. 250 *мл* отбирают 100 *мл* исследуемой воды. Если жесткость воды выше 10 *мг-экв/л*, берут пипеткой соответственно 25 или 50 *мл* воды и разбавляют ее дистиллированной водой примерно до 100 *мл*. Вносят кусочек бумажки «конго» и подкисляют воду соляной кислотой (1 : 1) до перехода окраски бумажки «конго» в сине-фиолетовый цвет.

Испытываемую воду для удаления двуокси углерода продувают воздухом в течение 3 мин. при помощи резиновой груши или кипятят в течение 2—3 мин. После охлаждения в нее добавляют несколько капель аммиака до появления слабого запаха, затем 10 *мл* хлоридно-аммиачно-щелочного буферного раствора (реактив № 21), устанавливающего значения рН в интервале 10,5—11, и около 50 *мг* бериллона II ИРЕА (реактив № 31) в виде сухой смеси с КСl (1 : 100).

После растворения индикатора раствор должен приобрести сине-голубую окраску [в случае вод, окрашенных в желтый или коричневатый цвет органическим веществом, гидроокисями железа (III) или марганца (IV), окраска раствора приобретает грязновато-зеленоватый оттенок, который, однако, титрованию не мешает].

Подготовленную описанным образом пробу воды при энергичном перемешивании титруют 0,025 или 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода окраски индикатора в неизменяющийся лилово-красный цвет.

Расчет общей жесткости проводят по формуле

$$O.Ж. = \frac{2 \cdot M \cdot a \cdot 1000}{v},$$

где *O.Ж.* — общая жесткость, *мл-экв/л*; *a* — расход раствора комплексона III, *мл*; *M* — молярность раствора комплексона III, *моль/л*; *v* — объем исследуемой воды, взятый на определение *O.Ж.*, *мл*.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА (SO_4^{2-}) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Определение сульфат-иона основано на осаждении его определенным объемом титрованного раствора хлористого бария и комплексометрическом определении оставшегося в растворе избытка хлористого бария. При выполнении этого определения приходится принимать во внимание, что в природных водах всегда присутствуют кальций и магний, которые титруются комплексоном III одновременно с введенным в раствор избытком бария. Поэтому для устранения или учета влияния кальция и магния прибегают к следующим трем вариантам метода [84].

1. Сульфат-ионы отделяют от всех катионов, пропуская подкисленную испытываемую воду через колонку с катионитом, например КУ-2. В этом случае все катионы поглощаются на смоле, а сульфат-ионы в виде раствора серной кислоты проходят в фильтрат, в котором затем они определяются косвенным комплексометрическим методом в условиях, близких идеальным [74].

Недостатком этого метода является его некоторая сложность, тем более что для поглощения сравнительно большого количества катионов приходится применять колонки большой емкости.

2. Сульфат-ионы осаждают, как обычно, из слабокислого раствора избытком хлористого бария. Осадок отфильтровывают и затем на фильтре растворяют в избытке аммиачного титрованного раствора комплексона III [85].

Избыток комплексона в полученном растворе оттитровывают затем солью магния.

3. В одной аликвотной части раствора оттитровывают сумму кальция и магния, в другой части осаждают сульфаты избытком титрованного раствора хлористого бария. Избыток хлористого бария в растворе оттитровывают совместно с кальцием и магнием в аммиачной среде раствором комплексона III. Из объема комплексона, пошедшего на титрование суммы кальция, магния и бария во второй аликвотной части, вычитают объем комплексона, израсходованного на титрование кальция и магния в первой аликвотной части. Разность дает избыток раствора хлористого бария, введенного для осаждения сульфатов. Последний способ является наиболее простым в выполнении и потому широко применяется при гидрхимических анализах [37]. Точность этого метода, естественно, ниже, чем точность определений по другим вариантам. Однако, принимая во внимание, что комплексометрическое титрование солей бария, как указывалось выше (см. стр. 65), вообще не может быть выполнено с погрешностью, меньшей 1%, то и к ускоренному методу нельзя предъявлять особо жестких требований. Точность указанного варианта может быть несколько повышена, если перед оттитровыванием избытка хлористого бария отфильтровывать осадок сульфата бария, который, как было показано [56], способен частично растворяться в растворе комплексона и тем самым занижать результаты определения сульфатов.

Среди металлиндикаторов, предложенных для комплексометрического определения ионов бария, нет таких, которые давали бы достаточно четкие цветовые переходы в точке эквивалентности. Поэтому обычно титрование ионов бария проводят в присутствии ионов магния с хромогенчерным ЕТ-00 в качестве индикатора, который дает достаточно четкий переход в точке эквивалентности. Хромогенчерный ЕТ-00 не чувствителен к ионам бария, но так как ионы магния титруются раствором комплексона III совместно с ионами бария, то в точке эквивалентности оттитровывается сумма бария и магния.

Практика показывает, что отчетливое титрование достигается, когда в анализируемом растворе концентрация ионов магния не ниже 50 мг/л. Поэтому при меньшем содержании магния в природной воде в пробу добавляют определенный объем титрованного раствора хлористого магния.

Описываемый ниже метод пригоден для определения в природных водах сульфат-ионов при их содержании от 25 мг/л и выше.

Ход анализа. В две конические колбы емк. 250 мл отбирают две одинаковые порции исследуемой воды. Если ожидаемое содержание сульфат-ионов в ней 25—200 мг/л, то на определение берут две порции по 100 мл; если ожидаемое содержание 100—400 мг/л, то — по 50 мл; при содержании выше 400 мг/л берут по 25 мл. Объем каждой порции доводят дистиллированной водой примерно до 100 мл.

Обе порции исследуемой воды подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 1) по бумажке «конго» до перехода ее окраски из красной в сине-фиолетовую, после чего из них удаляют CO_2 продуванием в течение 3 мин. воздухом при помощи резиновой груши или кипячением в течение 2—3 мин. В каждую порцию прибавляют точно 5,0 мл ~ 0,1 N титрованного раствора MgCl_2 (реактив № 95).

Затем в первой порции определяют сумму кальция и магния. Для этого в колбу добавляют 1—2 капли насыщенного раствора сернистого натрия (Na_2S), 30—50 мг солянокислого гидроксилamina, 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора (реактив № 20), 30—50 мл хромогенчерного ЕТ-00 в виде сухой смеси с KCl (1 : 100) и титруют 0,05 M раствором комплексона III до перехода винно-красного цвета раствора в синий или сине-зеленый цвет. Расход комплексона III «а» (в мл) записывают.

Во вторую порцию испытываемой воды после добавления магния прибавляют 5 мл 0,1 N титрованного раствора хлористого бария (реак-

тив № 18), перемешивают и оставляют на 10—15 мин. По истечении указанного времени в пробу добавляют 1—2 капли насыщенного раствора Na_2S , 30—50 мг солянокислого гидроксилamina, 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, 30—50 мг хромогенчерного ET-00 в виде сухой смеси с KCl (1 : 100) и титруют 0,05 *M* раствором комплексона III до перехода винно-красного цвета раствора в синий или сине-зеленый. Расход комплексона III «б» (в мл), пошедший на титрование кальция, магния и избытка бария, записывают.

Одновременно с указанным титрованием определяют объем комплексона, идущий на титрование 5,0 мл 0,1 *N* раствора хлористого бария. Для этого в коническую колбу со 100 мл дистиллированной воды добавляют 5,0 мл хлористого магния, 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, 30—50 мг хромогенчерного ET-00 и титруют 0,05 *N* раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю. Записав показание бюретки с комплексоном, в подготовленный таким образом раствор прибавляют 5,0 мл 0,1 *N* раствора хлористого бария и титруют вновь окрасившийся в винно-красный цвет раствор до перехода его цвета в синий. Объем комплексона III «ф» (в мл), израсходованный на титрование 5,0 мл раствора хлористого бария, записывают.

Содержание сульфат-иона рассчитывают по формулам

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ мг-экв/л} = \frac{(\phi + a - б) \cdot 2 \cdot M \cdot 1000}{B}$$

и

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ мг/л} = \frac{(\phi + a - б) \cdot 2 \cdot M \cdot 48 \cdot 1000}{B},$$

где *a* — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция и магния, мл; *б* — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование кальция, магния и избытка бария, мл; ϕ — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование 5 мл раствора BaCl_2 , мл; *M* — молярность раствора комплексона, моль/л; *B* — объем воды, взятый для определения сульфат иона, мл; 48 — эквивалентный вес иона SO_4^{2-} .

Глава XII

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ¹

1. Аммиак, 25%-ный раствор, не содержащий карбонатов². Его готовят перегонкой продажного или насыщением дистиллированной воды чистым газообразным аммиаком.
2. Аммиак разбавленный (1 : 1).
3. Аммиак разбавленный (2 : 3), ~ 10%-ный раствор.
4. Аммоний азотнокислый.
5. Аммоний азотнокислый, 2,5%-ный раствор, нейтральный (нейтральность раствора проверяют с индикатором метиловым красным; если раствор окрашивается в розовый цвет, то добавляют 1—2 капли NH_4OH до нейтральной реакции).
6. Аммоний ванадиевокислый.
7. Аммоний молибденовокислый.
8. Аммоний надсернокислый.
9. Аммоний роданистый, 10%-ный раствор.
10. Аммоний уксуснокислый.
11. Аммоний хлористый, х. ч.
12. Аммоний хлористый, 30%-ный раствор.
13. Аммоний хлористый, 2%-ный раствор, нейтральный.
14. Аммоний щавелевокислый.
15. Аммоний щавелевокислый, 4%-ный раствор.
16. Аскарит продажный (в настоящее время продается в магазинах «Союзхимреактив»). Его можно приготовить самим. Для этого в большой фарфоровой чашке в 100 мл дистиллированной воды растворяют 350 г едкой щелочи (NaOH) и 25 г перекиси натрия и присыпают асбестовую вату до тех пор, пока асбест не перестанет смачиваться теплой щелочью. Высушивают его при 170°С в течение 6 час. Если в это время масса разжижается, прибавляют еще асбестовую вату и тщательно перемешивают. Высушенный и охлажденный в эксикаторе аскарит размельчают в ступке и просеивают через сито с отверстиями 1—2 мм (размельчение аскарита необходимо проводить в очках). Приготовленный аскарит ссыпают в банку с резиновой пробкой и употребляют по мере надобности. Правильно приготовленный аскарит насыщается очень медленно, не отдает воду и является лучшим из твердых поглотителей углекислоты.
17. Барий хлористый, 10%-ный и 1%-ные растворы.
18. Барий хлористый, ~0,1 N титрованный раствор; 2,22 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Нормальность раствора устанавливают титрованием раствором комплексона III в присутствии определенного объема раствора MgCl_2 .
19. Буферный раствор, ацетатный с $\text{pH} \sim 5$; 300 г ацетата натрия растворяют в 1 л воды и затем подкисляют соляной кислотой (уд. вес 1,19) до $\text{pH} \sim 5$ по универсальной индикаторной бумажке.
20. Буферный раствор, хлоридно-аммиачный с $\text{pH} \sim 9$; в небольшом объеме дистиллированной воды растворяют 20 г хлористого аммония (х. ч.), добавляют 100 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. При внесении 10 мл этого раствора в 100 мл нейтрального раствора пробы в нем устанавливается значение pH , приблизительно равное 9.
21. Буферный раствор, хлоридно-аммиачно-щелочной, $\text{pH} \sim 11$; в небольшом объеме дистиллированной воды растворяют 20 г хлористого аммония (х. ч.), 14 г KOH ,

¹ Все реактивы должны быть марки ч. д. а., за исключением особо указанных.

² Продажный аммиак всегда содержит некоторое количество углекислого аммония, который может осадить карбонат кальция вместе с полутвердыми оксидами.

добавляют 400 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. При внесении 10 мл этого раствора в 100 мл нейтрального раствора пробы в нем устанавливается рН ~ 11, а при введении его в сильно буферирующую систему — уротропиновый фильтрат — при титровании суммы Ca+Mg в пробе создается рН ~ 9.

22. Вода, дважды перегнанная. Бидистиллят.
23. Вода дистиллированная, не содержащая двуокиси углерода. Готовят кипячением дистиллированной воды с упариванием ее до половины объема.

24. Вода дистиллированная, не содержащая кальция, магния и кремнекислоты.

Каждая поступающая в лабораторию бутылка дистиллированной воды должна проверяться. Для проверки на содержание магния к 100 мл испытываемой воды добавляют 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора (реактив № 20), 30 мг индикатора хромогенерного ЕТ-00 (реактив № 42). Если дистиллированная вода окрашивается индикатором в синий или сине-зеленый цвет, следовательно, вода чистая. Если же вода окрашивается в лиловатый цвет, что указывает на ее загрязненность, то к ней добавляют по каплям 0,005 М раствор комплексона III до достижения синего или сине-зеленого цвета. Вода считается пригодной, если при этом расходуется не более 2—4 капель 0,005 М раствора комплексона III.

Дистиллированная вода проверяется также на содержание кальция с индикатором флуорексоном или мурексидом. Для этого к 100 мл дистиллированной воды добавляют 2—3 мл 3 М раствора КОН и ~30 мг индикатора флуорексона (реактив № 41) или мурексида (реактив № 38). Если при добавлении флуорексона дистиллированная вода сразу окрашивается в розовый цвет (а при добавлении мурексида сразу становится лиловой) то, следовательно, она не содержит кальция. Если же испытываемая вода окрашивается с флуорексоном в желтоватый цвет с зеленой флуоресценцией (или с мурексидом в красно-лиловый цвет), то она содержит кальций. Тогда к ней по каплям прибавляют 0,005 М раствор комплексона III (реактив № 90) до достижения требуемого при данном индикаторе цвета. Вода считается пригодной, если расход комплексона не превышает 2—4 капель.

Последнее время дистиллированную воду часто получают очисткой воды с применением ионнообменных смол. Следует иметь в виду, что полученная этим способом очищенная вода всегда содержит некоторое количество органического вещества и кремнекислоты. Поэтому такая вода всегда должна проверяться на окисляемость (с перманганатом) и на кремнекислоту (по колориметрической реакции кремнемолибденовой сини; см. стр. 79).

25. Гидроксиламин солянокислый, кристаллический, х. ч.

26. Желатин пищевой.

27. Желатин, 1%-ный раствор, свежеприготовленный; 1,0 г желатина растворяют в 100 мл дистиллированной воды при 70° С. Раствор должен быть проверен на содержание кальция. При наличии в этом растворе кальция в результаты анализа вводят соответствующую поправку.

Для проверки раствора желатина на содержание кальция 10 мл этого раствора помещают в коническую колбу емк. 500 мл, разбавляют дистиллированной водой до 250 мл, прибавляют 7 мл 3 М раствора КОН, 30—50 мг сухой индикаторной смеси флуорексона с KCl (1 : 100) и титруют 0,025 М раствором комплексона III до перехода желтоватого цвета раствора с интенсивной зеленой флуоресценцией в оранжево-розовый при резком уменьшении зеленой флуоресценции. Титрование можно проводить и с мурексидом, при этом в точке эквивалентности цвет раствора меняется от розового к аметистовому.

Величину поправки на CaO в граммах рассчитывают по формуле

$$\Delta \text{CaO} = D \cdot T_{\text{ж}}$$

где D — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование 10 мл 1%-ного раствора желатина, мл; $T_{\text{ж}}$ — титр раствора комплексона III по CaO, г/мл.

28. Железа закись сернокислая, кристаллическая.

29. Железа окись, х. ч.

30. Железоаммонийные квасцы.

31. Индикатор беррилон II ИРЕА, сухая индикаторная смесь с KCl (1 : 100).

32. Индикатор дифениламинсульфонат натрия (или бария), 5%-ный водный раствор.

33. Индикатор ксиленоловый оранжевый, сухая индикаторная смесь с KCl (1 : 100).

34. Индикатор малахитовый зеленый, 0,2%-ный спиртовый раствор.

35. Индикатор метиловый красный, 0,2%-ный спиртовый раствор; 0,2 г метилового красного растворяют в 100 мл 60%-ного этилового спирта.

36. Индикатор метиловый оранжевый, 1%-ный водный раствор.

37. Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

38. Индикатор мурексид, сухая индикаторная смесь с KCl (1 : 100).

39. Индикатор тимолфталенин, 0,1%-ный спиртовый раствор.

40. Индикатор фенолфталенин, 1%-ный раствор в 60%-ном этиловом спирте.

41. Индикатор флуорексон, сухая индикаторная смесь с KCl (1 : 100).

42. Индикатор хромогенерный ЕТ-00, сухая индикаторная смесь с KCl (1 : 100).

43. Индикаторная бумага «конго».
44. Индикаторная бумага «универсальная», рН 1—10, трест «Союзреактив», рижская контора.
45. Индикаторная бумага РНАН, рН 9,5—14 (Чехословакия).
46. Кали едкое, 30%-ный раствор.
47. Кали едкое, 5 М раствор; 280 г безводного или 460 г КОН·2Н₂О растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 л и перемешивают. Раствор следует предохранять от доступа СО₂, так как углекислые щелочи мешают титрованию.
48. Кали едкое, 3 М раствор; 168 г безводного или 276 г КОН·2Н₂О растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 л и перемешивают. Раствор предохраняют от доступа СО₂.

Если неизвестно, содержит ли КОН воду, то концентрацию раствора КОН определяют титрованием его 1 N HCl с индикатором метиловым оранжевым.

49. Калий двухромовокислый, 0,1 N титрованный раствор.
50. Калий титанофтористый K₂[TiF₆]¹, многократно перекристаллизованный и высушенный при 105—110° С.
51. Калий углекислый, безводный, х. ч.
52. Калий фосфорнокислый, однозамещенный (KH₂PO₄) х. ч., дважды перекристаллизованный и высушенный при 85—90° С.
53. Калий хлористый, х. ч.
54. Калий-натрий углекислый, безводный. Приготавливают смесь безводных углекислых солей калия и натрия в весовом отношении 5 : 4.
55. Кальций углекислый.
56. Кальций хлористый, ~0,05 М раствор; 5—5,5 г углекислого кальция (х. ч.) растворяют в небольшом избытке соляной кислоты, кипятят для удаления СО₂ и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Соотношение растворов хлористого кальция и комплексона III устанавливают, титруя определенный объем (10—15 мл) раствора хлористого кальция в условиях, указанных в ходе анализа при определении кальция (см. стр. 85).
57. Катионит КУ-2. Катионит измельчают в ступке, просеивают через сито с отверстиями величиной 0,5 и 0,25 мм. Фракцию с зернами величиной 0,3—0,4 мм помещают в стакан, заливают водой и отделяют от пыли отмучиванием, затем обрабатывают подогретой до 40—50° разбавленной соляной кислотой (1 : 4) сперва в стакане декантацией, а потом в колонке, пропускающей HCl со скоростью 8—10 мл/мин, до полного удаления железа (проба с роданистым аммонием). Затем катионит промывают в колонке водой до отсутствия в промывных водах свободной кислоты по реакции с метиловым оранжевым.
58. Кислота азотная (уд. вес 1,4).
59. Кислота азотная (уд. вес 1,4), прокипяченная для удаления окислов азота.
60. Кислота азотная, разбавленная (1 : 1).
61. Кислота азотная, разбавленная (1 : 3).
62. Кислота аскорбиновая, кристаллическая.
63. Кислота борная, кристаллическая, х. ч.
64. Кислота лимонная, кристаллическая.
65. Кислота ортофосфорная (уд. вес 1,7).
66. Кислота серная (уд. вес 1,84), не содержащая сернистой кислоты.
67. Кислота серная, разбавленная (1 : 1).
68. Кислота серная, 10%-ная, 56 мл H₂SO₄ (уд. вес 1,84) в 1 л раствора.
69. Кислота серная, разбавленная (7 : 93).
70. Кислота серная, 2 N, не содержащая сернистой кислоты (проверка с KMnO₄); 5,2 мл H₂SO₄ (уд. вес 1,84) разбавляют до 100 мл дистиллированной водой.
71. Кислота серная, разбавленная (3 : 100), приблизительно 5%-ная.
72. Кислота соляная (уд. вес 1,19).
73. Кислота соляная, разбавленная (1 : 1).
74. Кислота соляная, разбавленная (1 : 4).
75. Кислота соляная, разбавленная (1 : 5).
76. Кислота соляная, разбавленная (1 : 6).
77. Кислота соляная, разбавленная (5 : 100).
78. Кислота соляная, разбавленная (3 : 100).
79. Кислота соляная, 1 N; 82,5 мл HCl (уд. веса 1,19) разбавляют дистиллированной водой до 1 л и перемешивают.
80. Кислота соляная, 0,4 N; 36 мл HCl (уд. вес 1,19) разбавляют водой до 1 л.
81. Кислота соляная, 0,25 N; 20,6 мл HCl (уд. веса 1,19) разбавляют водой до 1 л и перемешивают (1 мл точно 0,25 N раствора соляной кислоты соответствует 0,005501 г СО₂).

Титр раствора соляной кислоты устанавливают по точной навеске сухой соды (х. ч.) с индикатором метиловым оранжевым. Чтобы исключить влияние двуокиси углерода, конец титрования проверяют при нагревании оттитрованного раствора до кипения.

¹ При 105—110° С K₂[TiF₆] теряет кристаллизационную воду.

82. Кислота соляная, 0,1 N; 9 мл HCl (уд. вес 1,19) разбавляют водой до 1 л. Титр раствора устанавливают по точным навескам буры и выражают в граммах пятиокси фосфора (1 мл точно 0,1 N раствора соляной кислоты соответствует 0,007098 г пятиокси фосфора).
83. Кислота сульфосалициловая, 25%-ный водный раствор.
84. Кислота уксусная, ледяная.
85. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.
86. Кислота хлорная, 70%-ная.
87. Кислота щавелевая, кристаллическая.
88. Комплексон III (трилон Б, хелатон и др.), кристаллический.
89. Комплексон III, 0,05 M или 0,025 M титрованный раствор; 20 г (или соответственно 10 г) комплексона III растворяют в 200—300 мл дистиллированной воды при нагревании, отфильтровывают в мерную колбу емк. 1 л, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Молярность раствора комплексона III устанавливают по стандартному раствору хлористого цинка. Для этого в три конические колбы емк. 250 мл отбирают при помощи проверенной бюретки или пипетки 5,00 мл стандартного раствора хлористого цинка (реактив № 117). В каждую из колб добавляют 85 мл дистиллированной воды, 10 мл хлоридно-аммиачного, буферного раствора (реактив № 20) и ~30 мг индикатора хромогенчерного ЕТ-00 (реактив 42). Подготовленный таким образом раствор титруют комплексоном III до перехода винно-красного цвета раствора в неизменяющийся синий или сине-зеленый. Результаты титрования параллельных проб не должны расходиться более чем на 0,02 мл. Из трех результатов титрования находят среднее значение. Молярность раствора комплексона III и его титры по Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, MnO и другим окислам вычисляют, исходя из правила, что при реакции комплексообразования на 1 грамм-ион двух- или трехвалентного металла (например, Ca²⁺ или Al³⁺) всегда расходуется 1 грамм-молекула комплексона III.

Молярность комплексона III вычисляют на основании равенства

$$D_K \cdot A_K = D_{Zn} \cdot A_{Zn},$$

откуда

$$D_K = \frac{D_{Zn} \cdot A_{Zn}}{A_K},$$

где D_K — искомая молярность комплексона III; D_{Zn} — молярность стандартного раствора цинка; A_{Zn} — объем стандартного раствора хлористого цинка, взятый на титрование; A_K — объем комплексона III, пошедший на титрование хлористого цинка.

Зная молярность раствора комплексона D_K , легко рассчитать его титр по любому комплексометрически определяемому компоненту:

$$T_{CaO} = D_K \cdot M_{CaO} \cdot \frac{1}{1000} = D_K \cdot 0,05608 \text{ г/мл.}$$

$$T_{MgO} = D_K \cdot M_{MgO} \cdot \frac{1}{1000} = D_K \cdot 0,04032 \text{ г/мл.}$$

$$T_{Fe_2O_3} = D_K \cdot \frac{M_{Fe_2O_3}}{2} \cdot \frac{1}{1000} = D_K \cdot 0,07985 \text{ г/мл.}$$

$$T_{Al_2O_3} = D_K \cdot \frac{M_{Al_2O_3}}{2} \cdot \frac{1}{1000} = D_K \cdot 0,05097 \text{ г/мл.}$$

$$T_{TiO_2} = D_K \cdot M_{TiO_2} \cdot \frac{1}{1000} = D_K \cdot 0,07990 \text{ г/мл.}$$

$$T_{MnO} = D_K \cdot M_{MnO} \cdot \frac{1}{1000} = D_K \cdot 0,07094 \text{ г/мл.}$$

где T — титр раствора комплексона III по соответствующему компоненту; M — молекулярный вес компонента.

90. Комплексон III, ~0,005 M раствор; готовят разбавлением 10 мл 0,05 M раствора до 100 мл. Этот раствор применяют для проверки чистоты дистиллированной воды.
91. Кремнезем (SiO₂), х. ч.
92. Кремнезем кварцевый порошок. Чистые кусочки кварца или горного хрусталя измельчают в ступке в тонкий порошок и прокаливают в муфеле.
93. Магний сернокислый (MgSO₄·7H₂O), х. ч.
94. Магний сернокислый, 1%-ный раствор.
95. Магний хлористый, ~0,1 N титрованный раствор; 10,17 г MgCl₂·6H₂O растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Нормальность раствора устанавливают титрованием раствором комплексона III.

96. Медь сернокислая (медный купорос), 20%-ный раствор.
97. Натр едкий, 4%-ный раствор, не содержащий двуокиси углерода. Готовится из насыщенного раствора щелочи после отстаивания карбоната натрия разведением 1 : 20.
98. Натр едкий, 0,25 *N* раствор; 10 г едкого натра растворяют в 1 л дистиллированной воды. Хранят в склянке, плотно закрытой резиновой пробкой, и открывают только для заполнения пипетки.
99. Натрий сернистый (Na₂S), 30%-ный раствор, отфильтрованный.
100. Натрий углекислый, безводный, х. ч.
101. Натрий уксуснокислый.
102. Натрий фтористый, насыщенный раствор (~4,5%-ный) отфильтрованный.
103. 8-Оксихинолин (оксин).
104. 8-Оксихинолин, 2%-ный спиртовой раствор.
105. Перекись водорода, 30%-ный раствор (пергидроль).
106. Реактивная жидкость для определения кремнекислоты «Восстановительная смесь». Приготовляют 1%-ный раствор аскорбиновой кислоты в 5%-ной лимонной кислоте. Смесь применяется в свежеприготовленном виде.
107. Реактивная жидкость для определения кремнекислоты «Молибденовый раствор». Приготавливают 5%-ный раствор молибденовоокислого аммония в 5%-ной серной кислоте.
108. Реактивная жидкость для определения фосфора. Приготовляют два раствора. Раствор А. 10 г молибденовоокислого аммония (реактив № 7) растворяют в 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 50—60° С. К полученному раствору при непрерывном перемешивании добавляют 2 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4), и, если требуется, то фильтруют. Раствор Б. 0,3 г ванадиевоокислого аммония (реактив № 6) растворяют в 50 мл дистиллированной воды, нагретой до 50—60° С, затем раствор охлаждают и постепенно при постоянном перемешивании прибавляют 50 мл азотной кислоты (1 : 3) (реактив № 61). Растворы А и Б — смешивают (вливая молибденовый раствор в ванадиевый) и добавляют 16 мл азотной кислоты (уд. вес. 1,4). Раствор хранят в склянке из темного стекла. Реактив не следует готовить в больших количествах. Если при стоянии из смешанного раствора выделяется осадок, то готовят новый раствор.
109. Серебро сернокислое, кристаллическое.
110. Спирт метиловый, абсолютный. Его получают кипячением с обратным холодильником 95%-ного метилового спирта в течение нескольких часов над окисью кальция, свободной от бора, с последующей перегонкой его также над окисью кальция.
111. Стандартный раствор железа; 0,100 г окиси железа (х. ч.) (реактив № 29) переносят в стакан емк. 100 мл и под стеклом при нагревании растворяют в 20 мл соляной кислоты (1 : 1). Прозрачный раствор количественно переносят в мерную колбу емк. 1 л, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают; 1 мл раствора содержит 0,100 мг окиси железа. Стандартный раствор железа можно приготовить также из железоаммонийных квасцов. Для этого 0,6039 г невыветрившихся кристаллов железоаммонийных квасцов FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O (х. ч.) (реактив № 30) растворяют в мерной колбе емк. 1 л в 100—150 мл серной кислоты (1 : 9), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают; 1 мл раствора содержит 1 мг окиси железа. В полученном таким образом растворе содержание железа определяют комплексометрически. Для этого в стаканы емк. 300 мл отбирают две аликвотные части по 50 мл, прибавляют по 100 мл воды, нагревают до кипения и осаждают гидроокись железа раствором аммиака, прибавляя его до явного запаха. Осадки отфильтровывают через фильтр (красная лента) и 1—2 раза промывают на фильтре нейтральным 2%-ным раствором хлористого аммония, после чего осадки на фильтрах растворяют горячей соляной кислотой (1 : 6), собирая растворы в стаканы, в которых велось осаждение. Затем фильтры промывают еще несколько раз горячей дистиллированной водой. Растворы количественно переносят в конические колбы емк. 250 мл, осторожно нейтрализуют аммиаком по бумажке «конго» до ее побурения, после чего в растворы прибавляют по 3—4 мл 1 *N* HCl и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл; значение рН растворов при этом становится равным 1—1,5. Подготовленные таким образом растворы титруют раствором комплексона III в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора так, как это описано в методе комплексометрического определения железа (см. стр. 81), и вычисляют его титр. Для получения стандартного раствора с содержанием железа 0,1 мг/мл отбирают в мерную колбу соответствующий объем исходного раствора и разбавляют его до метки. Этим раствором пользуются для построения калибровочных графиков.
112. Стандартный раствор кремневой кислоты; точную навеску 100 мг прокаленной SiO₂ (х. ч.) сплавляют в платиновом тигле с 6—8-кратным количеством безводной Na₂CO₃ (х. ч.), растворяют слав в воде и доводят до метки водой в мерной колбе емк. 1 л. 1 мл этого раствора отвечает содержанию 0,0001 г SiO₂.
113. Стандартный раствор марганца (II) с содержанием 0,1 мг MnO в 1 мл; в мерную колбу емк. 100 мл отбирают из бюретки 14,10 мл 0,05 *N* титрованного раствора перманганата калия, разбавляют дистиллированной водой до 50—60 мл, прибавляют

1 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 2 капли 30%-ной перекиси водорода, перемешивают (раствор при этом обесцвечивается), дают немного постоять до прекращения выделения пузырьков кислорода, после чего доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают.

114. Стандартный раствор титана, приготавливается в два приема. Сначала готовят относительно концентрированный («запасной») раствор с содержанием 1,2—1,3 мг $TiO_2/мл$, который затем разбавляют серной кислотой (1 : 20) до содержания 1 или 0,1 мг $TiO_2/мл$.

Запасной раствор сернокислого титана готовят из титанофтористого калия (K_2TiF_6). Для этого навеску 2 г перекристаллизованного и высушенного при $105^\circ C$ титанофтористого калия нагревают в платиновой чашке с 70—80 мл серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты. Охлаждают чашку, обмывают стенки ее дистиллированной водой, добавляют еще немного серной кислоты (1 : 1) и вновь нагревают и выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты в течение 5—10 мин. Эту операцию повторяют еще 3—4 раза, чтобы полностью удалить следы фтора. По охлаждении содержимое чашки разбавляют серной кислотой (1 : 20), переносят в мерную колбу емк. 500 мл, доводят той же кислотой до метки и перемешивают.

Титр запасного раствора определяют весовым методом. Для этого в стаканы емк. 300 мл отбирают от запасного раствора две аликвотные части по 50 мл каждая. Растворы разбавляют водой до 150—200 мл и дважды осаждают гидроокись титана аммиаком. Второе осаждение ведут с прибавлением фильтробумажной массы. Осадок отфильтровывают и промывают 2,5%-ным нейтральным раствором азотнокислого аммония. Фильтр, с осадком помещают в предварительно взвешенный платиновый тигель, озоляют фильтр и прокалывают осадок в муфеле при 800° — $900^\circ C$ до получения постоянного веса. Средний вес осадка, деленный на 50, дает содержание TiO_2 в 1 мл запасного раствора.

Стандартный раствор титана с содержанием 1,0 или 0,1 мг/мл TiO_2 приготавливают разбавлением соответствующего объема запасного раствора, взятого в мерную колбу емк. 100 мл, серной кислотой (1 : 20). Этим раствором пользуются при построении калибровочных графиков.

115. Стандартный раствор фосфата; 0,2197 г (х. ч.) дважды перекристаллизованного однозамещенного фосфорнокислого калия KH_2PO_4 или соответствующее количество другого фосфата (например, 0,2132 г двузамещенного фосфорнокислого аммония $(NH_4)_2HPO_4$) растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу емк. 500 мл, добавляют 10 мл азотной кислоты (уд. вес. 1,4) и разбавляют до метки дистиллированной водой; 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг P или 0,229 мг P_2O_5 .

116. Стандартный раствор фторида натрия. Запасной раствор: навеску 0,221 г чистого сухого фторида натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды; 1 мл раствора содержит 1 мг фтора. Рабочий раствор: 10 мл запасного раствора отбирают в мерную колбу и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Полученный раствор, содержащий 0,01 мг фтора в 1 мл, употребляют для приготовления эталонных растворов.

117. Стандартный раствор хлористого цинка, $\sim 0,05 M$; на аналитических весах берут с точностью до 0,0001 г навеску особоочистого металлического цинка (реактив № 123) (около 3—4 г). Навеску помещают в коническую колбу емк. 500 мл и растворяют под воронкой в 50—60 мл соляной кислоты (1 : 1), разбавленной бидистиллятом, слегка подогревая раствор для более быстрого растворения. После полного растворения металла раствор количественно переносят в мерную колбу емк. 1 л, доводят бидистиллятом до метки и тщательно перемешивают.

Молярность стандартного раствора цинка D_{Zn} вычисляют по формуле

$$D_{Zn} = \frac{v}{65,38},$$

где v — навеска металлического цинка (в г), взятая для приготовления 1 л стандартного раствора; 65,38 — атомный вес цинка.

Для приготовления стандартного раствора хлористого цинка дистиллированная вода должна быть особоочистой, поэтому пользуются бидистиллятом.

118. Уротропин (гексаметилентетрамин), медицинский.

119. Уротропин, 25%-ный раствор.

120. Уротропин, 0,5%-ный раствор.

121. Формалин, 40%-ный раствор (медицинский).

122. Формальдоксим, водный раствор. 4,0 г солянокислого гидроксиламина растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, добавляют 4—5 мл 40%-ного формалина, доводят дистиллированной водой до 100 мл и перемешивают.

123. Цинк металлический, особоочистый или без мышьяка.

124. Цирконализариновый «лак». Для его приготовления используют два раствора.

Раствор А: 0,736 г безводного азотнокислого циркония растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор Б: 0,15 г ализаринсульфоната натрия растворяют в 100 мл холодной дистиллированной воды. Раствор должен быть совершенно прозрачным.

К 5 мл раствора А добавляют 50 мл дистиллированной воды и медленно прибавляют при постоянном помешивании 5 мл раствора Б, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, хорошо перемешивают, добавляют 100 мл 2 N H₂SO₄ (реактив № 70) и снова перемешивают. На следующий день лак готов к употреблению.

Кислый лак имеет желтый цвет, так как при высокой кислотности цирконий не взаимодействует с ализарином. При добавлении такого кислого лака к раствору пробы, не содержащей фтора, вследствие снижения кислотности образуется цирконализариновый лак, окрашивающий раствор в розовый цвет. С увеличением количества фтора цвет изменяется от розового к желтому вследствие разрушения фтором розового лака. Лак устойчив в течение 1—2 дней.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алимарин И. П., Ушакова Н. Н.* Справочные таблицы по аналитической химии. М., Изд-во МГУ, 1960.
2. Анализ минерального сырья. Под ред. *Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского*. Л., Госхимиздат, 1956.
3. *Ахвонен В. А.* Труды Карельского филиала Академии наук СССР. Материалы по геологии Карелии, 11, 292 (1959).
4. *Бабко А. К., Золина А. И.* Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюлл., № 11, 2 (1958).
5. *Башкирцева А. А.* Определение железа и алюминия трилометрическим методом. Кандидатская диссертация. Свердловск, Уральск. политехнич. ин-т, 1956.
6. *Башкирцева А. А., Якимец Е. М.* Зав. лаб., 25, 540 (1959).
7. *Берг Р.* Применение о-оксихинолина в аналитической химии. М.—Л., ОНТИ, 1937.
8. *Бродская В. М.* Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 8. М., «Недра», 1965, стр. 5.
9. *Бушинский Г. И.* Сб. «Методы изучения осадочных пород», т. 2. Под ред. акад. *Н. М. Страхова* и др. М., Госгеолтехиздат, 1957, стр. 238.
10. *Васильев П. И.* Методы ускоренного анализа карбонатных пород. М., Госгеолтехиздат, 1951.
11. *Васильев П. И.* Ускоренный анализ силикатов. М., Госгеолтехиздат, 1951.
12. *Васильева Э. В.* Сб. «Методы химического анализа минералов». Труды Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, вып. 64. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 91.
13. *Верма М. Р., Терратил К. И.* Комплексоны и их применение в аналитической и биологической химии и промышленности. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюлл., № 9 (1957) (приложение, стр. 1).
14. *Виноградов С. С.* Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 10. Известняки. М., Госгеолтехиздат, 1961.
15. *Виноградов С. С.* Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 20. Доломит. М., Госгеолтехиздат, 1961.
16. *Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
17. *Горецкий Ю. К.* Сб. «Методы изучения осадочных пород», т. 2. Под ред. акад. *Н. М. Страхова* и др. М., Госгеолтехиздат, 1957, стр. 227; Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 35. Алюминий. М., Госгеолтехиздат, 1962.
18. *Гровс А.* Анализ силикатов. М., ИЛ, 1953.
19. *Егорова Е. Н.* Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.
20. *Залманзон Э. С., Захарова Н. В., Шишова Е. С.* Бюлл. Московск. об-ва испытателей природы, отд. геологии, 30, 101 (1955).
21. *Залманзон Э. С., Страхов Н. М.* Сб. «Методы изучения осадочных пород», т. 2. Под ред. акад. *Н. М. Страхова* и др. М., Госгеолтехиздат, 1957, стр. 5.
22. Инструкция по применению, классификации запасов и месторождений марганцевых руд. М., Госгеолтехиздат, 1961.
23. *Камецева Л. Г.* Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 19, 115 (1959).
24. *Камецкий С. П.* Методы полевого химического определения бокситов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
25. *Каранович Г. Г.* ЖАХ, 11, 400 (1956).
26. *Кондратова К. Т., Сажина Е. А., Гуревич Э. Е.* Цемент, № 6, 26 (1959).
27. *Либерман М. В.* Зав. лаб., 24, 147 (1958).
28. *Лукин А. М., Завархина Г. Б.* ЖАХ, 11, 393 (1956).
29. *Марков В. К., Виноградов А. В., Елинсон С. В., Клыгин А. Е., Моисеев И. В.* Уран, методы его выделения. М., Атомиздат, 1960.

30. Международная организация по стандартизации (ИСО). Методы химического анализа марганцевых руд. Определение содержания окиси кальция и окиси магния. М., Стандартгиз, 1961.
31. Морачевский Ю. В., Вольф Л. А., ЖАХ, 15, 656 (1960).
32. Нецайдинова Н. М., Богданова И. В. Цемент, № 3, 18 (1958).
33. Пешкова В. М., Овсянникова А. А. Зав. лаб., 6, 800 (1937).
34. Полужков Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., Госхимиздат, 1959.
35. Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород, М., Изд-во АН СССР, 1951.
36. Пришибл Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960.
37. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1963.
38. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. М.—Л., Госгеолтехиздат, 1948.
39. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов в рудах и минералах. М., Госгеолтехиздат, 1960.
40. Рыбников В. А., Вейхер А. А. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 40. Магнезит. М., Госгеолтехиздат, 1961.
41. Саудиновский Д. А., Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М. Изв. Всесоюзн. теплотехнич. ин-та им. Ф. Э. Дзержинского, 21, 26 (1952).
42. Сочеванов В. Г. Зав. лаб., 29, 531 (1963).
43. Сочеванов В. Г. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюлл., № 5, 15 (1962).
44. Сочеванова М. М. ЖАХ, 11, 219 (1956).
45. Сочеванова М. М. Зав. лаб., 29, 143 (1963); Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. № 9. М., «Недра», 1965, стр. 5.
46. Сочеванова М. М. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюлл., № 4, 10 (1954); Зав. лаб., 21, 530 (1955).
47. Сочеванова М. М. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюлл., № 11-12, 14 (1961).
48. Сочеванова М. М. Сб. «Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья», М., Госгеолтехиздат, 1955, стр. 77.
49. Сочеванова М. М., Зарубицкая А. Н. Методы лабораторных исследований, № 1 (56), ОНТИ ВИЭМС. М., «Недра», 1965, стр. 9.
50. Сочеванова М. М., Сочеванов В. Г. Зав. лаб., 26, 543 (1960).
51. Сочеванова М. М., Сочеванов В. Г. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюлл., № 3, 2 (1957).
52. Сочеванова М. М., Сочеванов В. Г. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюлл., № 7, 21 (1959).
53. Сочеванова М. М., Сочеванов В. Г. Сб. научно-техн. информации Министерства геологии и охраны недр СССР, № 3, 98, 1959.
54. Столярова И. В., Каменцева Л. Г. Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 18, 107 (1959).
55. Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории земли. М., Госгеолтехиздат, 1963.
56. Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М. Зав. лаб., 22, 653 (1956).
57. Сырокомский В. С. Методы химического анализа железных руд. М., Металлургия, 1950.
58. Хализова В. А., Алексеева А. Я., Смирнова Е. П., Латышева Г. Н. Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 9. М., «Недра», 1965, стр. 25.
59. Хализова В. А., Волкова Л. П., Смирнова Е. П. Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 8. М., «Недра», М., 1965, стр. 223.
60. Хализова В. А., Смирнова Е. П. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюлл., № 6, 15 (1956).
61. Шварценбах Г. Сб. «Комплексометрия. Теоретические основы и практическое применение», М., Госхимиздат, 1958.
62. Шейн А. В., Рогова А. А. Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 9. М., «Недра», 1965, стр. 63.
63. Шершевский А. И. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 19. Фосфатное сырье (апатиты и фосфориты). М., Госгеолтехиздат, 1959.
64. Яцимирский К. Б. ЖАХ, 10, 94 (1955).
65. Benewich J., Kenner Ch. Anal. Chem., 24, 1186 (1952).
66. Brháchek L. Chem. listy, 52, 1820 (1958).
67. Cheng K. L., Bray R. Soil sci., 72, 449 (1951).
68. Cheng K. L., Kurtz T., Bray R. Anal. Chem., 24, 1640 (1952).
69. Deihl H., Ellingboe J. Anal. Chem., 28, 882 (1956).
70. Flaschka H., Khalafallah S. Z. anal. Chem., 156, 401 (1957).
71. Gastler G. Proc. S. Dakota Acad. Sci., 28, 77 (1949) [цит. по С. А., 45, 7911 (1951)].
72. Hollingshead R. G. W. Oxine and its derivatives, London. Butterworth Scientific Publications, 1954.

73. *Houda M., Körbl J., Vydra F.* Chem. listy, **51**, 2250 (1957).
74. *Hunt W. G. J.* Am. Water Works Assoc., **45**, 535 (1953).
75. *Jankovsky J.* Z. anal. Chem., **180**, 330 (1961).
76. *Körbl J., Přibíl R.* Chem. listy, **51**, 302 (1957).
77. *Körbl J., Vydra F.* Chem. listy, **51**, 1457 (1957).
78. *Lange J.* Chemische Technik, **10**, 420 (1958).
79. *Malat M.* Kolorimetrie. Praha, Nakladatelství Českoslovenké Akademie Věd, 1956.
80. *Marczenko Z.* Odczinniki organiczne v analizie nieorganicznej. Warszawa. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1959.
81. *Michal J., Jankovsky J., Pavlikova E.* Vyskum rud, **5**, 18 (1957).
82. *Nehring K.* Z. f. Pflanzenernährung, **21**, 300 (1931) (Цит. по [7]).
83. *Patrovský V., Huka M.* Chem. listy, **50**, 1108 (1956).
84. *Přibíl R.* Komplexometrie, 3. Analýsa nerostných surovin a produktů. Praha, SNTL, 1961.
85. *Přibíl R., Maričová D.* Chem. listy, **46**, 542 (1952).
86. *Sajó I.* Acta Chim. Acad. Hung., **6**, 251 (1955).
87. *Voinovitch J. A., Debra-Guedon J., Louvrier J.* L'analyse de silicates. Paris, Hermann, 1962.
88. *Wänninen E., Ringbom A.* Anal. chim. acta, **12**, 308 (1955).
89. *Zalesky Z., Debras-Guedon J., Voinovitch J. A.* Anal. chim. acta, **23**, 523 (1960).

О Г Л А В Л Е Н И Е

| | |
|--|-----------|
| Предисловие | 5 |
| Условные обозначения | 7 |
| Ч А С Т Ь П Е Р В А Я | |
| Глава I. Методы анализа с применением комплексометрии | 10 |
| Комплексоны | 10 |
| Комплексометрическое титрование | 20 |
| Глава II. Количественная оценка прочности комплексных соединений | 25 |
| Термодинамическая константа нестойкости | 25 |
| Условная константа нестойкости | 27 |
| Влияние посторонних комплексообразующих веществ | 33 |
| Глава III. Комплексометрический анализ многокомпонентных систем | 35 |
| Выход комплекса металла | 35 |
| Расчет выхода комплекса для многометалльных систем | 36 |
| Многокомплексонные системы | 47 |
| Металлиндикаторы | 47 |
| Двухкомплексонная система | 50 |
| Глава IV. Условия взаимодействия некоторых элементов с комплексомом III | 56 |
| Элементы, которые целесообразно определять в минеральном сырье комплексомет- рическими методами | 56 |
| Железо | 57 |
| Алюминий | 59 |
| Титан | 63 |
| Марганец | 64 |
| Магний | 64 |
| Калий, стронций и барий | 65 |
| Цинк | 67 |
| Л и т е р а т у р а | 68 |
| Ч А С Т Ь В Т О Р А Я | |
| Глава V. Анализ силикатных пород | 69 |
| Введение | 69 |
| Ход анализа | 77 |
| Сплавление пробы с безводной Na_2CO_3 | 77 |
| Разложение сплава | 77 |
| Выделение и определение кремнекислоты (SiO_2) | 77 |
| Отделение железа, алюминия, титана и фосфора от кальция, магния и марган- ца гидролизом при помощи уротропина | 78 |
| Анализ солянокислого раствора | 79 |
| Колориметрическое определение остаточной кремнекислоты (SiO_2) | 79 |
| Колориметрическое определение титана (TiO_2) | 80 |
| Определение общего железа (Fe_2O_3) | 81 |
| Комплексометрическое определение алюминия (Al_2O_3) | 82 |
| Колориметрическое определение фосфора (P_2O_5) | 84 |

| | |
|--|------------|
| Анализ уротропинсодержащего фильтрата | 85 |
| Колориметрическое определение остаточной кремнекислоты (SiO_2) | 85 |
| Комплексометрическое определение кальция (CaO) | 85 |
| Комплексометрическое определение магния (MgO) | 86 |
| Колориметрическое определение марганца (MnO) | 87 |
| Глава VI. Анализ бокситов и силикатных пород с пониженным содержанием CaO и MgO | 89 |
| Введение | 89 |
| Ход анализа | 92 |
| Сплавление пробы с безводной Na_2CO_3 | 92 |
| Разложение сплава | 92 |
| Выделение и весовое определение кремнекислоты (SiO_2) | 92 |
| Отделение железа, алюминия, титана и фосфора от кальция, магния (и марганца) гидролизом при помощи уротропина | 92 |
| Анализ солянокислого раствора | 93 |
| Определение общего железа (Fe_2O_3) | 93 |
| Комплексометрическое определение алюминия (Al_2O_3) | 93 |
| Анализ уротропинсодержащего фильтрата | 94 |
| Отделение тяжелых металлов и марганца в виде оксихинолинов от кальция и магния | 94 |
| Осаждение кальция и магния в виде смешанного осадка оксихинолината магния и оксалата кальция | 94 |
| Комплексометрическое определение кальция (CaO) | 95 |
| Комплексометрическое определение магния (MgO) | 95 |
| Глава VII. Анализ марганцевых руд | 97 |
| Введение | 97 |
| Ход анализа | 101 |
| Разложение пробы | 101 |
| Выделение и определение кремнекислоты (SiO_2) | 101 |
| Совместное выделение гидроокисей железа, алюминия и марганца (IV) | 102 |
| Отделение марганца от гидроокисей железа и алюминия | 103 |
| Анализ солянокислого раствора | 103 |
| Определение общего железа (Fe_2O_3) | 103 |
| Комплексометрическое определение алюминия (Al_2O_3) | 104 |
| Колориметрическое определение титана (TiO_2) | 105 |
| Колориметрическое определение фосфора (P_2O_5) | 105 |
| Анализ уротропинсодержащего фильтрата | 105 |
| Комплексометрическое определение марганца (MnO) | 105 |
| Анализ фильтрата после двукратного отделения полоторных окислов вместе с марганцем | 105 |
| Комплексометрическое определение кальция (CaO) | 105 |
| Комплексометрическое определение магния (MgO) | 106 |
| Глава VIII. Анализ сидеритов и других железистых карбонатных пород | 107 |
| Введение | 107 |
| Ход анализа | 109 |
| Определение двуокиси углерода (CO_2) | 109 |
| Получение солянокислой вытяжки и определение минерального нерастворимого остатка | 109 |
| Анализ солянокислой вытяжки | 109 |
| Отделение железа и алюминия от кальция, магния и марганца гидролизом при помощи уротропина | 109 |
| Анализ солянокислого раствора после растворения гидроокисей | 110 |
| Комплексометрическое определение железа (Fe_2O_3) | 110 |
| Комплексометрическое определение алюминия (Al_2O_3) | 111 |
| Анализ уротропинсодержащего фильтрата | 111 |
| Комплексометрическое определение кальция (CaO) | 111 |

| | |
|---|------------|
| Комплексометрическое определение магния (MgO) | 112 |
| Колориметрическое определение марганца (MnO) | 112 |
| Определение растворимого закисного железа (FeO) | 113 |
| Определение кислотнорастворимых сульфатов (SO_3) | 113 |
| Расчет минералогического состава железистых карбонатов по данным анализа | 114 |
| Глава IX. Анализ известково-магнезиальных карбонатных пород | 118 |
| Введение | 118 |
| Ход анализа | 119 |
| Определение двуокиси углерода (CO_2) | 119 |
| Весовое определение двуокиси углерода по методу Фрезениуса — Клас- сна — Кюпа (CO_2) | 119 |
| Ускоренное объемное определение двуокиси углерода (CO_2) | 123 |
| Солянокислая вытяжка и определение минерального нерастворимого остатка (м. н. о.) | 124 |
| Выделение и определение полуторных окислов (R_2O_3) | 125 |
| Комплексометрическое определение кальция (CaO) | 125 |
| Комплексометрическое определение магния (MgO) | 126 |
| Расчет минералогического состава известково-магнезиальных карбонатных пород по результатам анализа | 127 |
| Глава X. Анализ природных фосфатов | 130 |
| Введение | 130 |
| Ход анализа | 131 |
| Разложение пробы | 131 |
| Переведение пробы в солянокислый раствор и отделение нерастворимого остатка | 131 |
| Отделение катионов от фосфорной кислоты на катионите КУ-2 | 132 |
| Анализ элюата, содержащего катионы | 132 |
| Определение фосфорной кислоты (P_2O_5) | 133 |
| Определение кремнекислоты (SiO_2) из отдельной навески | 133 |
| Определение фтора из отдельной навески | 134 |
| Аппаратура | 134 |
| Разложение навески и отгонка фтора | 135 |
| Колориметрическое определение фтора | 136 |
| Глава XI. Применение комплексометрии к анализу природных вод | 137 |
| Введение | 137 |
| Комплексометрическое определение общей жесткости кальция и магния в при- родных водах | 141 |
| Определение общей жесткости (суммы миллиграмм-эквивалентов кальция и магния) | 141 |
| Определение кальция (Ca^{2+}) | 142 |
| Определение магния (Mg^{2+}) | 142 |
| Комплексометрическое определение общей жесткости (суммы <i>мг-экв/л</i> кальция и магния) в водах сложного состава | 143 |
| Комплексометрическое определение сульфат-иона (SO_4^{2-}) в природных водах | 143 |
| Глава XII. Необходимые реактивы | 146 |
| Литература | 153 |

CONTENTS

| | |
|--------------------|---|
| Foreword | 5 |
| Symbols | 7 |

PART ONE

| | |
|---|----|
| Chapter I. Methods of analysis using complexometry | 10 |
| Complexons | 10 |
| Complexometrical titration | 20 |
| Chapter II. Quantitative evaluation of stability of complex compounds | 25 |
| A thermodynamic constant of non-persistency | 25 |
| A conventional constant of non-persistency | 27 |
| Influence of foreign complex-forming matters | 33 |
| Chapter III. Complexometric analysis of multicomponent systems | 35 |
| Yield of a metal complex | 35 |
| Estimation of the complex yield for polymetal systems | 36 |
| Multicomplexon systems | 47 |
| Metal-indicators | 47 |
| Bicomplexon systems | 50 |
| Chapter IV. The conditions of interaction of certain elements with complexon III | 56 |
| Elements which are to be determined in a mineral raw material by complexometric methods | 56 |
| Iron | 57 |
| Aluminium | 59 |
| Titanium | 63 |
| Manganese | 64 |
| Magnesium | 64 |
| Calcium, stronzium, barium | 65 |
| Zinc | 67 |
| Bibliography | 67 |

PART TWO

| | |
|---|-----|
| Chapter V. Analysis of silicate rocks | 69 |
| Introduction | 69 |
| Methods of analysis | 77 |
| Chapter VI. Analysis of bauxite and silicate rocks with a lowered CaO and MgO contents | 89 |
| Introduction | 89 |
| Methods of analysis | 92 |
| Chapter VII. Analysis of manganese ores | 97 |
| Introduction | 97 |
| Methods of analysis | 101 |

| | |
|---|-----|
| Chapter VIII. Analysis of siderites and other ferruginous carbonaceous rocks | 107 |
| Introduction | 107 |
| Methods of analysis | 109 |
| Chapter IX. Analysis of limy-magnesian carbonaceous rocks | 118 |
| Introduction | 118 |
| Methods of analysis | 119 |
| Chapter X. Analysis of natural phosphates | 130 |
| Introduction | 130 |
| Methods of analysis | 131 |
| Chapter XI. The use of complexometry to an analysis of natural waters | 137 |
| Introduction | 137 |
| Complexometric determination of a general hardness of calcium, magnesium in natural waters | 141 |
| Complexometric determination of the general hardness in the waters of a complex composition | 143 |
| Complexometric determination of sulphate-ion (SO_4^{2-}) in natural waters | 143 |
| Chapter XII. Reagents necessary | 146 |
| Bibliography | 153 |

Мария Михайловна Сечеванова

Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии
Труды, вып. 184

*Утверждено к печати Геологическим институтом
Академии наук СССР*

Редактор М. П. Волинец.

Технические редакторы: Л. И. Курьянова, И. Н. Жмуркина

Сдано в набор 17/XII 1968 г. Подп. к печ. 2/IV 1969 г. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага: типогр. № 2.

Усл. печ. л. 14. Уч.-изд. л. 12,2. Тираж 1200. Т-04169. Тип. зак. 5480.

Цена 1 р. 22 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

| Страница | Строка | Напечатано | Должно быть |
|----------|----------|--------------------------|---------------------------|
| 26 | Ф-ла (5) | $\frac{1}{\mathbf{K}_H}$ | $\frac{1}{\mathcal{K}_H}$ |
| 83 | 1 сл. | 1,01 | 1,04 |
| 84 | 5 св. | 1,01 | 1,04 |

М. М. Сочеванова

1 р. 22 к.

