

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР  
ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО

---

# УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТОМ  
XXXVII



ТРУДЫ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО  
ИНСТИТУТА ХИМИИ

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХАРЬКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО  
ХАРЬКОВ

1951

МИНИСТЕРСТВО ВЬСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР  
ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО

---

# УЧЕНЬЕ ЗАПИСКИ

ТОМ XXXVII



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХАРЬКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО  
ХАРЬКОВ

1951

МИНИСТЕРСТВО ВЬСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР  
ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО

---

# ТРУДЫ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО  
ИНСТИТУТА ХИМИИ

ТОМ 8

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХАРЬКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО  
ХАРЬКОВ

1951

Печатать разрешается:

Ректор Харьковского Государственного  
Университета имени А. М. Горького  
член-корреспондент АН УССР  
профессор *И. Н. Буланкин*

Редакционная коллегия:

Проф. *Е. С. Хотинский* (председатель)  
*А. Л. Гершунс* (секретарь)  
Проф. *Н. А. Измайлов*  
Проф. *Л. М. Андреасов*  
Доцент *А. Т. Давыдов*

## ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУЛЬФАНИЛАМИДА

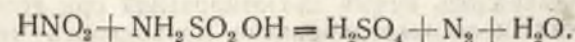
*И. Я. Шаферштейн и Д. С. Шун*

В связи с исследованием связывания белками сульфаниламида, были изучены методы определения его малых концентраций. Большинство колориметрических методов определения сульфаниламида основано на его диазотировании и последующем сочетании в кислой среде с аминами или их производными. Так как при диазотировании применяется избыток нитрита, то при сочетании в кислой среде могут происходить нежелательные побочные реакции (диазотирование азосоставляющей с последующим сочетанием и образованием другой азокраски или образование окрашенного нитрозосоединения).

Поэтому в качестве азосоставляющей были предложены соединения, неспособные диазотироваться (избытком нитрита), например, диметил- $\alpha$ -нафтиламин, ацетилированные  $\text{H-}$  и  $2\text{R-}$ кислоты (Пребстинг и Гаврилов, 1939 г.) и др. При этом требуется высокая чистота таких соединений, так как присутствие, например, недоацетилированной  $\text{H-}$ кислоты или наличие  $\alpha$ -нафтиламина в диметил- $\alpha$ -нафтиламине делают непригодным метод определения. Но если даже эти азосоставляющие достаточно чистые и неспособны диазотироваться, то все же в случае некоторых из них (третичных аминов) возможна побочная реакция с образованием окрашенных нитрозосоединений. Вследствие этого более целесообразен другой путь, а именно—разрушение избытка нитрита перед сочетанием. При определении сульфаниламида такое разрушение производят мочевиной, после чего сочетают диазосоединение обычно с  $\text{H-}$ кислотой (Тимофеева, 1944 г.).

Разрушение нитрита мочевиной протекает относительно медленно (10—15 минут). Определению сульфаниламида это не мешает, так как его диазосоединение устойчиво в течение этого времени. Но для определения в дальнейшем других, близких по строению веществ, этот способ, возможно, оказался бы непригодным, ввиду меньшей стойкости их диазосоединений. По этой причине для разрушения нитрита мы заменили мочевины сульфаминовой кислотой.

Сульфаминовая кислота была предложена для определения и разрушения нитрита Баумгартеном и Маргграфф [1]. Реакция между нею и азотистой кислотой протекает по следующему уравнению:



В достаточно кислой среде скорость реакции очень велика. Одним из нас сульфаминовая кислота была применена для определения алкилнитритов [2]. Позже Баумгартен описал более простой способ ее получения [3]. Так как мы не имели 70% олеума, то готовили сульф-

аминовую кислоту по первой из описанных прописей [3], действием 100%-й серной кислоты на мочевины. При этом одновременно обрабатывалось много порций мочевины.

После окончания экспериментальной части работы нам стала известна статья Энглиша [4], который применил сульфаминовую кислоту для разрушения избытка нитрита при колориметрическом определении некоторых аминов.

Для сочетания нами был применен в качестве азосоставляющей  $\alpha$ -нафтиламин.

### Экспериментальная часть

#### Растворы сульфаниламида и реактивы

1. Основной раствор сульфаниламида содержал 400 мг сульфаниламида (белого стрептоцида) в 1 литре. Из этого раствора готовились более разведенные растворы.

2. ~1,5%-й раствор нитрита натрия в воде.

3. Соляная кислота. Вначале применялся ~1N раствор. В дальнейшем он был заменен более концентрированным раствором (1 объем концентрированной соляной кислоты + 1 объем воды).

4. ~10%-й водный раствор сульфаминовой кислоты (2,5 г сульфаминовой кислоты в 25 мл раствора).

5. Раствор  $\alpha$ -нафтиламингидрохлорида готовился по обычной прописи [3].

Колориметрирование производилось в колориметре типа Дюбоска при высоте столба стандартного раствора 30—40 мм. В области концентраций 0,6—5,0 мг сульфаниламида в литре относительная ошибка колориметрирования не превышала 2%. При более высокой концентрации сульфаниламида выпадает осадок азокраски.

Определение проводилось следующим образом: к 10 мл раствора сульфаниламида добавлялся 1 мл раствора нитрита и 1 мл раствора HCl. Жидкость перемешивалась. Добавлялся 1 мл раствора сульфаминовой кислоты. После энергичного перемешивания добавляли раствор  $\alpha$ -нафтиламингидрохлорида и полученный раствор азокраски колориметрировали.

Был поставлен ряд опытов для установления времени, необходимого для диазотирования, для разрушения избытка нитрита и для сочетания с  $\alpha$ -нафтиламином.

1. Время, необходимое для разрушения избытка нитрита. Как уже указывалось, в достаточно кислой среде скорость взаимодействия сульфаминовой кислоты с нитритом очень велика. При добавлении сульфаминовой кислоты и при энергичном перемешивании проба на иодокрахмальную бумагу отрицательна уже через 10 секунд. Поэтому, в дальнейшем мы прибавляли  $\alpha$ -нафтиламингидрохлорид через 30—60 секунд после введения сульфаминовой кислоты.

2. Время диазотирования и устойчивость диазосоединения. В одной серии опытов изменялось время диазотирования при всех прочих одинаковых условиях (колориметрирование проводилось через 15 минут после добавления  $\alpha$ -нафтиламингидрохлорида).

Время диазотирования—1, 2 и 10 минут; температура помещения 20°. В 18 опытах расхождения между результатами не превышали 2%,

т. е. лежали в пределах точности колориметрирования. Таким образом, диазотирование сульфаниламида протекает быстро, и нет необходимости добавлять бромид натрия для его ускорения [4]. В течение 10 минут диазосоединение не разлагается.

3. Время, необходимое для сочетания. В другой серии опытов изменялось время с момента добавления  $\alpha$ -нафтиламингидрохлорида до колориметрирования при прочих одинаковых условиях. Время изменялось от 10 до 50 минут. Расхождения не превышали ошибки колориметрирования. Таким образом, сочетание и в условиях высокой кислотности протекает весьма быстро и получаемая окраска достаточно стойкая для колориметрирования. Во всех дальнейших опытах колориметрирование производилось через 15 минут после добавления  $\alpha$ -нафтиламингидрохлорида.

В первых опытах, когда для подкисления применялся 1N раствор соляной кислоты, в жидкости оставались пузырьки азота, образующиеся при взаимодействии сульфаминовой кислоты с нитритом. Эти пузырьки, мешающие колориметрированию, удаляют, погружая стаканчик с раствором краски на 10 минут в водяную баню (50°) или же продувая воздухом с помощью резинового баллона. В обоих случаях азокраска не изменяется и колориметрирование может быть выполнено с обычной точностью.

Вначале, как уже указывалось, диазотирование и сочетание проводилось при относительно невысокой кислотности (на 10 мл раствора сульфаниламида добавляли 1 мл 1N раствора HCl). При этом в значительной части опытов (около 20%) получались иные оттенки (цвет раствора несколько смещался в сторону коротковолновой части спектра). Было предположено, что причина этого явления—недостаточная кислотность, при которой может происходить побочная реакция—образование диазоамидосоединения. Ввиду этого, все дальнейшие опыты проводились при более высокой кислотности. Концентрированная соляная кислота разводилась равным объемом воды и 1 мл такого раствора добавлялся к 10 мл раствора сульфаниламида. При такой кислотности тон окраски во всех опытах получался одинаковый.

В результате изучения отдельных стадий метода был принят следующий ход анализа. В стаканчик к 10 мл раствора сульфаниламида добавляют 1 мл 1,5%-го раствора нитрита, затем 1 мл раствора HCl (1:1) и перемешивают. Через 1—2 минуты вливают 1 мл 10%-го раствора сульфаминовой кислоты и энергично перемешивают стеклянной палочкой. Спустя 30—60 секунд добавляют 2 мл раствора  $\alpha$ -нафтиламингидрохлорида. Перемешивают. Через 15 минут раствор краски переводят в мерную колбу емкостью 25 мл, доводят водой до черты, перебалтывают и колориметрируют.

В параллельных опытах с одинаковой концентрацией сульфаниламида (2 мг/л) были получены следующие результаты (окраска, полученная в первом опыте, принята за 100): 100; 98,4; 98,4; 99,3; 101,0; 100,7; 98,3; 100,0; 98,7; 100,3; 98,0. Наибольшее отклонение от среднего—1,6%. В таблице (стр. 8) приведены результаты некоторых опытов, подтверждающих возможность колориметрирования методом уравнивания.

Судя по данным нескольких опытов, при разбавлении раствора краски водой, закон Бера остается в силе. Опыты ставились так: из раствора, содержащего 5 мг/л сульфаниламида, был получен раствор краски. Аликвотная часть его разводилась в 5 раз водой. Этот раствор сравнивался в колориметре с раствором краски, полученным из 1 мг/л раствора сульфаниламида. Максимальная ошибка не превышала 1,7%.

Концентрация сульфаниламида (в мг в литре)	Найдено сульфаниламида (в 0/0)	Концентрация сульфаниламида в растворе, служившем стандартом (в мг/л)
5,0	99,6	5
5,0	100,3	5
4,0	99,3	5
4,0	101,7	5
3,0	99,8	5
3,0	103,3	5
2,0	100,5	2
1,9	99,5	2
1,8	101,6	2
1,6	101,9	2
1,0	98,6	1
0,9	98,1	1
0,7	101,1	1
0,6	99,5	1

### Заключение

Установлена возможность определения сульфаниламида путем сочетания его диазосоединения с  $\alpha$ -нафтиламином после разрушения избытка нитрита сульфаминовой кислотой. Метод может быть использован для определения ряда других ароматических аминов и их производных (нами, в частности, установлена применимость метода для определения сульфаниловой кислоты). Преимущество сульфаминовой кислоты по сравнению с мочевиной заключается в большой скорости ее взаимодействия с нитритом, что дает возможность определять такие амины и их производные, диазосоединения которых неустойчивы во времени.

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Baumgarten u. J. Marggraff—Ber. 63, 1019, 3028 (1930).
2. И. Я. Шаферштейн.—Ж. Пр. X. 7, 239 (1934); 6, 995 (1933).
3. P. Baumgarten—Ber. 69, 1929 (1936).
4. F. L. English—Anal. Chem. 19, 457 (1947).

## ХИНАЛИЗАРИН-БЕРИЛЛИЕВЫЙ КОМПЛЕКС И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Л. П. Адамович

Растущее с каждым годом применение бериллия в металлургии является мощным стимулом для развития его аналитической химии, которую в ее нынешнем состоянии следует признать далекой от совершенства. Существует, правда, значительное количество разнообразных вариантов весового метода определения бериллия в виде  $\text{BeO}$ , отличающихся друг от друга деталями прописи и различными способами предварительного отделения  $\text{Be}$  от мешающих осажению примесей. Прогресс в этой области тормозится недостаточной изученностью свойств бериллиевых соединений.

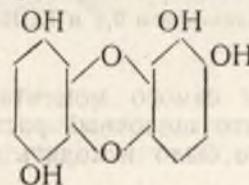
До сих пор неизвестны произведения растворимости малорастворимых бериллиевых соединений; в последнем издании таблиц Зайделя по этому поводу нет никаких указаний. Известна лишь константа диссоциации  $\text{Be}(\text{OH})_2$  на второй ступени, в изолированном виде представляющая мало интереса.

Неизвестны константы нестойкости ацетатных, оксисхинолиновых, виннокислых и др. комплексов бериллия и его попутчиков—железа, алюминия и титана, с помощью которых в целом ряде методов [1-9] определяется бериллий. Эти методы, следовательно, созданы вслепую и совершенствование их возможно только ощупью.

Неблагоприятно также обстоят дела и в области объемных определений. В ряде методов как титрометрических [10-13], так и потенциометрических [14] используется образование или разрушение комплексного аниона  $\text{BeF}_4^{2-}$ , в то время как константа его нестойкости неизвестна.

В связи с тем, что бериллий дает очень мало окрашенных соединений, колориметрические методы анализа не разработаны вовсе и почти нет методов фотометрических. Считая последние методами перспективными, представляющими, кроме практического, также и теоретический интерес, мы поставили своей задачей выяснить пригодность для спектрофотометрии некоторых, известных по литературным данным, окрашенных соединений бериллия.

Настоящая работа посвящена изучению комплекса, который образует с бериллием хинализарин



1, 2, 5, 8 тетраоксиантрахинон.

предложенный для аналитической практики еще в 1928 г. [15]. Краситель обладает в щелочном растворе фиолетовой окраской, бериллиевый комплекс — синей, поэтому колориметрирование в обычном виде здесь не применимо. Был предложен прием „оптического титрования“, т. е. приливание испытуемого на бериллий раствора к раствору красителя до получения тона окраски, свойственной комплексу. Назаренко [16] подверг этот метод практической проверке. Указаний

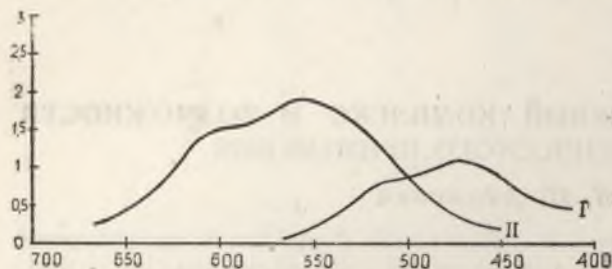


Рис. 1

на фотометрическое использование этого комплекса в литературе не обнаружено.

В нашей работе мы пользовались хинализарином отечественного производства марки „ИРЕА“, который сначала был подвергнут очистке, состоявшей в возгонке при температуре 250—300°, перекристаллизации из нитробензола и второй возгонке при той же температуре. Конечный продукт представлял собой темнокрасные иглы со свойствами, отвечающими данным Бейльштейна [17].

Со спиртового и щелочного раствора хинализарина на спектродензографе были сняты кривые оптической плотности, приведенные на рис. 1.

Кривая I отвечает спиртовому раствору хинализарина  $1,6 \cdot 10^{-4}$  м/л, кривая II — спиртово-щелочному раствору, в котором концентрация хинализарина —  $1,5 \cdot 10^{-4}$  м/л, а концентрация NaOH — 0,1 м/л.

Если сравнить эти кривые с имеющимися в литературе [18] (см. рис. 2), то бросается в глаза их сходство как по общей конфигурации, так и по местоположению максимумов. Это дает основание полагать, что в результате очистки был получен достаточно чистый продукт.

Приступая к экспериментальной работе, нужно было прежде всего выяснить, какой растворитель выбрать для хинализарина. В щелочи хинализарин растворяется лучше, чем в спирте, однако, специально поставленные опыты показали, что оптическая плотность щелочных растворов хинализарина весьма непостоянна во времени и начинает падать с самого момента составления этого раствора (Фишер утверждает, что щелочной раствор постоянен в течение суток). Поэтому решено было исходить из спир-

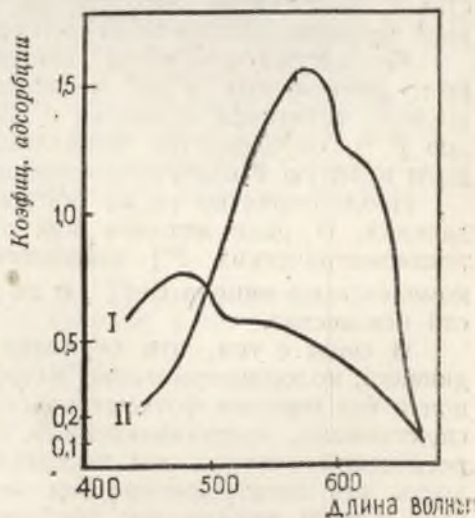


Рис. 2

I — хинализарин в спирте —  $10^{-4}$  N  
II — хинализарин в 0,4 м КОН —  $10^{-4}$  N

тового раствора, хотя концентрация хинализарина в нем не может быть выше  $1,7 \cdot 10^{-4}$  м/л.

Следующим вопросом, подлежащим выяснению, было установление отличия спектров поглощения щелочного раствора хинализарина и его комплекса с бериллием. Опыт был поставлен так: 9 мл спиртового раствора хинализарина ( $1,6 \cdot 10^{-4}$  м/л) смешивались с 1 мл 3 м NaOH и тотчас фиксировалась кривая оптической плотности смеси (кривая I на рис. 3). Затем к смеси добавляли 5 капель 0,1 м раствора  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  в 0,3 м NaOH и на тот же бланк снимали новую кривую (кривая II на том же рисунке).

При добавлении  $\text{BeO}_2^{2-}$  общий объем раствора менялся незначительно, а молярная концентрация  $\text{BeO}_2^{2-}$  больше чем в 10 раз превышала таковую хинализарина и была, надо полагать, достаточна для связывания в комплексе главной массы хинализарина. Поэтому кривые I и II в первом приближении (пренебрегая диссоциацией комплекса)

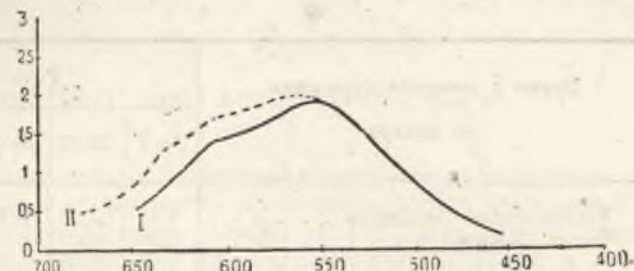


Рис. 3.

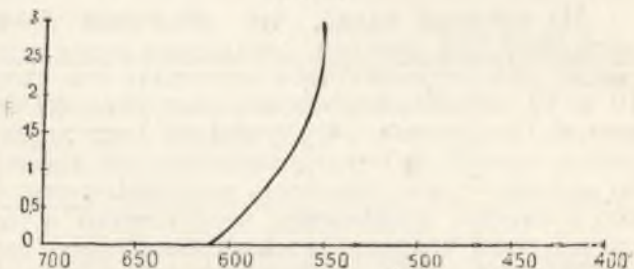


Рис. 4.

можно считать относящимися к одной и той же молярной концентрации хинализарина и комплекса.

Из рис. 3 видно, что кривая для комплекса несколько сдвинута в сторону длинных волн, причем этот сдвиг достаточно заметен в левой части и совсем отсутствует в правой.

Основываясь на показаниях этих кривых, можно заключить, что фотометрические измерения, связанные с появлением бериллиевого комплекса на фоне избыточного хинализарина, рациональнее всего было бы выполнять со светофильтром, срезающим область 400—550 мμ. Удачным в этом отношении оказался светофильтр КС-2 „ИЗОС“ с областью пропускания 550—700 мμ. Его кривая оптической плотности приведена на рис. 4.

Фотометрические измерения с этим светофильтром производились на фотоколориметре, представлявшем собой модифицированную установку Вендта. Напряжение, подаваемое на осветительную лампу, стабилизировалось феррорезонансным стабилизатором. Манипуляции были приняты такими, что оптическая плотность ( $D$ ) вычислялась так:

$$D = \lg \left( \frac{\text{показание фотоколориметра}}{2} \right).$$

Так как предварительно была установлена нестойкость щелочного раствора хинализарина, то естественно было постараться выяс-

нить вопрос о стойкости бериллий-хинализаринового комплекса в той же среде и о воспроизводимости фотометрических измерений, производимых с такими растворами.

Были составлены растворы (семь экземпляров): спиртовой раствор хинализарина  $1,5 \cdot 10^{-4}$  м/л — 1 мл; раствор  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \sim 0,01$  м/л — 0,1 мл;  $\text{NaOH} \sim 6$  м/л — 0,3 мл;  $\text{H}_2\text{O} — 5,6$  мл.

Показания фотоколориметра при промерах этих растворов приведены в таблице 1.

Таблица 1

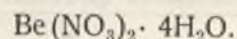
Время с момента смешения до замера	Растворы						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Тотчас после смешения . . . . .	6,15	6,28	6,12	6,32	6,18	6,24	6,20
Через 5 минут . . . . .	6,06	6,09	6,02	6,08	6,03	6,07	6,03
„ 10 „ . . . . .	5,97	6,00	5,92	5,95	5,90	6,00	5,96
„ 15 „ . . . . .	5,88	5,96	5,80	5,88	5,83	5,94	5,86

Из таблицы видно, что показания фотоколориметра наиболее расходятся для замеров, следующих непосредственно за составлением смеси: для пятиминутного интервала они сходятся лучше всего, для 10 и 15 минут расхождение параллельных замеров снова увеличивается. Полученные результаты не дают права судить о том, что является причиной неуклонного падения оптической плотности смеси во времени — неустойчивость свободного хинализарина или комплекса, ибо в смесях, повидимому, присутствуют и тот и другой. Во всяком случае ясно, что плохая воспроизводимость параллельных опытов связана именно с этой неустойчивостью, а не с аппаратурой или с условиями эксперимента.

На основании данных таблицы 1 все последующие замеры на фотоколориметре производились через 5 минут после смешения растворов. Максимально расходящиеся показания фотоколориметра при этом 6,02 и 6,09; это отвечает оптическим плотностям соответственно 0,479 и 0,484. Таким образом, даже для этого, наиболее благополучного случая колебания при замерах оптической плотности возможны в третьем и даже во втором знаке (на единицу).

К вопросам, подлежащим предварительному выяснению, относился также вопрос об оптимальной концентрации щелочи. Не приводя цифрового материала, отметим, что по нашим исследованиям изменения в концентрации едкой щелочи от 0,1 м/л до 0,9 м/л, а также замена  $\text{NaOH}$  на  $\text{KOH}$  не сказывались на величинах оптической плотности растворов хинализарина и бериллиевого комплекса с хинализарином. Поэтому во всех последующих опытах количество  $\text{NaOH}$  бралось всегда таким, чтобы в конечном итоге в растворе получить концентрацию 0,3 м/л, — величину, принятую предыдущими исследователями.

Затем были изготовлены рабочие растворы. Раствор соли бериллия был изготовлен из препарата гарантированной чистоты



Вследствие ее гигроскопичности была взята приблизительная навеска с расчетом получения концентрации 0,12 — 0,14 м/л. Затем часть этого основного раствора была разбавлена в 100 и 1000 раз, после чего

содержание  $\text{Be}^{2+}$  во всех трех растворах было определено весовым способом, с прокаливанием до  $\text{BeO}$ .

Результаты анализов согласовались хорошо. Концентрация  $\text{Be}^{2+}$  в самом разбавленном растворе оказалась равной  $1,28 \cdot 10^{-4}$  м/л, в прочих двух — соответственно больше.

Для упрощения объемных соотношений спиртовой раствор хинализарина был приготовлен такой же концентрации  $1,28 \cdot 10^{-4}$  м/л, для чего в 100 мл спирта было растворено:

$$\frac{1,28 \cdot 10^{-4} \cdot 272}{10} = 0,0035 \text{ г хинализарина.}$$

Применяемый раствор  $\text{NaOH}$  имел концентрацию 3 м/л.

\* \*

Приступая к собственно исследованию бериллий-хинализаринового комплекса, мы попытались прежде всего установить состав последнего, пользуясь приемом Остромысленского—Жоба [19]. Для этого смешивали эквимолекулярные растворы бериллия и хинализарина в различных соотношениях и измеряли оптическую плотность каждой смеси. Общий объем смеси 13 мл, концентрация  $\text{NaOH} \sim 0,3$  м/л. Результаты замеров даны в таблице 2.

Таблица 2

№ п. п.	Количество миллилитров			Соотношение: хинализарин бериллий	Показания фотоколори- метра	D
	$\text{NaOH}$	раствора $\text{Be}^{2+}$	раствора хинализа- рина			
1	1	12	0	—	2,0	0
2	1	9	3	1:3	2,72	0,133
3	1	8	4	1:2	2,97	0,171
4	1	6	6	1:1	3,51	0,244
5	1	4	8	2:1	4,23	0,324
6	1	3	9	3:1	5,00	0,397
7	1	0	12	—	7,72	0,587

Графически связь оптической плотности  $D$  с соотношением хинализарин:бериллий показана на рис. 5.

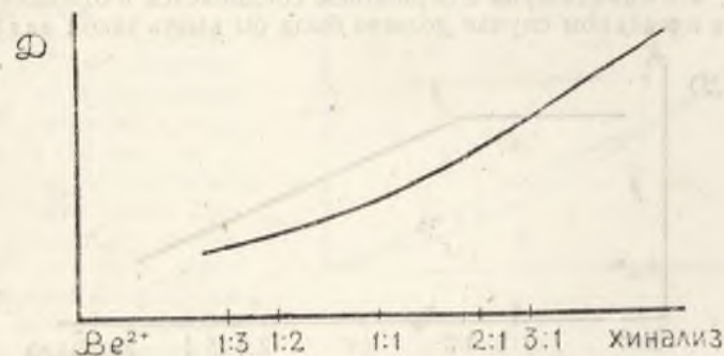


Рис. 5.

Из рис. 5 видно, что на кривой нет никакого признака экстремума. В правой части, где велика концентрация хинализарина и мала

концентрация бериллия,—это прямая, так как здесь нарастание оптической плотности — линейная функция концентрации хинализарина. В левой части кривая слегка отклоняется кверху: здесь, в связи с большей концентрацией бериллия, оптическая плотность увеличена за счет появления бериллиевого комплекса.

Как известно, прием Остромысленского—Жоба по определению состава соединения дает хорошие результаты при двух условиях: если компоненты, из которых получают окрашенный комплекс, бесцветны или их коэффициенты молярного погашения значительно меньше, чем коэффициент молярного погашения у комплекса; и если комплекс достаточно прочен.

В нашем случае первое условие явно не выполнено: сам хинализарин окрашен, а эквимолекулярные растворы хинализарина и комплекса не слишком отличаются по оптической плотности, что видно из рис. 3.

Для элиминирования влияния собственной окраски хинализарина было решено предыдущий опыт видоизменить так, чтобы начальная концентрация хинализарина оставалась все время постоянной. Результаты этого показаны в таблице 3.

Таблица 3

№№ п. п.	Количество миллилитров				Соотношение: хинализарин бериллий	Показания фотоколори- метра	D
	H <sub>2</sub> O	NaOH	хинали- зарина	бериллия			
1	12	1	0	0	—	2,0	0
2	0	1	3	9	1:3	2,74	0,136
3	3	1	3	6	1:2	2,67	0,126
4	6	1	3	3	1:1	2,64	0,121
5	7,5	1	3	1,5	2:1	2,63	0,119
6	8	1	3	1	3:1	2,65	0,123
7	9	1	3	0	—	2,65	0,123

Из этой таблицы видно, что такой вариант метода Остромысленского—Жоба также не дает желательных результатов. В опытах №№ 3—7 оптическая плотность такова, как если бы хинализарин смешивали не с  $Be^{2+}$ , а с водой. Если верить литературным данным и допустить, что хинализарин с бериллием соединяется в отношении 1:2, то кривая в идеальном случае должна была бы иметь такой вид (рис. 6).

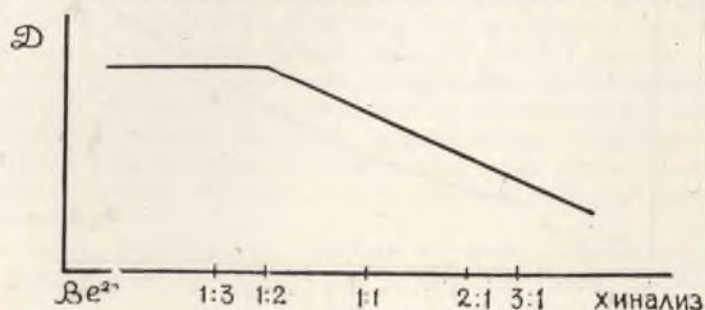


Рис. 6.

Однако таблица 3 не дает никаких оснований для построения подобного графика. Мы предположили, что причиной этого является слишком большая константа нестойкости изучаемого комплекса и

дальнейшие исследования, как это будет видно ниже, подтвердили наше предположение. Таким образом вопрос о составе комплекса пришлось пока что оставить открытым, с тем, чтобы разрешить его позже, совместно с определением константы нестойкости.

Далее мы занялись определением коэффициентов молярного погашения хинализарина и хинализаринового комплекса (при светофильтре КС-2). Чтобы найти эту величину ( $\epsilon$ ) для хинализарина, отмеренные количества его смешивались в пикнометре на 10 мл с водой и NaOH (до концентрации NaOH = 0,3 м/л) и через 5 минут оптическая плотность полученных фиолетовых растворов замерялась на фотоколориметре. Значения  $\epsilon$  вычислялись из выражения

$$\epsilon = \frac{D}{C \cdot l},$$

где

C — концентрация хинализарина в м/л,

l — длина кюветты, равная 1,277 см.

Результаты промеров видны из таблицы 4.

Таблица 4

№№ п. п.	C · 10 <sup>5</sup>	Показания фотоколори- метра	D	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon$ среднее = 5300 ± 200
1	1 · 1,28	2,42	0,082	5,03	
2	2 · 1,28	2,95	0,168	5,14	
3	3 · 1,28	3,67	0,263	5,39	
4	4 · 1,28	4,60	0,361	5,51	
5	5 · 1,28	5,60	0,446	5,46	

Примечание. Каждое значение третьей колонки является средним из 8—10 независимых замеров.

Данные этой таблицы (в утрированном виде) представлены на рис. 7, где прямая I отвечает постоянному значению  $\epsilon = 5300$ , а кривая II — изменениям  $\epsilon$  согласно таблице.

Наиболее вероятное объяснение отклонения кривой II от прямолинейности заключается в том, что работа велась не в монохроматическом свете, а со светофильтром. Поэтому показания фотоколориметра были пропорциональны площади участка между кривыми оптической плотности раствора и светофильтра. При увеличении концентрации раствора хинализарина интересующая нас левая часть кривой для раствора как бы сдвигается влево, тогда как кривая для светофильтра остается на месте. Таким образом площадь, о которой

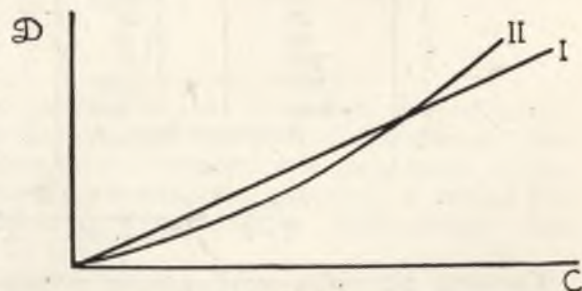


Рис. 7.



идет речь, растет, но не обязательно в точном соответствии с ростом концентрации. Поэтому величина  $\epsilon$  имеет довольно большую погрешность и может быть применима лишь в той области концентрации, в которой она определялась.

Следующим вопросом, подлежащим выяснению, было установление (в тех же условиях, при светофилтре КС-2) коэффициента молярного погашения для хинализарин-бериллиевого комплекса. Мы воспользовались приемом, апробированным Бабко [20], который состоит в том, что одного компонента для комплексообразования берут небольшое количество, а второго — максимально возможный избыток. Если этот второй комплексообразователь бесцветен, то конечная оптическая плотность — или непосредственно, или после экстраполяции принимается отвечающей 100%-му связыванию в комплексе первого комплексообразователя и может быть положена в основу расчета.

Были выполнены три серии опытов при концентрациях хинализарина  $4 \cdot 1,28 \cdot 10^{-5}$ ,  $3 \cdot 1,28 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 1,28 \cdot 10^{-5}$  м/л.

Смешение реагирующих растворов производилось в пикнометре на 10 мл. Растворы имели постоянное рН, отвечающее содержанию NaOH—0,3 м/л; все прежде выработанные практические манипуляции оставались те же, что и при изучении одного хинализарина.

Данные этих опытов приведены в таблицах 5, 6 и 7. Как видно, ни в одном из случаев, несмотря на 1000-кратный или даже 2500-кратный избыток  $Be^{2+}$ , предельная оптическая плотность не достигается. Во всех трех случаях величина оптической плотности, использованная для вычисления  $\epsilon_k$ , получалась путем графической экстраполяции.

Таблица 5

Начальная концентрация хинализарина =  $5,12 \cdot 10^{-5}$  м/л =  
=  $4 \cdot 1,28 \cdot 10^{-5}$  м/л

№ п. п.	Концентрация $Be^{2+} \times \frac{1}{1,28} \times 10^5$	Соотношение: хинализарин бериллий	Показания фотоколориметра	D
1	—	—	4,48	0,350
2	4	1:1	4,71	0,371
3	8	1:2	4,84	0,384
4	12	1:3	4,96	0,394
5	20	1:5	5,34	0,426
6	40	1:10	5,56	0,444
7	200	1:50	6,20	0,490
8	400	1:100	6,32	0,500
9	4000	1:1000	6,44	0,508
10	Экстраполяция		6,48	0,510

$$\epsilon_k = \frac{D_{(пред.)}}{C \cdot l} = \frac{0,510}{5,12 \cdot 10^{-5} \cdot 1,277} = 7800.$$

Средняя величина коэффициента молярного погашения для хинализаринового комплекса, на основании данных таблиц 5, 6 и 7, оказывается равной

$$\epsilon_k = 8060 \pm 200.$$

Получить эту цифру иным путем, исходя из замеров оптической плотности в моменты, когда комплекса образовалось еще не максимально возможное количество, приемами, употребляемыми Бабко [20], нельзя,

ибо они разработаны для случаев, когда окрашен только продукт реакции.

Таблица 6

Начальная концентрация хинализарина =  $3,84 \cdot 10^{-5} = 3 \cdot 1,28 \cdot 10^{-5}$  м/л

№ п. п.	Концентрация $Be^{2+} \cdot \frac{1}{1,28} \cdot 10^5$	Соотношение: хинализарин бериллий	Показания фотоколориметра	D
1	—	—	3,64	0,260
2	3	1:1	3,77	0,275
3	6	1:2	4,06	0,308
4	9	1:3	4,11	0,313
5	15	1:5	4,33	0,336
6	30	1:10	4,45	0,346
7	60	1:20	4,57	0,358
8	300	1:100	4,92	0,390
9	3000	4:1000	4,99	0,398
10	Экстраполяция		5,02	0,400

$$\epsilon_k = \frac{0,400}{3,84 \cdot 10^{-5} \cdot 1,277} = 8150$$

Таблица 7

Начальная концентрация хинализарина =  $2,56 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 1,28 \cdot 10^{-5}$  м/л

№ п. п.	Концентрация $Be^{2+} \cdot \frac{1}{1,28} \cdot 10^5$	Соотношение: хинализарин бериллий	Показания фотоколориметра	D
1	—	—	2,95	0,168
2	2	1:1	3,03	0,180
3	4	1:2	3,05	0,184
4	6	1:3	3,15	0,197
5	10	1:5	3,24	0,209
6	20	1:10	3,33	0,221
7	70	1:35	3,56	0,250
8	200	1:100	3,61	0,256
9	2000	1:1000	3,69	0,267
10	5000	1:2500	3,70	0,267
11	Экстраполяция		3,71	0,268

$$\epsilon_k = \frac{0,268}{2,56 \cdot 10^{-5} \cdot 1,277} = 8230$$

Н. П. Комарь дал способ расчета  $\epsilon_k$  для случая, когда комплексообразователи слиты в стехиометрически требуемом отношении. Используя эту идею, можно вычислить неизвестную величину  $\epsilon_k$  для произвольного случая смешения комплексообразователей в любых соотношениях, т. е. тогда оказывается возможным использовать для подсчета все данные таблиц 5, 6 и 7.

Обозначим начальную концентрацию бериллия —  $C_1$ , хинализарина —  $C_2$ , равновесную концентрацию комплекса —  $x$ . Предположим, что в нашем случае имеет место простейшая реакция, т. е. хинализарин и бериллий соединяются в отношении 1:1. Тогда по закону действующих масс можно написать

$$\frac{(C_1 - x)(C_2 - x)}{x} = K. \quad (1)$$

Обозначив коэффициенты молярного погашения хинализарина и комплекса соответственно  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_k$ , записываем выражение для оптической плотности смеси

$$D = \varepsilon l (C_2 - x) + \varepsilon_k l x, \quad (2)$$

откуда

$$x = \frac{D - \varepsilon C_2 l}{l(\varepsilon_k - \varepsilon)}.$$

Для простоты выкладок обозначим

$$D - \varepsilon C_2 l = a,$$

$$l(\varepsilon_k - \varepsilon) = y,$$

тогда

$$x = \frac{a}{y}. \quad (3)$$

Подставив выражение (3) в (1), получим

$$\frac{(C_1 - \frac{a}{y})(C_2 - \frac{a}{y})}{\frac{a}{y}} = K. \quad (4)$$

Если теперь, оставив  $C_2$  неизменным (а так оно и бывает в пределах одной таблицы), изменить  $C_1$  на  $C_1'$ , то изменится  $D$  на  $D'$  и выражение (4) для этого случая запишется:

$$\frac{(C_1' - \frac{a'}{y})(C_2 - \frac{a'}{y})}{\frac{a'}{y}} = K. \quad (5)$$

Приравняв выражения (4) и (5), получим квадратное уравнение относительно  $y$  вида

$$My^2 + Ny + P = 0,$$

в котором

$$M = C_2(a'C_1 - aC_1'),$$

$$N = aa'(C_1' - C_1),$$

$$P = aa'(a - a').$$

Найдя  $y$ , находим этим самым

$$\varepsilon_k = \frac{y}{l} + \varepsilon^*.$$

Результаты определения  $\varepsilon_k$  по изложенному способу, с использованием данных таблицы 5, приведены в таблице 8.

\* Следует отметить, что приведенный подсчет имеет общее значение, будучи применим не только для простейших, но и для более сложных реакций. В этом случае получаются уравнения степени выше второй, решение которых, хотя и громоздко, но возможно.

Таблица 8

№№ комбинируемых опытов	$C_1 \cdot 10^5$	$C_1' \cdot 10^5$	$D$	$D'$	$\varepsilon_k$
2 и 5	5,12	5 · 5,12	0,371	0,426	7900
3 и 4	2 · 5,12	3 · 5,12	0,384	0,394	6700
2 и 3	5,12	2 · 5,12	0,371	0,384	6300
3 и 5	2 · 5,12	5 · 5,12	0,384	0,426	10000

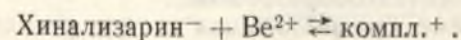
На вычислениях, проделываемых по этому способу, колебания величины  $D$  сказываются весьма заметно. Например, если бы величина  $D$  (последняя строка таблицы 8) отклонилась на  $+0,003$  и вместо 0,384 в расчет было введено 0,387, то значение  $\varepsilon_k$  оказалось бы равным 8540; а если бы отклонение произошло в противоположную сторону, т. е. вместо 0,384  $D$  было определено 0,381, то  $\varepsilon_k$  равнялось бы 15330!

Таким образом, для того, чтобы такой расчет дал надежные значения  $\varepsilon_k$ , воспроизводимость измерений  $D$  должна быть выше, чем фактически существующая.

В силу этого, таблицу 8 мы не сочли необходимым делать слишком длинной, и в ее настоящем виде она подтверждает величину  $\varepsilon_k$ , найденную раньше. С другой стороны, значение этого подсчета состоит еще и в том, что он относительным постоянством величины  $\varepsilon_k$  и близостью ее к значениям, найденным иным способом, подтверждает наше предположение о простейшем типе реакции между хинализарином и бериллием. Несколько пробных подсчетов, произведенных исходя из допущения, что хинализарин с бериллием соединяются в отношении ином, чем 1:1, дали для величины  $\varepsilon_k$  совершенно несообразные значения (напр., 3800, 490000 и т. п.).

Чтобы полностью охарактеризовать хинализарин-бериллиевый комплекс с точки зрения возможности его фотометрического использования, необходимо еще определить его константу нестойкости.

Так как прежде (см. стр. 12) было установлено, что изменение концентрации щелочи в достаточно широких пределах не сказывается на оптической плотности растворов хинализарина, будет вполне естественно предположить, что в таких растворах весь хинализарин диссоциирован по кислотному типу и находится только в виде фиолетового аниона (хинализарин). Тогда простейшую реакцию комплексобразования можно изобразить так:



Применив те же обозначения, что и на стр. 17, получим выражение для  $K$  нестойкости:

$$K = \frac{(C_1 - x)(C_2 - x)}{x}. \quad (1)$$

Величина  $x$ , определенная из выражения

$$D = \varepsilon l (C_2 - x) + \varepsilon_k l x,$$

оказывается равной

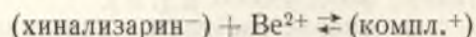
$$x = \frac{D - \varepsilon C_2 l}{\varepsilon_k - \varepsilon}. \quad (2)$$

Данные для подсчета  $x$  и  $K$  по формулам (1) и (2) были взяты из таблиц 5, 6 и 7, причем для  $\epsilon_k$  брались тоже частные значения каждой данной таблицы, а не среднее. Результаты сведены в таблице 9.

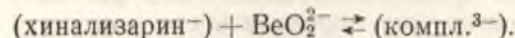
Таблица 9

Таблица 5 $C_2 = 5,12 \cdot 10^{-5}$ м/л			Таблица 6 $C_2 = 3,84 \cdot 10^{-5}$ м/л			Таблица 7 $C_2 = 2,56 \cdot 10^{-5}$ м/л		
$D$	$x \cdot 10^6$	$K \cdot 10^4$	$D$	$x \cdot 10^6$	$K \cdot 10^4$	$D$	$x \cdot 10^6$	$K \cdot 10^4$
0,371	7,2	2,7	0,275	4,2	2,8	0,180	1,7	3,4
0,384	11,6	3,1	0,308	13,0	1,2	0,184	2,7	4,1
0,394	14,4	3,6	0,313	14,7	1,6	0,197	6,2	2,2
0,426	24,8	2,4	0,336	20,7	1,5	0,209	9,6	2,0
0,444	30,4	3,3	0,346	23,5	2,3	0,221	12,6	2,5
0,490	44,7	3,7	0,358	26,6	3,3	0,250	20,5	2,2
0,500	48,0	3,4	0,390	35,8	2,8	0,256	22,2	3,9
0,508	50,5	7,0*	0,398	37,9	5,1*	0,267	24,9	7,2*
						0,268	25,3	7,7*
Среднее . . . 3,2			Среднее . . . 2,2			Среднее . . . 2,9		
			Общее среднее $2,8 \cdot 10^{-4}$					

Относительно большая величина  $K$  объясняет отчасти трудности, возникшие при попытках определить строение комплекса по Остромысленскому—Жобу. Однако, достаточно хорошее постоянство  $K$  во всех трех сериях опытов дает основание считать, что предположение о простейшем типе реакции, на основании которого велось все рассуждение, отвечает истине, и вопреки взглядам Фишера [15], Дубского и др. [21], реакция комплексообразования имеет вид:



или



Иначе говоря, можно утверждать, что в состав изучаемого комплекса на 1 моль хиализарина входит 1 моль бериллия, а не 2, как предполагали упомянутые авторы.

В том, что дело обстоит именно так, можно убедиться, рассматривая данные таблицы 10, где приведены значения  $K$ , рассчитанные по опытным величинам таблицы 5, исходя из иных предположений о типе реакции комплексообразования.

Видно, что иные предположения о типе реакции комплексообразования дают заметный ход  $K$ , и, следовательно, они не отвечают действительности. Таким приемом для установления состава комплекса часто пользуется Бабко [20, 22].

Подводя итог этому этапу исследования, следует отметить, что большая величина константы нестойкости комплекса обуславливает образование лишь 10—15% от возможного количества комплекса, когда комплексообразователи слиты в стехиометрически требуемом отношении. Это обстоятельство показывает, что применение хиализарина в качестве реактива для объемного определения бериллия имеет под собой весьма шаткую почву.

Спектрофотометрическое использование хиализарина для определения бериллия по этой же причине едва ли может иметь хорошие

\* Исключены при подсчете средних.

Таблица 10

$D$	Тип реакции комплексообразования			
	$(\text{хиализарин}^-) + 2\text{Be}^{2+} \rightleftharpoons (\text{компл.}^{3+})$		$2(\text{хиализарин}^-) + \text{Be}^{2+} \rightleftharpoons (\text{компл.})$	
	$x \cdot 10^6$	$K \cdot 10^9$	$x \cdot 10^6$	$K \cdot 10^9$
0,371	7,2	8,3	3,6	25,5
0,384	11,6	21,2	5,8	26,5
0,394	14,4	40,0	7,2	27,8
0,426	24,8	45,5	12,4	13,8
0,444	30,4	139,0	15,2	14,2
0,490	44,7	890,0	22,3	4,8
0,500	48,0	1690	24,0	2,1
0,508	50,5	36200	25,3	1,0

перспективы. Действительно, для того, чтобы полнее связать  $\text{Be}^{2+}$ , нужен избыток хиализарина: при этом оптическая плотность раствора будет определяться, главным образом, свободным хиализарином, а не комплексом. Если не брать хиализарина без избытка, то связывается лишь малая часть  $\text{Be}^{2+}$ . В обоих случаях при окончательных вычислениях будет иметь место недопустимые ошибки, в чем легко убедиться, сделав пробный подсчет.

Однако, главной причиной, делающей сомнительным использование хиализарин-бериллиевого комплекса в спектрофотометрии, является его непостоянство во времени и в связи с этим, плохая воспроизводимость любого опыта с этим комплексом.

В силу этого и коэффициент молярного погашения и константа нестойкости определены как среднее из заметно отличных друг от друга значений. Это обстоятельство весьма сильно может сказаться на результатах анализа.

В таблице 11 сопоставлены истинные концентрации  $\text{Be}^{2+}$  с вычисленными на основании фотоколориметрических измерений (использованы данные таблицы 5, 6 и 7; при расчетах принимали везде  $\epsilon_k = 8060$  и  $K = 2,8 \cdot 10^{-4}$ ).

Таблица 11

$\text{№№ п/п}$	Взято $\text{Be}^{2+} \cdot 10^5$ м/л	Вычислено $\text{Be}^{2+} \cdot 10^5$ м/л	Относительная ошибка, %	Соотношение: хиализарин бериллий	Частные значения для данного опыта	
					$\epsilon_k$	$K \cdot 10^4$
1	5,12	4,72	- 7,8	1: 1	7800	2,7
2	10,2	7,32	-28,4	1: 2	7800	3,1
3	15,4	10,8	-30,0	1: 3	7800	3,6
4	25,6	23,9	- 6,6	1: 5	7800	2,4
5	51,2	38,0	-25,8	1: 10	7800	3,3
6	256	110	-57,0	1: 50	7800	3,7
7	3,84	3,98	+ 3,6	1: 1	8150	2,8
8	7,68	16,4	+53,0	1: 2	8150	1,2
9	11,5	19,6	+41,4	1: 3	8150	1,6
10	19,2	36,9	+48,0	1: 5	8150	1,5
11	38,4	50,1	+23,3	1: 10	8150	2,3
12	2,56	2,36	- 7,8	1: 1	8230	3,4
13	5,12	3,82	-25,4	1: 2	8230	4,1
14	7,68	10,4	+35,2	1: 3	8230	2,2
15	12,8	19,6	+53,0	1: 5	8230	2,0
16	25,6	31,5	+23,0	1: 10	8230	2,5
17	89,6	158	+76,5	1: 35	8230	2,2

Видно, что ошибка здесь зависит не столько от соотношения хинализарин:  $\text{Be}^{2+}$  или величины  $\epsilon_k$ , сколько от того, в какой мере  $K$ , вычисленное для данного опыта, отлично от среднего его значения.

### Выводы

1. Показана нестойкость и падение со временем оптической плотности щелочных растворов хинализарина и хинализарин-бериллиевого комплекса.

2. Вычислен коэффициент молярного погашения для щелочного раствора хинализарина при стеклянном светофильтре КС-2.

3. С тем же светофильтром вычислен коэффициент молярного погашения для хинализарин-бериллиевого комплекса, причем для расчета взята оптическая плотность, отвечающая 100% связности хинализарина в комплекс, полученная экстраполяцией. Эта цифра дополнительно подтверждена расчетами, основанными на точных экспериментальных данных.

4. Предположения о простейшем типе реакции комплексообразования, а также о простейшем составе комплекса (моль на моль) оправдались. Взгляды Фишера, Дубского и др. по этому вопросу следует считать неосновательными. Установлена константа нестойкости изучаемого комплекса.

5. Малая устойчивость хинализарин-бериллиевого комплекса во времени является главной причиной, делающей сомнительной возможность использования его в аналитической химии. Неблагоприятными с этой точки зрения являются также относительно большая величина константы нестойкости комплекса и малое различие в коэффициентах молярного погашения комплекса и хинализарина.

Этот вывод подтверждается подсчетом ошибок, возможных при фотометрическом определении бериллия с помощью хинализаринового комплекса, иногда достигающих совершенно недопустимых размеров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Moser, S. Neisser—Mh. Chem., 48, 113 (1927).
2. Е. Остроумов—Редкие металлы, 2, № 5, 25 (1933).
3. Ю. Чернихов—Труды Всесоюзного 6-го Менделеевского съезда, 2 № 2, 338 (1935).
4. I. Kolthoff, E. Sandell—Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1900 (1928).
5. В. Звенигородская, Т. Смирнова—Редкие металлы, 2, № 5, 32 (1933).
6. H. Miller—Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., 9, 221 (1937).
7. Л. Молякова, С. Яновский—Заводск. лабор., 4, 294 (1935).
8. Tettamanzi—C.I., 757, (1935).
9. Е. Остроумов, Б. Иванов-Эмин—Заводск. лабор., 11, 386 (1945).
10. А. Новоселова, О. Воробьева—Ж. Пр. Х. 10, 360 (1937).
11. И. Таянаев, Ш. Талипов—Известия Академии Наук СССР. Серия хим. № 2, 547 (1938).
12. В. Звенигородская, А. Гайгерова—Редкие металлы, 2, № 5, 29 (1933).
13. Ю. Чернихов, Ю. Гульдина—Заводск. лабор., 4, 487 (1935).
14. В. Тараян—Заводск. лабор., 12, № 6, 543 (1946).
15. H. Fischer—Z. anal. Chem., 73, 54 (1928).
16. В. Назаренко—Заводск. лабор., 4, 296 (1935).
17. Бельштейн—4-е изд. 8, 549.
18. D. Week, E. Watson—Journ. Chem. Soc., Lond., 109, 544 (1916).
19. P. Job—App. Chim. 9, 113—203 (1928).
20. А. Бабко—ЖОХ—15, 11—12, 874 (1945).
21. J. Dubsky, A. Langer, E. Wagner—Mikrochemie—22, (NF—16), 108 (1937).
22. А. Бабко—ЖОХ, 15, 9—10, 745 (1945).

### О РЕАКЦИИ ЦИНКА С МЕТИЛВИОЛЕТОМ

Л. П. Адамович и П. В. Старченко

Кузнецов [1], предложивший метилвиолет или кристаллвиолет в присутствии  $\text{CNS}^-$  в качестве реактива на цинк, не дал никаких соображений относительно химизма процесса. В более поздней работе [2] он связывает выпадение синего осадка продукта реакции с большим молекулярным весом аниона  $\text{Zn}(\text{CNS})_4^{2-}$  и показывает опытным путем, что многие анионы, молекулярный вес которых превышает 200, например,  $\text{CdI}_4^{2-}$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и др., способны вызвать выпадение синего осадка, совершенно неотличимого по виду от того, который образуется при цинке.

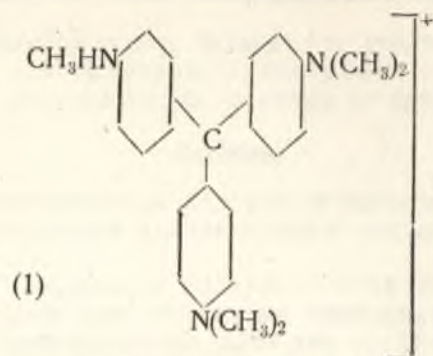
Так как эта реакция на цинк обладает довольно большой чувствительностью (1:10.000.000 по данным Кузнецова), легко может быть сделана дробной и, кроме того, поскольку уже имеются попытки [3] применить ее для количественного определения цинка, то выяснение химизма этой реакции представляет несомненный интерес.

Для решения этого вопроса мы избрали путь физико-химического анализа, причем измеряемым „свойством“ при построении диаграммы „состав—свойства“ была взята оптическая плотность раствора, содержащего продукт реакции.

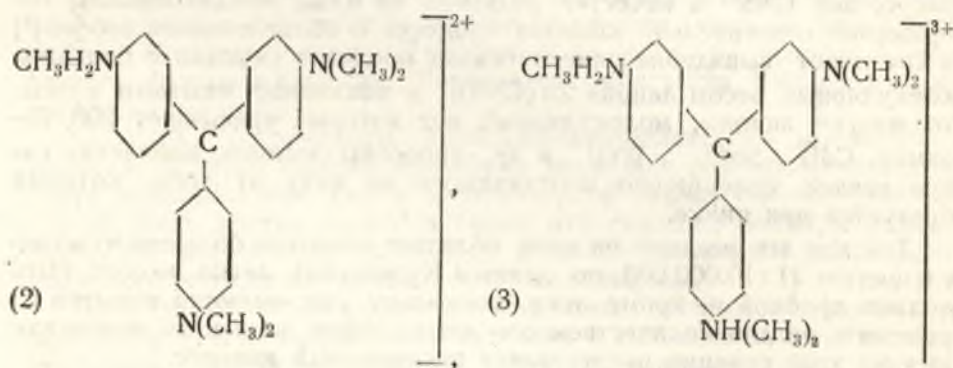
Трудности здесь состояли в том, что вследствие нерастворимости продукта реакции, на оптической плотности раствора сказывалось и избирательное поглощение, соответствующее фиолетовому цвету осадка, и светорассеяние, связанное с наличием в растворе отдельных твердых частиц. Последний фактор, т. е. дисперсия света, внушал некоторые опасения возможностью своего непостоянства, однако, практика показала, что продукт реакции, полученный при весьма непостоянных начальных условиях, всегда имеет вид мельчайшей взвеси, почти невидимой на глаз и обнаруживающейся лишь в отраженном свете золотистым отблеском. Суспензия получается очень прочной, оседает только через сутки; результаты измерения ее оптической плотности воспроизводимы очень хорошо.

Поскольку изменения обеих составляющих оптической плотности раствора, содержащего взвесь продукта реакции, несомненно конкурентны, величину оптической плотности такого мутного раствора с полным правом можно было взять в качестве измеряемого „свойства“ для определения состава.

Фиолетовый водный раствор метилвиолета содержит одновалентный катион:



При осторожном подкислении раствор делается зеленым, а затем желтым, что, по всей вероятности, связано с постепенным распаровыванием свободных электронных пар у двух азотов:



Изображенные выше три формы существования метилвиолета (заряды делокализованы) существуют в действительности, что явствует из рассмотрения кривых оптической плотности, снятых на спектродензографе Гольберга для одного и того же раствора метилвиолета — нейтрального раствора (I), подкисленного до чисто зеленого цвета (II) и подкисленного до желтого цвета (III) (см. рис. 1).

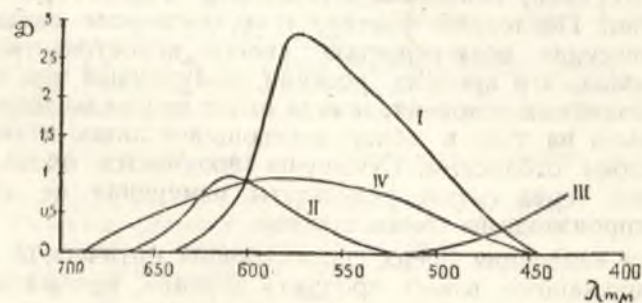
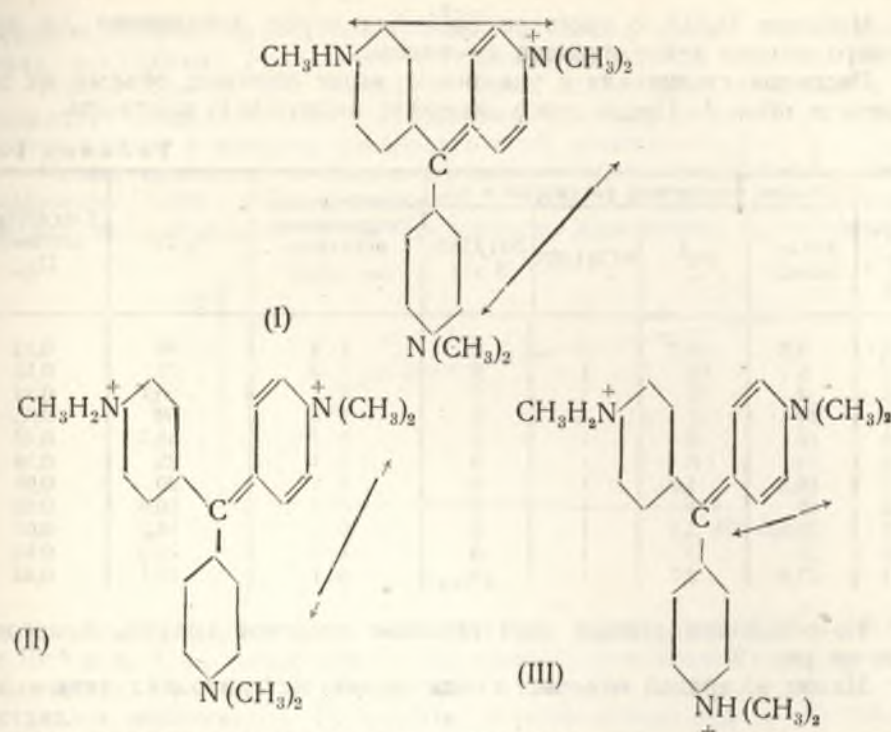


Рис. 1.

Если в изображениях трех форм I, II и III локализовать заряды, например, так:



и учесть возможность осцилляции какого-нибудь из них, то, используя представления Теренина [4] о связи длины волны поглощаемого света с „длиной“ цепи, вдоль которой осциллирует заряд, можно объяснить батохромный эффект при переходе от I к II и гипсохромный при переходе от II к III (форма III поглощает в ультрафиолетовой части спектра).

Кривая IV на том же рис. 1 отвечает поглощению исследуемого соединения метилвиолета с цинком и роданид-ионом. У нее нет четкого максимума, ход ее такой, какой должен быть для мутного раствора, но наивысшая ее точка лежит в районе максимума кривой I, что вполне естественно, если учесть цвет осадка.

Реакция открытия  $Zn^{2+}$  выполняется так: раствор метилвиолета подкисляют до чистозеленого цвета (форма I полностью исчезает), затем добавляют раствор, содержащий  $Zn^{2+}$ , и затем роданид. Из рис. 1 видно, что в таких условиях замеры оптической плотности с целью определения количества образовавшегося соединения лучше всего проводить в интервале длин волн 500—530 мμ. Длина волны, при которой всегда производились затем замеры, равная 510 мμ, была установлена после изучения и фиксирования всех прочих условий опыта, могущих отрицательно сказаться на правильности и воспроизводимости измерений (рН, пределы изменения концентрации метилвиолета и др.).

Так как система трехкомпонентная, то вначале мы решили изучить зависимость оптической плотности от изменений соотношений метилвиолет:цинк, тогда как роданид-ион присутствовал в реакции в ~ 100.000-кратном избытке.

Из металлического цинка и метилвиолета (препараты гарантированной чистоты) растворением соответственно в  $H_2SO_4$  и воде были приготовлены эквимолекулярные растворы концентрации  $5,08 \cdot 10^{-5}$  м/л.

Избыток  $H_2SO_4$  в растворе  $Zn^{2+}$  был перед доведением до расчетного объема нейтрализован аммиаком.

Растворы смешивали в указанном выше порядке; объемы их показаны в табл. 1. После этого измеряли оптическую плотность.

Таблица 1

№№ п. п.	Объемы сливаемых растворов в мл.				Соотношение молярности метилвиолет : $Zn^{2+}$	% Zn	Оптическая плотность $D_{510}$
	метил-виолет	$Zn^{2+}$	HCl(1,02)	$NH_4CNS$ 3 м/л			
1	4,8	19,2	1	6	1:4	80	0,12
2	6	18	1	6	1:3	75	0,15
3	8	16	1	6	1:2	66,7	0,24
4	12	12	1	6	1:1	50	0,35
5	16	8	1	6	2:1	33,3	0,49
6	18	6	1	6	3:1	25	0,56
7	19,2	4,8	1	6	4:1	20	0,61
8	20	4	1	6	5:1	16,6	0,65
9	20,6	3,4	1	6	6:1	14,3	0,68
10	21	3	1	6	7:1	12,5	0,61
11	21,3	2,7	1	6	8:1	11,1	0,43

На основании данных этой таблицы построен график, приведенный на рис. 2.

Излом на кривой отвечает соотношению метилвиолет : цинк = 6:1.

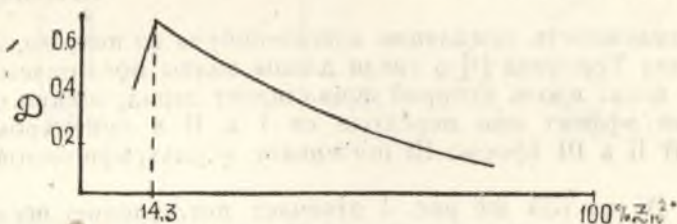


Рис. 2.

Для подтверждения полученных результатов и, одновременно, для устранения погрешностей, возможных из-за переменного количества метилвиолета, было выполнено аналогичное исследование, при

Таблица 2

№№ п. п.	Объем сливаемых растворов в мл					Соотношение молярности метилвиолет : Zn	% Zn	$D_{510}$
	метил-виолет	$Zn^{2+}$	HCl(1,02)	$NH_4CNS$ 3 м/л	$H_2O$			
1	12	12	1	6	0	1:1	50	0,36
2	12	6	1	6	6	2:1	33,3	0,30
3	12	4	1	6	8	3:1	25	0,27
4	12	3	1	6	9	4:1	20	0,26
5	12	2,4	1	6	9,6	5:1	16,6	0,24
6	12	2	1	6	10	6:1	14,3	0,24
7	12	1,7	1	6	10,3	7:1	12,5	0,21
8	12	1,5	1	6	10,5	8:1	11,1	0,19
9	12	1	1	6	11	12:1	7,7	0,12
10	12	0,5	1	6	11,5	24:1	4	0,07

котором, однако, количество и начальная концентрация метилвиолета были постоянны. Результаты его показаны в табл. 2 и на рис. 3.

Излом кривой, как видим, и здесь лежит при соотношении метилвиолет : цинк = 6 : 1, что, повидимому, отвечает стехиометрическому соотношению, в котором соединяются эти компоненты.

Чтобы выяснить, в каком отношении здесь связывается третий компонент— $CNS^-$ , были поставлены опыты, в которых  $Zn^{2+}$  и метилвиолет находились всегда в постоянном количестве и постоянном,

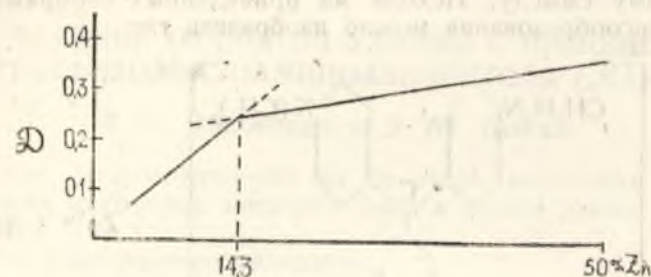


Рис. 3.

только что установленном соотношении, а раствор  $NH_4CNS$  ( $5,08 \times 10^{-5}$  м/л, т. е. также эквимолекулярный) приливался в переменных количествах. Конечный объем, как и во всех предыдущих опытах, оставался неизменным. Результаты опытов можно видеть из табл. 3 и рис. 4.

Таблица 3

№№ п. п.	Объем сливаемых растворов в мл					Соотношение молярности $Zn^{2+}$ : $CNS^-$	% $CNS^-$ по отношению к $Zn^{2+}$	$D_{510}$
	метил-виолет	$Zn^{2+}$	$NH_4CNS$ $5,08 \times 10^{-5}$ м/л	HCl 1,02	$H_2O$			
1	24	4	4	1	24	1:1	50	0,17
2	24	4	8	1	20	1:2	66,7	0,22
3	24	4	12	1	16	1:3	75	0,25
4	24	4	16	1	12	1:4	80	0,28
5	24	4	20	1	8	1:5	83	0,28
6	24	4	24	1	4	1:6	86	0,28
7	24	4	28	1	0	1:7	88	0,29

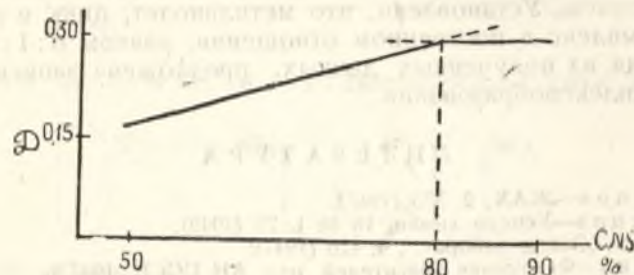
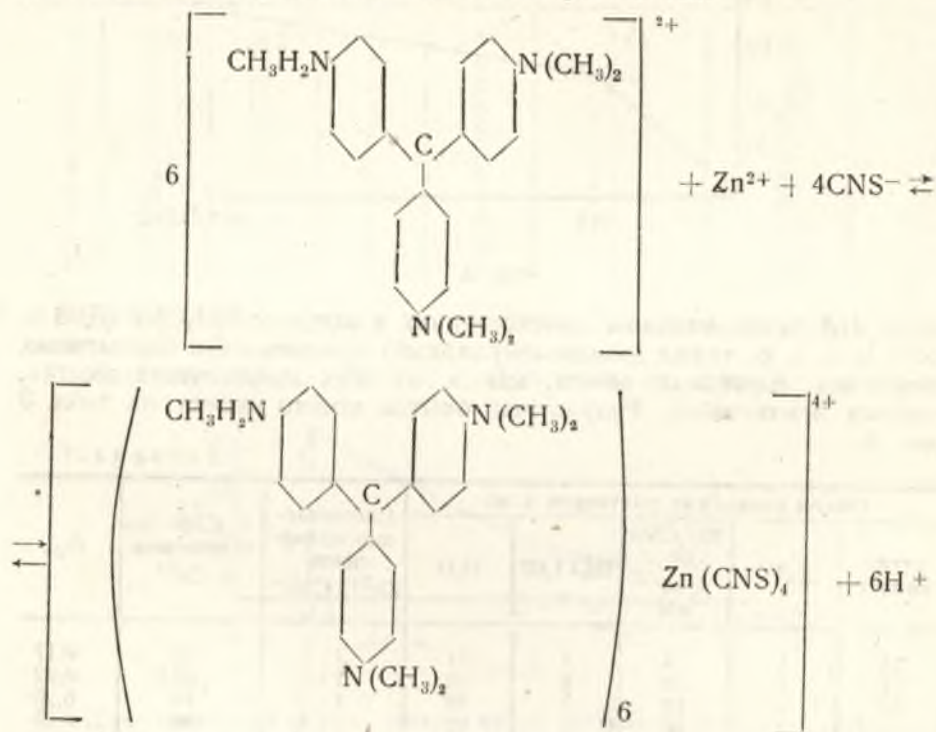


Рис. 4.

Совершенно ясно видно, что продукт реакции содержит  $Zn^{2+}$  и  $CNS^-$  ионы в отношении 1:4, т. е. здесь имеет место сочетание этих компонентов в комплекс  $Zn(CNS)_4^{2-}$ , что и предполагал Кузнецов.

В общем же продукт реакции, или комплекс, как его уже теперь можно назвать, содержит метилвиолет, цинк и роданид-ион в отношении 6:1:4.

Если учесть, что комплекс этот фиолетового цвета и наивысшая точка его кривой оптической плотности лежит при  $\lambda = 585$  м/л, при которой находится и максимум поглощения для основной I формы метилвиолета, то предположение о том, что при комплексообразовании из формы II регенерируется остов формы I, не будет противоречить здравому смыслу. Исходя из приведенных соображений, реакцию комплексообразования можно изобразить так:



### Выводы

1. Исследован химизм реакции на Zn с метилвиолетом и роданистым аммонием. Установлено, что метилвиолет, цинк и роданид-ион входят в комплекс в постоянном отношении, равном 6:1:4.

2. Исходя из полученных данных, предложена запись уравнения реакции комплексообразования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов—ЖАХ, 2, 373 (1947).
2. Кузнецов—Успехи химии, 18 № 1, 75 (1949).
3. Попов—Завод. лаборат., 4, 416 (1947).
4. Теренин—Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947 г.

## О РЕАКЦИИ ОТКРЫТИЯ КАДИЯ С ПОМОЩЬЮ P-НИТРОБЕНЗОДИАЗОАМИНОАЗОБЕНЗОЛА („КАДИОН“)

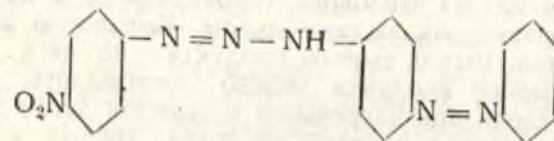
Л. П. Адамович и Э. Ю. Новик

Адсорбция диазосоединений из спиртово-щелочных растворов на гидроокисях некоторых металлов была известна давно. Было установлено, что:

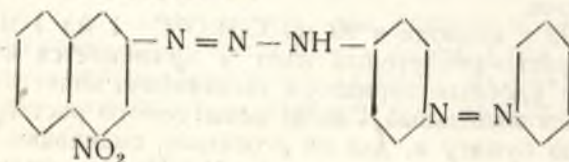
- а) *p, p'* — динитродиазосоединения,
- б) *p*-нитро, *p'*-аминоазосоединения и
- в) *p*-нитродиазоаминоазосоединения,

адсорбируясь на  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , меняют свой цвет от фиолетового к синему, и это может служить высокочувствительной и специфической реакцией на  $\text{Mg}^{2+}$ . Было отмечено также, что не все из исследованных соединений равноценны в указанном смысле.

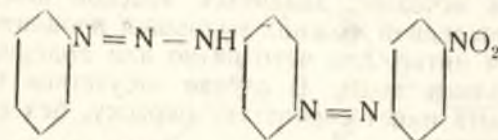
Ф. Двиер в ряде работ [1] подробно изучил *p*-нитробензодиазоаминоазобензол



и под названием „кадион“ рекомендовал его в качестве реактива на  $\text{Cd}^{2+}$ . Впоследствии им было предложено еще два реактива: 4-нитро-нафталиндиазоамино-4-азобензол



под названием „кадион 2В“ и диазоаминобензол-4-азо-4'-нитробензол

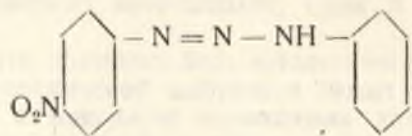


под названием „кадион 3В“.

По данным этого автора, два последних реактива более чувствительны (примерно в три раза), чем первый, но и менее стабильны.

Сведения о кадионе имеются в отечественной литературе. Л. Кульберг [2] описывает синтез кадиона; однако, под этим наименованием

он имеет в виду иное, чем Ф. Двиер соединение, а именно *p*-нитродиазоаминобензол



Имея в виду, что для кадмия чувствительных и специфических реактивов, могущих быть с удобством примененными в качестве дробных, почти неизвестно, мы решили испытать все упомянутые соединения, тем более, что синтез их должен был быть несложен.

Предварительные опыты показали, что все четыре соединения ведут себя по отношению к  $Cd^{2+}$  чрезвычайно сходно; второй несколько более чувствителен, чем остальные (может быть, в связи с увеличенным молекулярным весом), но зато второй и третий менее устойчивы в спиртово-щелочном растворе по сравнению с первым. Руководствуясь этими наблюдениями, было решено в дальнейшем подвергнуть исследованию только *p*-нитробензодиазоаминоазобензол, который мы и будем для краткости называть катионом.

Синтез катиона был осуществлен по следующей прописи: 1,37 г *p*-нитроанилина растворяют при нагревании в 6 мл  $HCl(1:1)$ . Раствор охлаждают до  $0^\circ$ , разбавляют 10 мл воды и, охлаждая сосуд льдом, медленно диазотируют при энергичном помешивании раствором 0,8 г  $NaNO_2$  в 2 мл  $H_2O$ . Полученный раствор соли диазония фильтруют, добавляют 5 г ацетата натрия, растворенных в 10 мл  $H_2O$ , после чего медленно, при взбалтывании, добавляют 2,35 г *p*-аминоазобензола, растворенных в 100 мл этилового спирта. Сосуд, в котором происходит купелирование, охлаждают льдом. Выпавшую желтую кашицу промывают водой. Выход сырого продукта — 93—96%.

Очистку сырого продукта можно производить, растворяя его в спиртовой щелочи при нагревании и осаждая затем полученный отфильтрованный раствор соляной кислотой. Чистый катион представляет собой оранжево-желтый аморфный порошок, температура плавления которого  $186,5^\circ$ , нерастворимый в воде и кислотах, слабо растворимый в спирте (этиловом), лучше в этиловом эфире и хорошо в спиртовой щелочи.

Раствор 0,02 г катиона в 99 мл  $C_2H_5OH + 1$  мл 1 м  $NaOH$  имеет интенсивный красно-фиолетовый цвет и применяется как реактив на  $Cd^{2+}$ . Наиболее удобным вариантом выполнения качественной реакции на  $Cd^{2+}$  оказался капельный. Каплю испытуемого раствора наносят на фильтровальную бумагу и, дав ей всосаться, смачивают пятно каплей реактива, а затем дают одну каплю 2 н.  $NaOH$ . При больших концентрациях  $Cd^{2+}$  тотчас же, а при малых через некоторое время фиолетовая окраска пятна исчезает, заменяясь красной или розовой. Ускорить появление последней можно, уменьшив процентное содержание спирта во влажном пятне, для чего пятно или подсушивают или смачивают 1—2 каплями воды. В случае отсутствия  $Cd^{2+}$  капельное пятно к концу опыта имеет сероватую окраску, без какого бы то ни было розового оттенка.

Чувствительность реакции при описанном ее выполнении характеризуется следующими цифрами: открываемый минимум — 0,08γ, предельное разбавление — 1:400.000.

Присутствие в сфере реакции наряду с  $Cd^{2+}$  других катионов группы сероводорода (кроме  $Hg^{2+}$ ) не мешает открытию  $Cd^{2+}$ . Если

удалить  $Hg^{2+}$  цинковой пылью, гидразином или гидроксиламином, то катион оказывается реактивом специфичным для  $Cd^{2+}$  в пределах 2-й аналитической группы катионов.

Особенно ценным здесь является отсутствие помех со стороны меди, чего нельзя сказать о многих, до сих пор употребляемых реактивах на  $Cd^{2+}$ . Кадмий легко открывается в присутствии 400-кратного избытка меди по описанной выше методике, без каких-либо добавочных манипуляций. Рекомендуемая Ф. Двиером добавка в этом случае сегнетовой соли и не нужна и бесполезна. Аммонийные соли должны быть предварительно удалены.

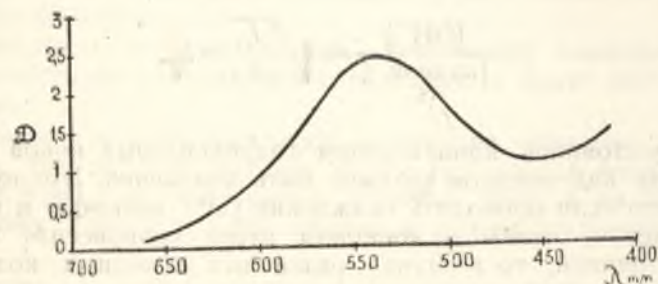
Что же касается химизма данной реакции, то Двиер предполагает здесь наличие адсорбционного соединения между  $Cd(OH)_2$  и катионом, не обосновывая своего мнения какими-либо специально поставленными экспериментами. Правда, основания для такого предположения есть: например, отсутствие реакции между катионом и насыщенным раствором  $Cd(OH)_2$ ; невозможность выполнения реакции в присутствии веществ, препятствующих осаждению  $Cd(OH)_2$  — солей  $NH_4^+$ ,  $KCN$  и др.

Однако, все отмеченные явления могли бы иметь место и в случае химического соединения между  $Cd^{2+}$  и катионом, при достаточно большем значении произведения растворимости последнего. Поэтому нам представлялось необходимым исследовать детальнее вопрос о природе связи между  $Cd^{2+}$  и катионом.

Так как здесь, повидимому, имеет место альтернатива—либо химическое, либо адсорбционное соединение, то ответ на поставленный вопрос может быть дан, если выяснить, подчиняется ли соединение  $Cd^{2+}$  с катионом законам ионных равновесий. Если подчиняется, мы имеем дело с химическим соединением, если нет—с адсорбционным.

Предварительно было установлено, что если красный осадок соединения  $Cd^{2+}$  с катионом, тщательно отмытый от избытка катиона, растворить в  $HCl$ , а затем переосадить спиртовой щелочью, то новый осадок окрашен менее ярко, а в растворе остается значительное количество катиона. Повторив эту операцию несколько раз, можно получить чисто белый осадок  $Cd(OH)_2$ , т. е. извлечь из него полностью катион.

Имея в виду эту возможность, мы решили определять концентрацию катиона спектрофотометрическим путем. Сняв кривую оптической плотности \* спиртово-щелочного раствора катиона, мы установили наличие четкого максимума в видимой области при  $\lambda = 540$  мμ (см. рисунок).



\* Работа велась на спектродензографе Гольберга.



Коэффициент молярного погашения ( $\epsilon_{540}$ ), определенный при  $\lambda = 540$  мк для концентраций кадмиона от  $8 \cdot 10^{-6}$  м/л до  $1,6 \cdot 10^{-5}$  м/л, оказался весьма постоянным  $6.400.000 \pm 150.000$ , а прямая, связывающая оптическую плотность ( $D$ ) с концентрацией ( $C$ ), проходила через начало координат. Таким образом величина  $\epsilon_{540}$  вполне пригодна для количественных определений концентрации кадмиона по формуле

$$D = \epsilon_{540} \cdot l \cdot C$$

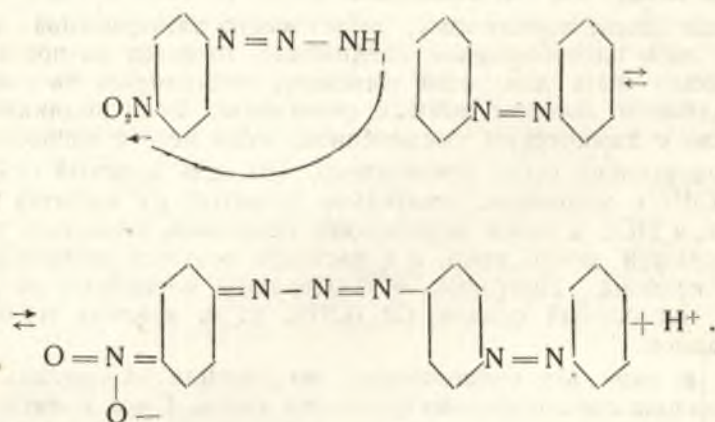
( $l$  — длина кюветы, равная в наших опытах 2,1 см.).

В дальнейшем мы рассуждали так: если  $Cd^{2+}$  с кадмионом дает химическое соединение, находящееся в осадке вместе с  $Cd(OH)_2$ , то присутствующие в растворе количества  $Cd^{2+}$ ,  $OH^-$  и кадмиона должны быть связаны такими соотношениями:

$$[Cd^{2+}][OH^-]^2 = L_1$$

$$[Cd^{2+}][\text{кадион}^-]^2 = L_2$$

Под символом „кадион<sup>-</sup>“ понимают анион, отвечающий ациформе красителя, существующий в спиртово-щелочном растворе и имеющий фиолетовый цвет:



Разделив эти выражения друг на друга, получим:

$$\frac{[OH^-]}{[\text{кадион}^-]} = \sqrt{\frac{L_1}{L_2}} = K,$$

т. е. при постоянной концентрации гидроксильных ионов концентрация кадмиона над осадком должна быть неизменна. Это нужно понимать так, что если проводить осаждение  $Cd^{2+}$  щелочью и кадмионом с таким расчетом, чтобы в конечном итоге равновесная  $OH^-$  была всегда постоянной, то в случае различных исходных количеств кадмиона переменным будет его содержание в осадке, но не в растворе.

Опыт показал, что этого не случилось: количества кадмиона и в осадке и под осадком переменны, как видно из таблицы 1.

Таблица 1

№№ п. п.	Начальная концентрация м/л		Найдено кадмиона м/л	
	$Cd^{2+}$	кадмиона	в осадке	над осадком
1	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$5,78 \cdot 10^{-6}$	$4,56 \cdot 10^{-8}$	$5,60 \cdot 10^{-6}$
2	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$5,78 \cdot 10^{-6}$	$5,01 \cdot 10^{-8}$	$5,12 \cdot 10^{-6}$
3	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$5,78 \cdot 10^{-6}$	$4,60 \cdot 10^{-8}$	$5,34 \cdot 10^{-6}$
4	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$5,78 \cdot 10^{-7}$	$6,64 \cdot 10^{-9}$	$5,51 \cdot 10^{-7}$
5	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$5,78 \cdot 10^{-7}$	$7,80 \cdot 10^{-9}$	$5,58 \cdot 10^{-7}$
6	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$5,78 \cdot 10^{-7}$	$6,42 \cdot 10^{-9}$	$5,32 \cdot 10^{-7}$

Равновесная  $[OH^-] = 0,1$  м/л

Таким образом, законы ионных равновесий здесь не соблюдаются. Кроме того, мы поставили еще и такой опыт. Постепенно разбавляя раствор кадмиона и оставляя при этом концентрации  $Cd^{2+}$  и  $OH^-$  неизменными, мы нашли такую предельную концентрацию кадмиона, при которой осаждается вполне бесцветный  $Cd(OH)_2$ , не содержащий в себе кадмиона. Она оказалась равной  $5 \cdot 10^{-9}$  м/л (концентрация  $1 \cdot 10^{-8}$  м/л давала еще заметное розовое окрашивание осадка).

При этой концентрации кадмиона было проведено осаждение, причем конечная концентрация  $OH^-$  была снижена сначала в 10 раз, а затем в 20 раз, но при этом осадок попрежнему осаждался бесцветным. Если бы мы имели дело с химическими соединениями  $Cd$  — кадмион, то оно в этих условиях должно было бы появиться в осадке из-за увеличения  $[Cd^{2+}]$  в растворе.

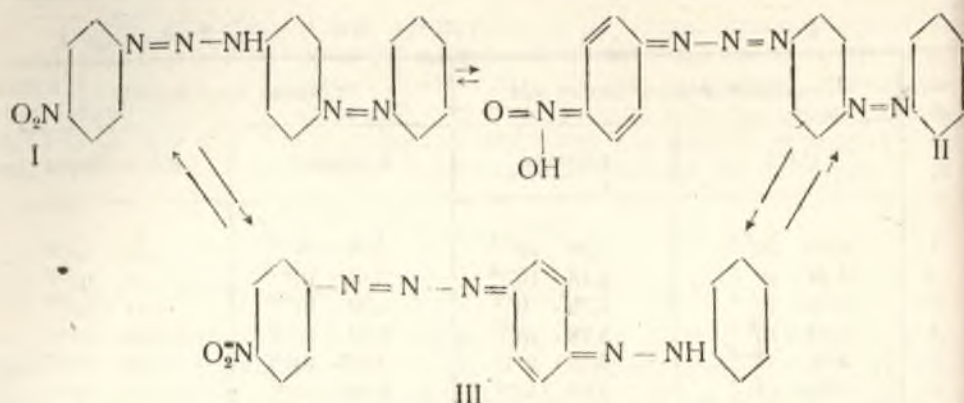
Наконец, мы взбалтывали в течение суток осадок  $Cd(OH)_2$ , полученный отдельно, с раствором кадмиона, и осадок приобрел лишь слабозеленоватую окраску. При наличии химического соединения между кадмием и кадмионом осадок в результате обменной реакции должен был бы окраситься в тот же цвет, какой возникал каждый раз при осаждении  $Cd^{2+}$  одновременно щелочью и кадмионом, т. е. ярко-красный.

Измерения показали, что одно и то же количество  $Cd^{2+}$  при осаждении щелочью и последующем взбалтывании с раствором кадмиона концентрации  $5,78 \cdot 10^{-6}$  м/л поглотило количество кадмиона, отвечающее концентрации  $9,6 \cdot 10^{-10}$  м/л, тогда как при совместном осаждении кадмионом и щелочью поглощение было равно  $5,0 \cdot 10^{-8}$  м/л, т. е. в 50 раз больше.

Таким образом следует признать, что между кадмием и кадмионами не существует химического соединения, а имеет место адсорбционная связь.

В заключение — несколько слов о составе реактива. Как уже упоминалось, сам по себе реактив имеет фиолетовый цвет: адсорбируясь на  $Cd(OH)_2$ , он приобретает красный цвет, а на  $Mg(OH)_2$  — синий. Поэтому наряду с  $Cd^{2+}$  кадмионом можно открывать также и  $Mg^{2+}$  [3].

Основываясь на этих фактах, А. Я. Загоруйко предположил, что фиолетовый цвет является смешанным, а сам кадмион состоит из трех таутомеров: желтого (I), красного (II) и синего (III).



Однако, достаточно взглянуть на кривую оптической плотности спиртово-щелочного раствора катиона (см. рисунок), чтобы установить ошибочность этого взгляда. Отчетливый максимум при  $\lambda = 540 \text{ m}\mu$  отвечает фиолетовой окраске индивидуального вещества, а не смеси двух веществ. Второй максимум, отвечающий второму желтому таутомеру, лежит, повидимому, в ультрафиолете: об этом можно заключить по начинающемуся подъему правой части кривой. Таким образом, кривая поглощения позволяет заключить о наличии димеров красителя.

Качественно обнаружить наличие в катионе двух различных веществ можно простым хроматографическим приемом: достаточно нанести на бумагу каплю его спиртово-щелочного раствора, как тотчас же происходит разделение; фиолетовая ациформа, вероятно, имеющая ионную структуру, адсорбируется бумагой сильнее и образует внутреннюю зону, а желтая распространяется дальше и окружает фиолетовую ясно видимым кольцом.

Что же касается различных окрасок, которые возникают при адсорбции красителя на различных адсорбентах, то объяснение этого факта надо искать не в наличии соответствующих полимеров и не в таутомерных превращениях, происходящих на поверхности адсорбента, как полагал Двиер, а в различной силе воздействия, оказываемого разными адсорбентами на диполь красителя



в связи с чем и меняется длина волны поглощаемого света.

### Выводы

1. Изучены некоторые константы и аналитические свойства *p*-нитробензодиазоаминоазобензола (катиона), а также описан его синтез.

2. Показана возможность открытия кадмия с помощью катиона в присутствии многих катионов группы сероводорода (и в частности в присутствии меди) без предварительного отделения.

3. Показано, что между  $\text{Cd}^{2+}$  и катионом не возникает химического соединения.

4. Установлено наличие двух таутомеров в спиртово-щелочном растворе катиона.

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. P. Dwyer—Austral. Chem. Inst. Journ—3,—184 (1936); 4,—26 (1937); 5,—32, 37 и 338, (1938) см. также Journ. Soc. Chem. Ind.—57,—351 и 357 (1938).
2. Л. М. Кульберг—Синтезы химических реактивов. Госхимиздат, 1947.
3. F. P. Dwyer—Austral. Chem. Inst. Journ—5, 149 и 197 (1938).

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

## Сообщение II. Определение состава окрашенных соединений

*Н. П. Комарь*

Для полной характеристики окрашенного комплексного соединения, применяемого в колориметрическом или спектрофотометрическом анализе, необходимо знать:

1. Состав комплекса,
2. Уравнение образования,
3. Константу соответствующего равновесия,
4. Коэффициент молярного погашения при различных длинах волн,
5. Температурный коэффициент константы равновесия,
6. Значение рН и точные сведения о начальных концентрациях компонент, которые должны сохранять постоянную величину.

Очень немногие из окрашенных комплексных соединений, применяющихся в колориметрическом анализе, были изолированы и проанализированы. Химизм многих колориметрических реакций до сих пор остается неясным, а реакций полностью изученных, для которых можно было бы найти все перечисленные выше данные, вообще не существует.

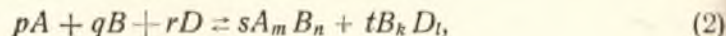
Широкие и планомерные исследования в этой области впервые начал А. К. Бабко [1]. Он использовал метод Жоба [2] и установил состав ряда комплексов, имеющих большое значение для колориметрического анализа. При этом в ряде случаев Бабко изучал сложные процессы комплексообразования, сопровождающиеся изменением концентрации водородных ионов, тогда как Жоб ограничился реакциями присоединения общего типа:



Метод определения состава комплекса, предложенный Жобом, является одной из ветвей физико-химического анализа. В случае образования окрашенного соединения из бесцветных компонент изучают изменения оптической плотности смеси по мере изменения начальных концентраций, входящих в состав комплекса веществ. Жоб показал для реакций типа (1), что состав комплекса точно выражается отношением объемов растворов исходных веществ, при котором наблюдается максимум оптической плотности, только в том случае, если исходная смесь реагирующих веществ получается путем смешения их эквимолекулярных растворов. Однако, далеко не всегда можно изолированно провести процесс образования комплексного соединения, выражаемый уравнением (1). Очень часто такой процесс сопровождается параллельно протекающими реакциями, при-

чем возможны и такие случаи, когда реактив, используемый для получения окрашенного соединения, расходуется одновременно на образование побочного продукта реакции. Разберем этот более общий случай.

Допустим, что окрашенный комплекс  $A_m B_n$  образуется в результате сложной реакции:



причем, согласно закону сохранения материи:

$$p = ms, \quad q = ns + kt \quad \text{и} \quad r = lt. \quad (3)$$

Допустим, что концентрация исходного раствора вещества  $A$  равна  $L$ , вещества  $B$   $uL$  и вещества  $D$   $M$  молей на литр, причем, каждая из исследуемых смесей содержит  $(1-x)$  литров раствора  $A$ ,  $x$  литров раствора  $B$  и 1 литр раствора  $D$ . Тогда начальные концентрации веществ

$$A, B \text{ и } D \text{ выразятся так: } C_A = \frac{1}{2}L(1-x), \quad C_B = \frac{1}{2}uLx \quad \text{и} \quad C_D = \frac{1}{2}M$$

молей на литр. Если по достижении равновесия образовалось  $sz$  молей вещества  $A_m B_n$  на литр, то, как видно из уравнения (2), равновесная концентрация  $B_k D_l$  должна быть равна  $tz$  м/л. Пусть, наконец,  $[A] = C_1$ ,  $[B] = C_2$  и  $[D] = C_3$ , тогда, используя уравнение (2) и применяя к нему закон действия масс, получаем систему уравнений:

$$C_1^p \cdot C_2^q \cdot C_3^r = K_0 s^s t^t z^{s+t},$$

$$C_A = \frac{1}{2}L(1-x) = C_1 + msz,$$

$$C_B = \frac{1}{2}uLx = C_2 + (ns + kt)z,$$

$$C_D = \frac{1}{2}M = C_3 + ltz.$$

Если  $C_3 \gg ltz$ , то  $C_3 = \frac{1}{2}M = \text{const}$ , как это бывает при исполь-

зовании большого избытка окислителя или восстановителя, а также при  $\text{pH} = \text{const}$  или  $[\text{O}_2] = \text{const}$ , если окисление происходит за счет кислорода воздуха, находящегося в контакте со смесью реагирующих веществ. Теперь наша система значительно упрощается:

$$C_1^p \cdot C_2^q = Kz^{s+t} \left[ K = K_0 s^s t^t \left( \frac{2}{M} \right)^r \right], \quad (4)$$

$$\frac{1}{2}(1-x)L = C_1 + msz, \quad (5)$$

$$\frac{1}{2}uLx = C_2 + (ns + kt)z. \quad (6)$$

Мы хотим установить число литров раствора реактива  $x$ , которое должно содержаться в 2 л смеси, чтобы обеспечить максимальную

концентрацию окрашенного комплекса  $z$ , а значит и наибольшую оптическую плотность раствора. Дифференцируя (4), (5) и (6) по  $x$ , приравнявая  $z'_x = 0$ , находим после обычных упрощений:

$$pC_2 C_1' + qC_1 C_2' = 0; \quad C_1' = -\frac{1}{2}L \quad \text{и} \quad C_2' = \frac{1}{2}uL,$$

откуда

$$pC_2 = quC_1; \quad (7)$$

Подставляя значение  $C_2$  из (7) в (6), умножая (5) на  $\frac{qu}{p}$  и вычитая полученные уравнения друг из друга, получаем после обычных пределок:

$$z = \frac{uL [px - q(1-x)]}{2[(ns + kt)p - msqu]} = \frac{uL [px - q(1-x)]}{2pq(1-u)}, \quad (8)$$

где упрощения произведены на основании равенств (3). Подставляя теперь значение  $z$  в (5), находим  $C_1$ , а затем, используя (7), находим  $C_2$ . Тогда после упрощений с помощью равенств (3)

$$C_1 = \frac{L [q(1-x) - pux]}{2q(1-u)}; \quad C_2 = \frac{uL [q(1-x) - pux]}{2p(1-u)}. \quad (9)$$

Подставляя значения  $z$ ,  $C_1$  и  $C_2$  в (4), получаем:

$$\left[ \frac{L}{2(1-u)} \right]^{(p+q)-(s+t)} \left( \frac{u}{q} \right)^{q-(s+t)} [q(1-x) - pux]^{p+q} = Kq^{p-(s+t)} [px - q(1-x)]^{s+t}. \quad (10)$$

Если решить это уравнение относительно  $x$ , то в общем случае  $x$  окажется функцией от исходных концентраций  $A$  и  $B$ . Иначе говоря, число литров раствора вещества  $B$ , т. е.  $x$ , при котором в 2 л раствора образуется максимальная концентрация окрашенного комплекса, в общем случае зависит от величин  $L$  и  $uL$ .

Значение  $x$  не будет зависеть от  $L$  и будет в то же время удовлетворять уравнению (10) только в том случае, если одновременно:

$$q(1-x) - pux = 0 \quad \text{и} \quad px - q(1-x) = 0. \quad (11)$$

Из этих уравнений видно, что

$$u = 1; \quad x = \frac{q}{p+q}; \quad 1-x = \frac{p}{p+q}.$$

Таким образом, как и в частном случае, детально разобранным Жобом, исходные растворы  $A$  и  $B$  должны быть эквимолекулярны. В этом случае максимальная концентрация комплекса  $A_m B_n$  возникает при отношении

$$\frac{1-x}{x} = \frac{p}{q}. \quad (12)$$

Теперь очевидно, что метод Жоба в общем случае дает не состав комплекса, а отношение коэффициентов, стоящих в уравнении реакции при формулах веществ, из которых образуется комплекс. Это отношение будет характеризовать самый состав комплекса только в том

случае, если процесс его образования не сопровождается реакциями, связанными с дополнительным расходом компонент комплекса  $A$  и  $B$ .

Если окрашены оба продукта реакции (2)  $A_m B_n$  и  $B_k D_l$ , причем  $[A_m B_n] = sz$  и  $[B_k D_l] = tz$ , то оптическая плотность такого раствора для длины слоя 1 см равна по закону Бера:

$$D = (s\varepsilon_1 + t\varepsilon_2)z, \quad (13)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ —коэффициенты молярного погашения. Очевидно, что  $D$  достигает максимума одновременно с  $z$ , так как  $s\varepsilon_1 + t\varepsilon_2$  при постоянной длине волны является постоянной величиной.

Положение максимума оптической плотности, т. е. значение отношения  $(1-x):x = p:q$  и Жоб и Бабко определяют графически. При этом далеко не всегда искомое значение определяется с достаточной точностью и найденное значение в ряде случаев окончательно устанавливается, исходя из предположения, что координационные числа должны быть целыми. В свое время Степанов [3] показал, что максимум на кривой „свойство—состав“ становится все менее и менее резким по мере уменьшения константы образования данного соединения. Это обстоятельство может повести к серьезным ошибкам даже при определении состава соединений, образующихся по уравнению (1), причем особенно большие ошибки возникают в случае соединений, включающих атомы с высокими координационными числами, так как именно в этом случае на одну единицу координационной связи приходится наименьшее изменение процентного состава соединения. В самом деле, если комплексное соединение образуется из компонент  $A$  и  $B$ , то составу 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 и 1:6 отвечает 50,0, 66,6, 75,0, 80,0, 83,3 и 85,5% компоненты  $B$ .

Все эти обстоятельства вызывают повышенные требования к чистоте применяемых реактивов и точности измерений.

Необходимо, в частности, анализировать каждое исходное вещество, используя несколько независимых методов. Окончательный состав каждого реактива устанавливается при этом путем последующей статистической обработки всех полученных результатов [4,5]. Все измерения и разбавления должны проводиться при этом с таким расчетом, чтобы снизить до возможного минимума неизбежные на этом подготовительном этапе ошибки. Особенное внимание следует обратить на измерение оптической плотности различных исследуемых смесей, так как именно величины оптической плотности вносят во все последующие расчеты наибольшую относительную ошибку.

При этом рекомендуется подбирать состав исследуемых смесей таким образом, чтобы оптическая плотность их превышала 1,00; исследовать не менее пяти смесей одного и того же состава и для каждой из них делать не менее семи отсчетов оптической плотности. Только при таком подходе можно обеспечить за счет усреднения получение достаточно точной зависимости между оптической плотностью смесей и начальными концентрациями комплексообразующих веществ.

Все эти меры предосторожности становятся теперь совершенно неизбежными, так как метод Жоба в общем случае дает лишь отношение между коэффициентами, стоящими перед формулами реагирующих веществ в уравнении реакции. Это отношение в ряде случаев может оказаться дробным числом и сравнительно небольшие ошибки при его определении могут совершенно извратить представление о ходе процесса. Графический метод определения положения максимума становится в таких случаях совершенно ненадежным и его следует

заменить методом аналитическим. Можно рекомендовать следующий порядок работы:

1. Состав реактивов должен быть проверен несколькими независимыми методами. Результаты всех анализов подвергаются последующему статистическому контролю, обеспечивающему точность получаемых значений.

2. Используя эквимолекулярные растворы исходных веществ, полученные из тщательно проанализированных препаратов, готовят ряд смесей с таким расчетом, чтобы ошибка при их приготовлении за счет взвешиваний и измерений с помощью мерной посуды не превышала 0,2%, а оптическая плотность была не ниже 1,0. Каждый опыт повторяют не менее пяти раз, повторяя отсчеты оптической плотности для одной и той же смеси не менее семи раз. Для окончательных подсчетов используют усредненные значения оптической плотности.

3. Вычисляют уравнения обеих ветвей графика, отбрасывая точку, отвечающую кажущемуся максимуму оптической плотности, и находят искомое соотношение, решая совместно уравнения ветвей.

4. Ставят, с соблюдением всех предосторожностей, поверочную серию опытов по определению оптической плотности в окрестности вычисленной точки пересечения, чтобы убедиться в истинном ее местонахождении и воспроизводимости полученного соотношения коэффициентов уравнения.

5. Состав окрашенного соединения считают установленным:

а) если найденное соотношение почти точно удовлетворяет целочисленным коэффициентам, которые могут быть приписаны отдельным компонентам равновесия, дающего окрашенный комплекс;

б) если это соотношение подтверждается свойствами ожидаемого вещества;

в) если последующие результаты определения константы равновесия подтвердят предполагаемый ход процесса образования окрашенного продукта реакции.

## Выводы

1. Показано, что в общем случае способ Жоба позволяет определить не состав изучаемого комплекса, а лишь соотношение между коэффициентами, стоящими в уравнении образования комплекса перед формулами веществ, входящих в состав комплекса.

2. Указан общий метод исследования системы, содержащей окрашенное вещество, позволяющий выяснить состав этого последнего и написать уравнение соответствующего процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

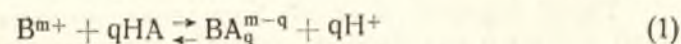
1. А. К. Бабко—Список работ приведен в сообщении I. ЖАХ, 5, 139 (1950).
2. P. Job—Annal chim., 9, 113 (1928).
3. Н. И. Степанов—Труды юбилейного Менделеевского съезда, 1, 579 (1936).
4. А. В. Грошев и В. И. Поносков—Заводск. лабор., 14, 669 (1948).
5. C. W. Churchman—Anal. Chemistry, 18, 267 (1947).

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

#### Сообщение III. Определение коэффициентов молярного погашения и констант равновесия окрашенных соединений

*Н. П. Комарь*

В сообщении I [1] разобран метод одновременного определения константы равновесия реакции образования комплекса и его коэффициента молярного погашения, если окрашенный комплекс образуется по реакции:



и все измерения оптической плотности проведены на участке спектра, в пределах которого реактив HA не имеет полосы поглощения.

Настоящая работа посвящается отдельному определению этих констант для всех возможных процессов, приводящих к образованию окрашенных комплексных соединений.

Прежде всего дадим более простой и общий вывод формулы (10) прошлого сообщения. При этом условимся обозначать буквой  $C$  с индексами внизу начальные концентрации, а формулами в квадратных скобках — равновесные концентрации.

Если  $C_{B^{m+}} = C$ ,  $C_{HA} = qC$  и по реакции (1) образовалось  $x$  молей комплекса  $BA_q^{m-q}$ , то  $[B^{m+}] = C - x$ ,  $[HA] = qC - qx = q(C - x)$ ,  $[BA_q^{m-q}] = x$ . Равновесную концентрацию  $H^+$  ионов всегда можно задать, используя буферные смеси различного состава. Допустим, что  $[H^+] = h$ . Тогда по закону действия масс для опыта номер  $i$

$$\frac{x_i h^q}{(C_i - x_i)[q(C_i - x_i)]^q} = K, \quad (2)$$

откуда

$$x_i = \frac{q^q K}{h^q} (C_i - x_i)^{q+1}. \quad (3)$$

В то же время по закону Бера, который мы относим к равновесной концентрации окрашенного комплекса, а не к начальной концентрации комплексообразующего иона,

$$x_i = \frac{D_i}{\epsilon l} \quad (4)$$

где  $D_i$  — оптическая плотность раствора при данной длине волны в опыте номер  $i$ ,

$\epsilon$  — коэффициент молярного погашения окрашенного комплекса при той же длине волны и

$l$  — длина поглощающего слоя в сантиметрах.  
Подставляя значение  $x_i$  из (4) в (3), получаем:

$$\frac{D_i}{\varepsilon l} = \frac{q^q K}{h^q} \left( \frac{C_i \varepsilon l - D_i}{\varepsilon l} \right)^{q+1} \quad (5)$$

Для любого другого опыта, скажем опыта за номером  $k$ , получится совершенно аналогичное уравнение:

$$\frac{D_k}{\varepsilon l} = \frac{q^q K}{h^q} \left( \frac{C_k \varepsilon l - D_k}{\varepsilon l} \right)^{q+1} \quad (6)$$

Если оба измерения оптической плотности сделаны при одной и той же длине волны, при одной и той же длине слоя  $l$ , одном и том же рН и одной и той же температуре, то величины  $\varepsilon$ ,  $l$ ,  $K$  и  $h$ , входящие в уравнения (5) и (6), равны. Тогда после деления уравнения (5) на (6) и простых преобразований находим, что

$$\varepsilon = \frac{1}{l} \frac{D_i - BD_k}{C_i - BC_k} \quad (7)$$

где

$$B = \left( \frac{D_i}{D_k} \right)^{\frac{1}{q+1}} \quad (8)$$

Таким образом, если оба измерения оптической плотности проведены в строго одинаковых условиях, то коэффициент молярного погашения  $\varepsilon$  выражается формулой, в которую входят лишь величины непосредственно определяемые: начальные концентрации определяемого иона  $C_i$  и  $C_k$ , найденные оптические плотности  $D_i$  и  $D_k$  и длина слоя раствора  $l$ .

При вычислении коэффициента молярного погашения по формуле (7) мы можем столкнуться с „потерей точности при вычитании“, так как в знаменателе выражения (7) стоит разность двух величин, по мере стремления которой к нулю будет снижаться точность значений коэффициента погашения. При постановке опытов значения начальных концентраций  $C_i$  и  $C_k$  можно изменять в довольно широких пределах, подбирая их с таким расчетом, чтобы по возможности понизить ошибки при вычислениях. Произведя деление в правой части уравнения (7), получаем:

$$\varepsilon = \frac{1}{l} \left[ \frac{D_i}{C_i} + B \frac{D_i C_k - D_k C_i}{C_i (C_i - BC_k)} \right] \quad (9)$$

Начальные концентрации  $C_i$  и  $C_k$  можно всегда выбрать так, что  $C_i = nC_k$ , где  $n$  — какое-то число, большее единицы. Тогда уравнение (9) можно переписать в виде:

$$\varepsilon = \frac{1}{l} \left[ \frac{D_i}{C_i} + B \frac{D_i - nD_k}{C_i (n - B)} \right] \quad (10)$$

Таким образом, коэффициент молярного погашения может быть представлен в виде суммы двух слагаемых. Последнее из них представляет собой поправку, появляющуюся в связи с частичной диссоциацией окрашенного комплексного иона. В случае диссоциации поправка эта всегда положительна. Она становится равной нулю, если  $D_i = nD_k$ , т. е. в случае систем, для которых выполняется соотношение:

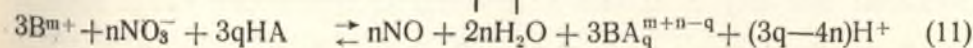
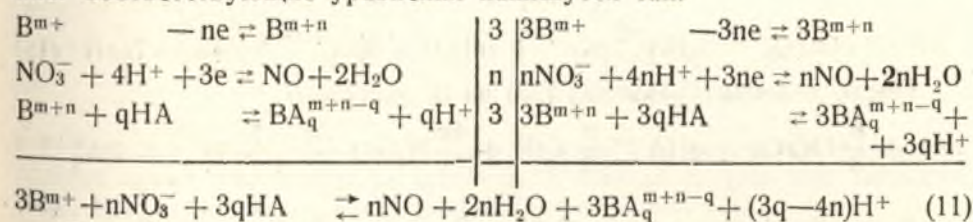
$$\frac{D_i}{D_k} = \frac{C_i}{C_k}$$

В таких системах, очевидно, образующийся окрашенный комплекс практически не диссоциирует. Именно о таких системах говорят, что они подчиняются закону Бера. Если  $C_i = nC_k$ , т. е. начальная концентрация в опыте  $i$  больше чем в опыте  $k$ , то по закону действия масс равновесная концентрация окрашенного комплекса в опыте номер  $i$  должна быть больше, чем в опыте номер  $k$ , и, следовательно, в этом случае  $D_i > nD_k$ .

Если положить теперь, что  $D_i = \alpha nD_k$ , где  $\alpha > 1$ , но не намного, то  $n - B = n - \sqrt[q+1]{\alpha n}$ . Очевидно, что  $n - B$  может быть равно нулю лишь в исключительных случаях, и экспериментатор всегда может так подобрать начальные концентрации  $C_i$  и  $C_k$ , что разность  $n - B$ , где  $n = \frac{C_i}{C_k}$ , будет сохранять достаточно большое значение.

В очень многих случаях процесс образования окрашенного комплекса связан с предварительным окислением (восстановлением) координирующего иона, причем используются самые разнообразные окислители (восстановители) — от кислорода воздуха, в контакте с которым находятся растворы, до окислителей типа перекиси свинца. Написать одно общее для всех этих случаев уравнение, приспособленное для вычисления коэффициента молярного погашения, конечно, нельзя. В связи с этим ниже разбирается несколько типов реакций и приводятся методы соответствующих вычислений.

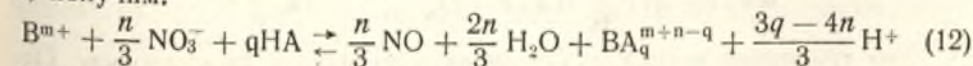
Положим, например, что комплексный окрашенный ион  $BA_q^{m+n-q}$  образуется таким образом, что сначала  $V^{m+}$  ион окисляется в  $V^{m+n}$  азотной кислотой, а уже после этого происходит комплексообразование. Соответствующие уравнения напишутся так:



Если по условиям работы концентрация образующейся окиси азота должна превышать  $2 \cdot 10^{-3}$  м/л, т. е. растворимость этого газа при комнатной температуре, то можно считать, что

$$[NO] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м/л} = \text{const},$$

так как весь излишек окиси азота будет улетучиваться. Если, далее, при всех измерениях брать одну и ту же начальную концентрацию  $NO_3^-$  иона, скажем,  $3N$  моля на литр, и поддерживать рН раствора постоянным, используя подходящие буферные смеси, то, разделив уравнение (11) на 3, получим:



Если обозначить теперь

$$[V^{m+}] = C - x, [NO_3^-] = N - \frac{n}{3} x, [HA] = q(C - x), [BA_q^{m+n-q}] = x, [H^+] = h,$$

то по закону действия масс:

$$x_i = \frac{q^q K}{(2 \cdot 10^{-3})^{\frac{n}{3}} h^{\frac{3q-4n}{3}}} \left( N - \frac{n}{3} x_i \right)^{\frac{n}{3}} (C_i - x_i)^{q+1} \quad (13)$$

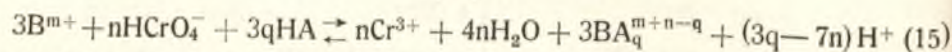
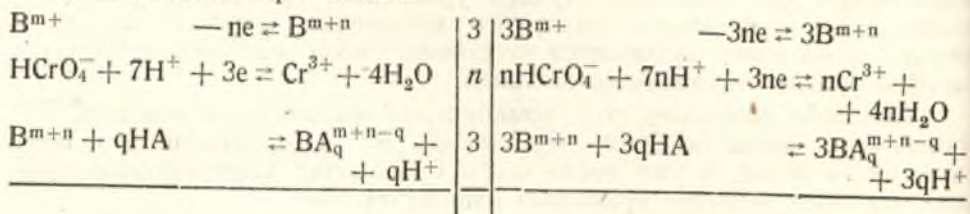
Используя далее закон Бера так, как это указано выше, находим, что

$$\frac{D_i}{D_k} = \left( \frac{3N\varepsilon l - nD_i}{3N\varepsilon l - nD_k} \right)^{\frac{n}{3}} \left( \frac{C_i\varepsilon l - D_i}{C_k\varepsilon l - D_k} \right)^{q+1} \quad (14)$$

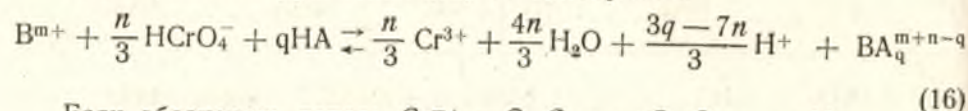
Решение этого уравнения относительно  $\varepsilon$  всегда осуществимо с помощью постепенного приближения. Если, как это очень часто бывает, окислитель взят в избытке, т. е.  $N \gg \frac{n}{3} x_i$ , то решение уравнения (14) сводится к только что разобранным более простому случаю. Следует лишь обязательно, найдя значение  $\varepsilon$  упрощенным способом, убедиться с помощью подстановки, что оно с достаточным приближением является корнем уравнения (14).

Проще всего выглядят уравнения этого типа для реакций, в которых роль окислителя играет кислород воздуха, так как во всех этих случаях концентрация кислорода может считаться постоянной величиной, равной растворимости кислорода воздуха.

Рассмотрим теперь более сложный случай, когда, например, окислителем является хромат-ион:



После деления уравнения (15) на 3, получаем:



Если обозначить теперь  $C_{V^{m+}} = C$ ,  $C_{HA} = qC$ ,  $C_{HCrO_4^-} = N$

и  $[VA_q^{m+n-q}] = x$ , то  $[V^{m+}] = C - x$ ,  $[HA] = q(C - x)$ ,

$[HCrO_4^-] = N - \frac{n}{3} x$  и  $[Cr^{3+}] = \frac{n}{3} x$ . Используя теперь закон действия масс, закон Бера и вышеназванные приемы, получаем уравнение с одним неизвестным  $\varepsilon$ :

$$\left( \frac{3N\varepsilon l - nD_i}{3N\varepsilon l - nD_k} \right)^{\frac{n}{3}} \left( \frac{C_i\varepsilon l - D_i}{C_k\varepsilon l - D_k} \right)^{q+1} = \left( \frac{D_i}{D_k} \right)^{\frac{3+n}{3}} \quad (17)$$

Это уравнение всегда можно решить по методу подстановки. Для упрощения выкладок выгодно произвести деление в обоих множителях левой части. Полученное уравнение

$$\left[ 1 - \frac{n(D_i - D_k)}{3N\varepsilon l - nD_k} \right]^{\frac{n}{3}} \left[ \frac{C_i}{C_k} + \frac{C_i D_k - C_k D_i}{C_k^2 \varepsilon l - C_k D_k} \right]^{q+1} = \left( \frac{D_i}{D_k} \right)^{\frac{3+n}{3}} \quad (18)$$

гораздо удобнее предыдущего для вычислений, так как в процессе подстановки приходится изменять только выражения  $3N\varepsilon l$  и  $C_k^2 \varepsilon l$ .

При решении уравнения по способу подстановки очень важно сразу же получить достаточно приближенное значение. Рассмотрим прежде всего вычитаемое в первом множителе уравнения (18). Числитель его включает две величины:  $n$  и  $D_i - D_k$ ;  $n$  в большинстве случаев равно 1 и вряд ли часто будет больше 2. Оптическая плотность растворов, с которыми обычно приходится работать, порядка 3 единиц. Значит, в подавляющем большинстве случаев  $|D_i - D_k| < 3$ , а весь числитель

$$|n(D_i - D_k)| < 6.$$

Знаменатель представляет собой разность:

$$3N\varepsilon l - nD_k.$$

Здесь обычно  $N$  порядка 0,1,  $\varepsilon$  не меньше нескольких сотен единиц а  $l$  порядка нескольких сантиметров, тогда как согласно только что сделанной оценке

$$nD_k \leq 6.$$

Если учесть все это, то окажется, что

$$\frac{n(D_i - D_k)}{3N\varepsilon l - nD_k} \ll 1.$$

Теперь, разлагая в ряд первый бином, отбрасывая в нем все члены, кроме первых двух, и произведя понятные из результата перемножения, получаем:

$$\frac{C_i}{C_k} + \frac{C_i D_k - C_k D_i}{C_k^2 \varepsilon l - C_k D_k} = \frac{\left( \frac{D_i}{D_k} \right)^{\frac{3+n}{3(q+1)}}}{\left[ 1 - \frac{n^2(D_i - D_k)}{3(3N\varepsilon l - nD_k)} \right]^{\frac{1}{q+1}}} \quad (19)$$

Вычитаемое в знаменателе правой части по только что указанной оценке также много меньше единицы. Разлагая в ряд этот знаменатель, получаем квадратное уравнение относительно  $\varepsilon$ .

$$\frac{C_i}{C_k} + \frac{C_i D_k - C_k D_i}{C_k^2 \varepsilon l - C_k D_k} = \left( \frac{D_i}{D_k} \right)^{\frac{3+n}{3(q+1)}} \left[ 1 + \frac{n^2(D_i - D_k)}{3(q+1)(3N\varepsilon l - nD_k)} \right], \quad (20)$$

решение которого, после подстановки значений всех коэффициентов и опытных данных, дает первое приближенное значение  $\varepsilon$ .

Таким образом, практически в любом случае можно установить значения коэффициента молярного погашения образующегося окрашенного соединения. Если при этом не всегда возможно прямое решение уравнений, то решение по методу подстановки всегда обеспечивает получение искомого результата.

Приведенные примеры показывают, что во всех случаях, когда можно выбрать участок спектра, на котором поглощает только окрашенный комплекс, можно определить и коэффициент молярного погашения этого последнего. Для этого необходимо:

1. Предварительно установить состав комплекса и написать уравнение реакции его образования.

2. Произвести ряд измерений оптической плотности растворов, содержащих различные концентрации реактивов, необходимых для



получения окрашенного комплекса. При этом все измерения необходимо производить в строго стандартных условиях, т. е.:

- а) при постоянной температуре;
- б) при постоянном рН;
- в) при одной и той же длине слоя  $l$  и
- г) при одной и той же длине волны.

3. Составить уравнение для вычисления коэффициента молярного погашения, вычислить его для ряда опытов, определить среднее значение и сразу же найти его погрешность.

Вычисление константы равновесия не представляет особых затруднений, если реакция образования комплекса записана правильно и если установлено значение коэффициента молярного погашения хотя бы для одной длины волны. В этом случае, зная коэффициент молярного погашения комплекса, вычисляют его равновесную концентрацию  $x$ , а затем равновесные концентрации остальных компонент равновесия и используют их как обычно для вычисления константы равновесия. Например, в наиболее простом случае для процессов, изображаемых уравнением (1), константа равновесия при постоянном рН вычисляется по формуле

$$K = \frac{h^q x}{q^q (C - x)^{q+1}} \quad (2)$$

Здесь снова возникает проблема потери точности при вычитании из-за наличия в знаменателе разности  $C - x$ , которая может оказаться очень близкой к нулю как раз для особенно интересных с аналитической точки зрения прочных комплексных соединений. В подобных случаях, когда уравнение равновесия содержит концентрацию водородных или каких-либо других ионов и концентрацию эту мы можем произвольно менять в достаточно широких пределах, проще всего изменить эту регулируемую концентрацию таким образом, чтобы заметно понизить выход окрашенного комплекса. Тогда разность  $C - x$  станет достаточно большой и вычислительные ошибки будут сведены к минимуму.

Если комплекс образуется по уравнению



так что

$$K = \frac{x}{q^q (C - x)^{q+1}}, \quad (26)$$

то для регулировки величины  $C - x$  остается только путь разбавления. Но применение этого способа ограничено значением коэффициента молярного погашения комплекса, так как длину слоя раствора  $l$  можно увеличить не во всех моделях спектрофотометров и во всяком случае, эта длина слоя всегда ограничена некоторым пределом. К счастью, однако, точное определение констант диссоциации очень прочных комплексов для аналитических целей не нужно, так как комплексное соединение, распадающееся лишь на доли процента, можно считать совершенно не подвергающимся диссоциации, если речь идет о колориметрических определениях, связанных обычно с относительной ошибкой, превышающей 1%.<sup>0</sup>

Таким образом, если константа  $K$  мала, то  $x$  значительно меньше  $C$  и вычисление  $K$  сразу даст удовлетворительные результаты. Если же  $K$  настолько велика, что  $x$  практически становится равным  $C$ , то и соответствующая ошибка при вычислении константы не имеет су-

ществленного значения, так как в этом случае мы имеем дело с комплексом, подчиняющимся закону Бера.

В заключение необходимо отметить, что методы определения коэффициентов молярного погашения, данные в этой работе, рассчитаны на использование спектрофотометров с постоянной длиной слоя поглощающего раствора и любым фотометрическим приспособлением, позволяющим определять оптическую плотность раствора.

### Выводы

1. Разработаны общие способы определения коэффициентов молярного погашения окрашенных комплексных соединений, имеющих аналитическое значение, рассчитанные на использование приборов с постоянной длиной слоя поглощающего раствора.

2. Разработан общий метод вычисления констант равновесных реакций, ведущих к образованию окрашенных комплексных соединений.

3. Указаны общие методы, обеспечивающие достаточную точность соответствующих расчетов.

### ЛИТЕРАТУРА

Н. П. Комарь — ЖАХ 5. 139 (1950).

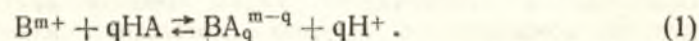
### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Сообщение IV. Определение коэффициентов молярного погашения в системах, содержащих одно новое окрашенное соединение и окрашенный реактив или два новых окрашенных соединения

*Н. П. Комарь*

Многие колориметрические методы анализа основаны на применении окрашенных реактивов. Как недавно отметил А. К. Бабко [1], особенно часто такие реактивы используются при определении катионов с электронной оболочкой типа инертного газа. В подобных случаях применение спектрофотометрических методов особенно желательно, так как определение сводится к изолированному измерению оптической плотности окрашенного комплекса в присутствии реактива, собственная полоса поглощения которого обычно расположена в той же части спектра.

Разберем простейший случай образования окрашенного соединения по реакции



Допустим, что начальные концентрации подобраны так, что  $C_{B^{m+}} = C$  и  $C_{HA} = qC$ . Если концентрация водородных ионов остается постоянной и равной  $h$ , а равновесная концентрация окрашенного соединения, т. е.  $[BA_q^{m-q}] = x$ , то  $[B^{m+}] = C - x$  и  $[HA] = q(C - x)$ . Тогда по закону действия масс:

$$\frac{h^q x}{(C - x)[q(C - x)]^q} = K \quad (2)$$

и для опыта номер  $i$

$$x_i = \left(\frac{q}{h}\right)^q \cdot K \cdot (C_i - x_i)^{q+1} \quad (3)$$

Если при данной длине волны „окрашены“, т. е. поглощают эту длину волны, и реактив  $HA$  и окрашенное соединение  $BA_q^{m-q}$ , если их коэффициенты молярного погашения  $\epsilon$  и  $\epsilon_x$  и если значение  $\epsilon$  заранее определено, а начальная концентрация реактива убывает только по уравнению (1), то оптическая плотность в опыте номер  $i$  определяется по формуле:

$$D_i = q(C_i - x_i)\epsilon l + \epsilon_x l x_i \quad (4)$$

Решая уравнение (4) относительно  $x_i$  находим:

$$x_i = \frac{D_i - q\epsilon l C_i}{l(\epsilon_x - q\epsilon)} \quad (5)$$

е  $l$  — длина слоя поглощающего раствора в сантиметрах.

Подставляя значение  $x_i$  из уравнения (5) в уравнение (3), получаем после обычных преобразований:

$$\frac{D_l - q\varepsilon_l C_l}{l(\varepsilon_x - q\varepsilon)} = \left(\frac{q}{h}\right)^q \cdot K \left[ \frac{C_l l \varepsilon_x - D_l}{l(\varepsilon_x - q\varepsilon)} \right]^{q+1} \quad (6)$$

Точно такой же вид имеют уравнения, выражающие зависимость между исходными концентрациями и измеренными оптическими плотностями и во всех остальных опытах, в частности, в опыте за номером  $k$ . Если опыты за номерами  $i$  и  $k$  проведены при одной температуре, при одном рН, одной и той же длине волны и в одной и той же кюветке, то величины  $K, h, \varepsilon, \varepsilon_x$  и  $l$  в них одинаковы. Тогда после деления уравнения (6) на такое же уравнение для опыта номер  $k$  и извлечения корня  $q+1$  степени получаем:

$$\frac{C_l l \varepsilon_x - D_l}{C_k l \varepsilon_x - D_k} = \left( \frac{D_l - q\varepsilon_l C_l}{D_k - q\varepsilon_l C_k} \right)^{\frac{1}{q+1}} = B.$$

Решая это уравнение относительно  $\varepsilon_x$  и полагая при этом  $C_l = nC_k$ , получаем:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{l} \left[ \frac{D_l}{C_l} + B \frac{D_l - nD_k}{C_l(n-B)} \right]. \quad (7)$$

Эта формула дает возможность определить коэффициент молярного погашения окрашенного соединения, образующегося в растворе при реакции между любым бесцветным ионом и окрашенным реактивом. Совершенно очевидно, что этот прием определения коэффициента молярного погашения пригоден и для других более сложных случаев, описанных в сообщении III. Таким образом, описанный метод определения коэффициентов молярного погашения является общим. Он рассчитан на использование спектрофотометров, позволяющих определять оптическую плотность поглощающей системы при постоянной длине слоя  $l$ . Некоторые типы спектрофотометров позволяют плавно изменять длину слоя поглощающего раствора. Производя измерения на таком приборе, можно использовать равноправность величин  $D$  и  $\varepsilon$  в формуле закона Бера и вместо оптической плотности данного раствора определять длину его слоя, при которой оптическая плотность достигает постоянной, заранее заданной величины.

Допустим что реакция образования окрашенного соединения протекает по уравнению (1). Применяя прежние обозначения и используя закон действия масс, мы снова получим выражение (3). Если коэффициент молярного погашения реактива НА был заранее определен и равен  $\varepsilon$ , а коэффициент молярного погашения окрашенного соединения  $BA_q^{m-q}$  неизвестен и равен  $\varepsilon_{x_i}$ , то оптическая плотность системы, скажем в опыте номер  $i$ , выразится формулой.

$$D = q(C_i - x_i)\varepsilon_l + \varepsilon_{x_i} l x_i, \quad (8)$$

где

$D$  — постоянная оптическая плотность и  
 $l$  — переменная длина поглощающего слоя.

Решая уравнение (8) относительно  $x_i$ , подставляя найденное значение  $x_i$  в уравнение (3) и проделывая все остальные операции, указанные выше, находим, что:

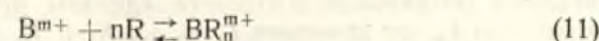
$$\frac{C_l l \varepsilon_x - D}{C_k l k \varepsilon_x - D} = \left( \frac{D - q\varepsilon_l C_l l}{D - q\varepsilon_l C_k l k} \right)^{\frac{1}{q+1}} \left( \frac{l_i}{l_k} \right)^{\frac{q}{q+1}} = Q. \quad (9)$$

Уравнение (9) содержит лишь одно неизвестное —  $\varepsilon_x$ . Решая его, находим:

$$\varepsilon_x = \frac{D - QD}{C_l l_i - Q C_k l k} = \frac{D}{C_l l_i} \cdot \frac{1 - Q}{1 - Q \frac{C_k l k}{C_l l_i}}. \quad (10)$$

Таким образом, это выражение для  $\varepsilon_x$  отличается от обычного выражения закона Бера только множителем, который превращается в единицу, когда  $C_k l k = C_l l_i$ , т. е. в случае подчинения системы закону Бера в том смысле, как это обычно понимают.

Задача резко усложняется, когда ион  $B^{m+}$  образует с реактивом R не одно, а два окрашенных соединения:



где  $s = n + q$ . В этом случае пока удалось найти удовлетворительное решение лишь при условии, что для каждого из этих двух окрашенных веществ можно найти такой участок спектра, где второе из веществ не поглощает.

Допустим, что начальная концентрация иона  $B^{m+}$  в опыте номер  $i$  равна  $C_i$ , а начальная концентрация реактива в том же опыте  $nC_i$ . При таких начальных концентрациях полное завершение обеих реакций, протекающих по уравнениям (11) и (12), конечно, невозможно. Если после достижения равновесия в опыте номер  $i$

$$[BR_n^{m+}] = x_i \text{ и } [BR_s^{m+}] = y_i,$$

то

$$[B^{m+}] = C_i - x_i - y_i \text{ и } [R] = nC_i - nx_i - (n+q)y_i.$$

Тогда по закону действия масс получаем для уравнения (11):

$$\frac{(C_i - x_i - y_i)[nC_i - nx_i - (n+q)y_i]^n}{x_i} = K_1 \quad (13)$$

и точно так же для уравнения (12):

$$\frac{x_i [nC_i - nx_i - (n+q)y_i]^q}{y_i} = K_2. \quad (14)$$

Возведя уравнение (13) в степень  $q$  и уравнение (14) в степень  $n$  и произведя почленно деление, находим:

$$(C_i - x_i - y_i)^q = \frac{K_1^q}{K_2^n} \cdot \frac{x_i^{n+q}}{y_i^n}. \quad (15)$$

Допустим теперь, что можно выбрать две длины волны  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  так, что  $\lambda_1$  будет поглощаться только соединением  $BR_n^{m+}$ , а  $\lambda_2$  только соединением  $BR_s^{m+}$ . Пусть далее коэффициент молярного погашения соединения  $BR_n^{m+}$  для длины волны  $\lambda_1$  равен  $\varepsilon_x$ , а коэффициент молярного погашения второго соединения при длине волны  $\lambda_2$  равен  $\varepsilon_y$ . Тогда

$$x_i = \frac{D_l}{l\varepsilon_x} \text{ и } y_i = \frac{d_l}{l\varepsilon_y}, \quad (16)$$

если  $D_l$  — оптическая плотность раствора, измеренная при длине волны  $\lambda_1$ , и  $d_l$  — оптическая плотность того же раствора при длине волны  $\lambda_2$ .

После подстановки значений  $x_i$  и  $y_i$  в уравнение (15) получаем:

$$\left( \frac{C_l l \varepsilon_x \varepsilon_y - D_l \varepsilon_y - d_l \varepsilon_x}{l \varepsilon_x \varepsilon_y} \right)^q = \frac{K_1^q}{K_2^q} \frac{1}{l^q} \frac{\varepsilon_y^n}{\varepsilon_x^{n+q}} \frac{D_l^{n+q}}{d_l^n}. \quad (17)$$

Зависимость между константами равновесий, оптическими плотностями, начальными концентрациями и коэффициентами молярного погашения для любого опыта будет выражаться уравнением того же вида, что и уравнение (17). Если опыты за номерами  $i$  и  $k$  проведены при одной и той же температуре и при одной и той же длине слоя  $l$ , а измерения оптической плотности сделаны при одних и тех же длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , то значения  $l$ ,  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $K_1$  и  $K_2$  будут одинаковы в обоих уравнениях. После деления уравнения (17) на аналогичное уравнение для опыта номер  $k$  получим в этом случае:

$$\left( \frac{C_l l \varepsilon_x \varepsilon_y - D_l \varepsilon_y - d_l \varepsilon_x}{C_k l \varepsilon_x \varepsilon_y - D_k \varepsilon_y - d_k \varepsilon_x} \right)^q = \left( \frac{D_l}{D_k} \right)^{n+q} \left( \frac{d_k}{d_l} \right)^n. \quad (18)$$

Извлекая из уравнения (18) корень  $q$  степени, получаем после обычных преобразований уравнение:

$$(d_i - Q_{ik} d_k) \varepsilon_x + (D_i - Q_{ik} D_k) \varepsilon_y = (C_i - Q_{ik} C_k) l \varepsilon_x \varepsilon_y, \quad (19)$$

где

$$Q_{ik} = \left( \frac{D_i}{D_k} \right)^{\frac{n+q}{q}} \left( \frac{d_k}{d_i} \right)^{\frac{n}{q}}. \quad (20)$$

Если разделить теперь уравнение (19) на  $\varepsilon_x \varepsilon_y$  и принять

$$\frac{1}{\varepsilon_x} = z \quad \text{и} \quad \frac{1}{\varepsilon_y} = t,$$

то получится уравнение линейное относительно  $z$  и  $t$

$$(d_i + Q_{ik} d_k) t + (D_i - Q_{ik} D_k) z = (C_i - Q_{ik} C_k) l. \quad (21)$$

Комбинируя подобным же образом результаты двух других опытов, проведенных в тех же условиях, скажем, опытов за номерами  $m$  и  $n$ , получаем второе уравнение с теми же двумя неизвестными:

$$(d_m - Q_{mn} d_n) t + (D_m - Q_{mn} D_n) z = (C_m - Q_{mn} C_n) l. \quad (22)$$

Решая эту пару линейных уравнений относительно  $t$  и  $z$ , легко найдем затем, что

$$\varepsilon_x = \frac{1}{l} \cdot \frac{(D_i - Q_{ik} D_k) (d_m - Q_{mn} d_n) - (D_m - Q_{mn} D_n) (d_i - Q_{ik} d_k)}{(C_i - Q_{ik} C_k) (d_m - Q_{mn} d_n) - (C_m - Q_{mn} C_n) (d_i - Q_{ik} d_k)} \quad (23)$$

и

$$\varepsilon_y = \frac{1}{l} \cdot \frac{(D_i - Q_{ik} D_k) (d_m - Q_{mn} d_n) - (D_m - Q_{mn} D_n) (d_i - Q_{ik} d_k)}{(C_m - Q_{mn} C_n) (D_i - Q_{ik} D_k) - (C_i - Q_{ik} C_k) (D_m - Q_{mn} D_n)}. \quad (24)$$

Указанные формулы для вычисления коэффициентов молярного погашения пригодны и для некоторых более сложных систем, в частности, для всех реакций, идущих с изменением концентрации водород-

ных ионов, если эти реакции проводятся при постоянном рН. Подходят эти же формулы и для процессов, сопровождающихся окислением или восстановлением, но только в том случае, если концентрация восстановителя или окислителя сохраняет практически постоянное значение. При исследовании всех этих систем так же, как и при изучении только что описанного простого процесса, измерения оптической плотности должны производиться при двух различных длинах волн, подобранных так, что одну из них поглощает лишь первое окрашенное соединение, а вторую только второе.

Сложные процессы, сопровождающиеся образованием двух окрашенных соединений, можно изучать и при постоянной оптической плотности, подгоняя каждый раз длину слоя раствора.

Пусть, например, коэффициент молярного погашения вещества  $BR_n^{m+}$  для длины волны  $\lambda$  равен  $\varepsilon_x$  и длина слоя  $L$  при измерении оптической плотности для этой длины волны подбирается так, чтобы оптическая плотность была всегда равна  $D$ . Тогда

$$x_i = \frac{D}{L \varepsilon_x}.$$

Если коэффициент молярного погашения другого вещества  $BR_s^{m+}$  для длины волны  $\lambda$  равен  $\varepsilon_y$ , оптическая плотность равна  $d$ , а длина слоя  $l$ , то

$$y_i = \frac{d}{l \varepsilon_y}.$$

Подставляя эти выражения в уравнение (15) и повторяя весь ход вычисления, получаем следующие выражения:

$$\varepsilon_x = D \frac{(L_i - B_{ik} L_k) (l_m - B_{mn} l_n) - (L_m - B_{mn} L_n) (l_i - B_{ik} l_k)}{(L_i - B_{ik} L_k) (C_m L_m l_m - B_{mn} C_n L_n l_n) - (L_m - B_{mn} L_n) (C_i L_i l_i - B_{ik} C_k L_k l_k)}$$

$$\varepsilon_y = d \frac{(L_i - B_{ik} L_k) (l_m - B_{mn} l_n) - (L_m - B_{mn} L_n) (l_i - B_{ik} l_k)}{(l_m - B_{mn} l_n) (C_i L_i l_i - B_{ik} C_k L_k l_k) - (l_i - B_{ik} l_k) (C_m L_m l_m - B_{mn} C_n L_n l_n)},$$

где

$$B_{ik} = \left( \frac{l_i}{l_k} \right)^{\frac{n}{q}} \left( \frac{L_k}{L_i} \right)^{\frac{n+q}{q}},$$

а  $B_{mn}$  получается аналогичным образом.

Найденные значения коэффициентов молярного погашения позволяют подсчитать затем для каждого опыта равновесные концентрации всех участков равновесия. Последующее вычисление констант равновесия производится обычным способом.

Разработанные методы определения коэффициентов молярного погашения и констант равновесий вполне пригодны и для невидимых участков спектра. Соответствующие измерения в ультрафиолетовой и инфракрасной части спектра позволяют определить константы нестойкости многих бесцветных комплексных соединений, играющих очень большую роль в современной аналитической химии.

Приведенные в этом и предыдущих сообщениях методы превращают спектрофотометрию в один из наиболее надежных методов физико-химического анализа, особенно пригодный для изучения динамических равновесий в растворах.

## Выводы

1. Разработан метод определения коэффициентов молярного погашения окрашенных соединений, образующихся при действии окрашенного реактива на бесцветный ион.

2. Показана возможность проведения этих определений с помощью спектрофотометров, допускающих плавное изменение длины поглощающего слоя.

3. Разработан метод определения коэффициентов молярного погашения в равновесных системах, содержащих два окрашенных соединения, которые образуются при действии одного и того же бесцветного реактива на один и тот же бесцветный ион.

4. Даны формулы для вычислений коэффициентов молярного погашения, для спектрофотометров с постоянной длиной слоя, а также для приборов, допускающих плавное изменение длины слоя.

5. Указаны общие методы вычисления постоянных равновесия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко - „Зав. лабор“ 14, № 10, 1165 (1948).

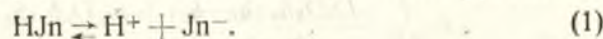
## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Сообщение V. Определение коэффициентов молярного погашения и константы диссоциации реактива, если он ведет себя как индикатор

Н. П. Комарь

Среди органических реактивов, применяемых в колориметрии, встречаются вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от pH среды. К числу таких реактивов принадлежат, например, 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоновая кислота [1] и нитрозо-Р-соль [2], рекомендуемые для определения кобальта. Рациональное использование таких реактивов возможно только в том случае, если известны коэффициенты молярного погашения обеих форм при различных длинах волн и константы диссоциации реактивов. Определению этих крайне нужных величин и посвящена данная работа.

Допустим, что наш реактив представляет собой слабую кислоту. Положим, что формула его  $HJn$  и что диссоциирует он по уравнению



Концентрацию  $H^+$  ионов можно менять от опыта к опыту, применяя различные буферные смеси, а начальную концентрацию реактива  $C$  брать во всех опытах одну и ту же. Допустим, что в опыте номер  $i$  равновесная концентрация  $H^+$  ионов равна  $h_i$ . Если при этом  $[Jn^-] = x_i$ , то  $[HJn] = C - x_i$ . Тогда, применяя закон действия масс к уравнению (1), находим

$$\frac{h_i x_i}{C - x_i} = K. \quad (2)$$

Если коэффициент молярного погашения  $HJn$  равен  $\varepsilon_1$ , а коэффициент молярного погашения  $Jn^-$  при той же длине волны равен  $\varepsilon_2$  и длина слоя раствора равна  $l$ , то оптическая плотность раствора в опыте номер  $i$  равна

$$D_i = [(C - x_i) \varepsilon_1 + x_i \varepsilon_2] l, \quad (3)$$

откуда

$$x_i = \frac{C \varepsilon_1 l - D_i}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}. \quad (4)$$

Подставляя значение  $x_i$  в уравнение (2), после обычных преобразований получаем:

$$DK - K C \varepsilon_2 l = h_i C \varepsilon_1 l - h_i D_i \quad (5)$$

В этом уравнении три неизвестных нам величины: постоянная  $K$  и коэффициенты молярного погашения  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , соответствующие какой-то

определенной длине волны. Очень существенно, что уравнение (5) содержит один член  $-KC\varepsilon_2 l$ , который представляет собой произведение четырех величин, сохраняющих постоянное значение независимо от номера опыта. В связи с этим соответствующее уравнение для опыта номер  $k$  будет иметь вид:

$$D_k K - KC\varepsilon_2 l = h_k C\varepsilon_1 l - h_k D_k. \quad (6)$$

Вычитая уравнение (6) из (5), получаем:

$$(D_i - D_k)K = \varepsilon_1 Cl (h_i - h_k) - (D_i h_i - D_k h_k) \quad (7)$$

уравнение с двумя неизвестными:  $K$  и  $\varepsilon_1$ . Очевидно, что, комбинируя точно так же уравнение (5), относящееся к опыту номер  $i$ , с таким же уравнением, относящимся к опыту номер  $n$ , получим второе уравнение с теми же двумя неизвестными:

$$(D_i - D_n)K = \varepsilon_1 Cl (h_i - h_n) - (D_i h_i - D_n h_n). \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) линейны относительно неизвестных  $K$  и  $\varepsilon_1$  и решаются без труда. Они дают следующие выражения для  $\varepsilon_1$  и  $K$ :

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{Cl} \cdot \frac{(D_i - D_k)(D_i h_i - D_n h_n) - (D_i - D_n)(D_i h_i - D_k h_k)}{(D_i - D_k)(h_i - h_n) - (D_i - D_n)(h_i - h_k)} \quad (9)$$

$$K = \frac{(h_i - h_k)(D_i h_i - D_n h_n) - (h_i - h_n)(D_i h_i - D_k h_k)}{(h_i - h_n)(D_i - D_k) - (h_i - h_k)(D_i - D_n)}. \quad (10)$$

Наконец, подставляя в (5) значение  $\varepsilon_1$  и  $K$ , находим:

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{Cl} \cdot \frac{D_i D_k h_n (h_i - h_k) + D_k D_n h_i (h_k - h_n) - D_i D_n h_k (h_i - h_n)}{(h_i - h_k)(D_i h_i - D_n h_n) - (h_i - h_n)(D_i h_i - D_k h_k)}. \quad (11)$$

Если реактив не диссоциирует, то  $K=0$ . В этом случае, решая уравнение (7) или (8), находим:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{Cl} \left[ D_i + \frac{h_k(D_i - D_k)}{h_i - h_k} \right].$$

Но в этом выражении  $D_i = D_k$ , так как при постоянной начальной концентрации  $C$  и отсутствии диссоциации оптическая плотность раствора должна сохранять постоянное значение. В этом случае, следовательно,

$$\varepsilon_1 = \frac{D}{Cl}.$$

Все расчеты значительно упрощаются, если можно выбрать такой участок спектра, где поглощает только одна из окрашенных форм индикатора.

Пусть, например, найден участок, где  $HJn$  практически не поглощает, а  $Jn^-$  поглощает. В этом случае  $\varepsilon_1 = 0$  и оптическая плотность раствора определяется выражением:

$$D_i = x_i l \varepsilon_2. \quad (12)$$

Подставляя значение  $x_i$  из (12) в (2), получаем для опыта номер  $i$ :

$$h_i D_i = K(Cl\varepsilon_2 - D_i). \quad (13)$$

Используя подобное же уравнение для опыта номер  $k$ , можно вычислить  $\varepsilon_2$  и  $K$  реактива:

$$K = \frac{D_i h_i - D_k h_k}{D_k - D_i} \quad (14)$$

и

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{Cl} \cdot \frac{D_i D_k (h_i - h_k)}{D_i h_i - D_k h_k}. \quad (15)$$

В случае полной диссоциации и при одной и той же начальной концентрации реактива  $C$   $D_i = D_k$  и

$$\varepsilon_2 = \frac{D_i}{Cl} = \frac{D_k}{Cl}.$$

Если измерения оптической плотности производятся при длине волны, которую поглощает только  $HJn$ , то  $\varepsilon_2 = 0$  и

$$D_i = (C - x_i) l \varepsilon_1. \quad (16)$$

Подставляя значение  $x_i$  из (16) в (2) и рассуждая, как указано выше, находим, что

$$K = \frac{h_i h_k (D_k - D_i)}{D_i h_k - D_k h_i} \quad (17)$$

и

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{Cl} \cdot \frac{D_i D_k (h_i - h_k)}{D_k h_i - D_i h_k}. \quad (18)$$

Вышеприведенные формулы можно использовать для спектрофотометрического определения рН растворов, так как зная константу диссоциации индикатора, коэффициенты молярного погашения его окрашенных форм, начальную концентрацию индикатора и оптическую плотность раствора, всегда можно вычислить концентрацию  $H^+$  ионов. При этом для определения общей концентрации индикатора проще всего использовать измерение оптической плотности раствора при той длине волны, для которой  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  одинаковы.

Формула для вычисления искомой равновесной концентрации  $H^+$  ионов получается путем подстановки значения  $x_i$  из уравнения (2) в (3), причем для любой длины волны, которую поглощают обе окрашенные формы,

$$h_i = \frac{K(C\varepsilon_1 l - D)}{D_i - C\varepsilon_1 l}. \quad (19)$$

При длинах волн, для которых  $\varepsilon_1 = 0$

$$h_i = \frac{K(C\varepsilon_2 l - D)}{D_i},$$

а в случае  $\varepsilon_2 = 0$

$$h_i = \frac{KD_i}{C\varepsilon_1 l - D_i}.$$

При проведении спектрофотометрических определений важно знать парциальную оптическую плотность реактива, если он поглощает длину волны, при которой приходится измерять оптическую плотность раствора. В этом случае равновесная концентрация  $Jn^-$  иона вычисляется по формуле:

$$x_i = \frac{KC}{h_i + K}, \quad (20)$$

которая представляет решение уравнения (2) относительно  $x_i$ . Зная  $x_i$ , вычисляют искомую парциальную оптическую плотность по формуле (3).

### Выводы

1. Даны общие методы определения константы диссоциации двухцветного индикатора и коэффициентов молярного погашения обеих его форм.
2. Даны общие методы решения той же задачи для индикаторов одноцветных.
3. Указаны методы спектрофотометрического определения рН раствора.
4. Приведены общие формулы расчета парциальной оптической плотности реактива, обладающего свойствами индикатора, в случае спектрофотометрического определения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Sarver—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 378 (1938).
2. H. S. Klooster—J. Am. Chem. Soc., 43, № 4, 746 (1921).

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

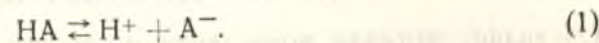
Сообщение VI. Определение коэффициентов молярного погашения и константы диссоциации реактива, если он ведет себя как индикатор, безбуферным способом

Н. П. Комарь

В сообщении V уже был указан общий способ определения коэффициентов молярного погашения и константы диссоциации реактива, дающего окрашенный комплекс, если он ведет себя как индикатор. Этот способ основан на определении оптической плотности растворов реактива в различных буферных смесях. В некоторых случаях, однако,—для реактивов сравнительно сильно диссоциирующих или для реактивов диссоциирующих слабо, но сильно поглощающих свет, можно определять интересующие нас константы безбуферным способом. Такая возможность представляет особый интерес при использовании неводных растворителей и во всех тех случаях, когда работа с растворами, имеющими большую ионную силу, является по тем или иным соображениям нежелательной.

Предлагаемый способ основан на измерении оптической плотности растворов диссоциирующего вещества разной концентрации. Расчеты при этом очень сильно упрощаются, если можно найти длину волны, которую поглощает только одна из компонент равновесия. Ниже разбирается несколько частных случаев.

Допустим, что вещество диссоциирует как кислота, по уравнению:



Если начальная концентрация вещества в опыте номер  $i$  равна  $C_i$  м/л и диссоциации подверглось  $x_i$  молей, то равновесные концентрации компонент равновесия (1) выразятся так:

$$[\text{HA}] = C_i - x_i, \quad [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = x_i$$

Тогда по закону действия масс

$$\frac{x_i^2}{C_i - x_i} = K \quad (2)$$

Обозначим теперь коэффициент молярного погашения HA через  $\epsilon_1$ , а аниона  $\text{A}^-$  через  $\epsilon_2$  и положим, что измерения оптической плотности производились при длине волны, для которой  $\epsilon_1 = 0$ . В этом случае оптическая плотность раствора в опыте номер  $i$  выражается формулой:

$$D_i = l x_i \epsilon_2 \quad (3)$$

где

$D_i$  — измеренная оптическая плотность и  
 $l$  — длина слоя раствора в сантиметрах.

Подставляя значение  $x_i$  из уравнения (3) в (2), получаем:

$$D_i^2 = Kl\varepsilon_2(C_i l\varepsilon_2 - D_i). \quad (4)$$

Любому другому опыту за номером  $k$  будет соответствовать аналогичное уравнение:

$$D_k^2 = Kl\varepsilon_2(C_k l\varepsilon_2 - D_k). \quad (5)$$

Исключая  $K$  из уравнений (4) и (5), легко находим искомый коэффициент молярного погашения аниона:

$$\varepsilon_{A^-} = \varepsilon_2 = \frac{1}{l} \cdot \frac{D_i D_k (D_i - D_k)}{D_i^2 C_k - D_k^2 C_i}. \quad (6)$$

Наконец, подставляя значение  $\varepsilon_2$  в уравнение (4) или (5), после обычных переделок находим:

$$K = \frac{(C_k D_i^2 - C_i D_k^2)^2}{D_i D_k (D_i - D_k) (C_i D_k - C_k D_i)}. \quad (7)$$

Допустим теперь, что при данной длине волны  $\varepsilon_2 = 0$ , тогда

$$D_i = l(C_i - x_i)\varepsilon_1. \quad (8)$$

Подставляя значение  $x_i$  из уравнения (8) в (2), получаем уравнение для опыта номер  $i$ . Записываем аналогичное уравнение для опыта номер  $k$  и, исключая  $K$  путем деления уравнений друг на друга, легко находим, что в этом случае:

$$\varepsilon_{HA} = \varepsilon_1 = \frac{1}{l} \cdot \frac{D_i \sqrt{D_k} - D_k \sqrt{D_i}}{C_i \sqrt{D_k} - C_k \sqrt{D_i}}. \quad (9)$$

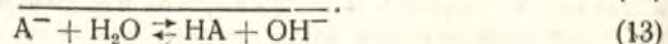
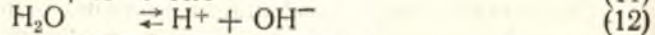
Последующая подстановка значения  $\varepsilon_1$  в одно из уравнений позволяет определить  $K$ :

$$K = \frac{(C_k D_i - C_i D_k)^2}{(C_i \sqrt{D_k} - C_k \sqrt{D_i}) (D_i \sqrt{D_k} - D_k \sqrt{D_i})}. \quad (10)$$

Очевидно, что для вычисления константы  $K$  можно вместо формул (7) и (10) использовать найденные значения оптической плотности, вычислить с их помощью по формулам (3) и (8) соответствующие значения  $x_i$ , а затем рассчитать константу по уравнению (2).

Если изучаемое вещество является слабым основанием, то все определения и расчеты проводятся точно так же, но в этом случае  $\varepsilon_1$  — коэффициент молярного погашения недиссоциированного основания, а  $\varepsilon_2$  — соответствующего катиона.

В тех случаях, когда вещество представляет собой соль слабой кислоты, процессы, протекающие при растворении, описываются уравнениями:



Суммарное уравнение (13) является обычным уравнением гидролиза. Если начальная концентрация  $A^-$  ионов в опыте номер  $i$  равна  $C_i$  и

гидролизу в том же опыте подвергается  $x_i$  молей, то уравнению (13) по закону действия масс отвечает выражение равновесия:

$$\frac{x_i^2}{C_i - x_i} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} = K. \quad (14)$$

Откуда искомая

$$K_{HA} = \frac{K_{H_2O}}{K}. \quad (15)$$

Если обозначить попрежнему  $\varepsilon_{HA} = \varepsilon_1$  и  $\varepsilon_{A^-} = \varepsilon_2$ , то, работая при длине волны, для которой  $\varepsilon_1 = 0$ , и применяя только что использованный метод вычислений, найдем, что  $\varepsilon_{A^-} = \varepsilon_2$  выражается формулой (9), которая в первом случае давала значение  $\varepsilon_{HA}$ . Наоборот, производя измерения оптической плотности при длине волны, для которой  $\varepsilon_2 = 0$ , найдем, что  $\varepsilon_{HA} = \varepsilon_1$  выражается уравнением (6), которое в первом случае выражало  $\varepsilon_{A^-}$ .

Дальнейшие подстановки значений  $\varepsilon_1$  или  $\varepsilon_2$  в исходные уравнения позволяют найти общее выражение для константы уравнения (13)  $K$ . Оказывается при этом, что она выражается ранее найденной формулой (10). Подставляя это значение в формулу (15), находим, что в этом случае:

$$K_{HA} = \frac{K_{H_2O} (C_i \sqrt{D_k} - C_k \sqrt{D_i}) (D_i \sqrt{D_k} - D_k \sqrt{D_i})}{(C_k D_i - C_i D_k)^2}. \quad (16)$$

Расчеты значительно сложнее, когда определения оптической плотности производятся на участке спектра, где поглощают обе окрашенные компоненты. В этих случаях получение компактных общих формул просто невозможно, и мы ограничимся лишь описанием способа определения коэффициента молярного погашения одной из компонент, так как, найдя этот коэффициент, можно вычислить второй, а затем и константу  $K$ .

Допустим, что изучаемое вещество — слабая кислота HA, диссоциирующая по уравнению (1), причем попрежнему  $\varepsilon_{HA} = \varepsilon_1$  и  $\varepsilon_{A^-} = \varepsilon_2$ . Пусть далее в опыте номер  $i$   $C_{HA} = C_i$  и диссоциировало  $x_i$  молей вещества. В этом случае равновесие выражается уравнением (2), а

$$D_i = l\varepsilon_1(C_i - x_i) + l\varepsilon_2 x_i. \quad (17)$$

Подставляя значение  $x_i$  из уравнения (17), легко находим:

$$(lC_i \varepsilon_1 - D_i)^2 = l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(D_i - lC_i \varepsilon_2)K. \quad (18)$$

Если разбавить теперь исходный раствор вдвое, снова произвести определение оптической плотности и обозначить этот второй опыт номером  $k$ , то равновесные концентрации выразятся так:

$$[HA] = \frac{1}{2} C_i - x_k$$

и

$$[H^+] = [A^-] = x_k.$$

В этом случае, следовательно, по закону действия масс

$$\frac{x_k^2}{\frac{1}{2} C_i - x_k} = K, \quad (19)$$



причем

$$D_k = l\varepsilon_1 \left( \frac{1}{2} C_l - x_k \right) + l\varepsilon_2 x_k. \quad (20)$$

Подставляя значение  $x_k$  из уравнения (20) в (19), получаем:

$$\left( \frac{1}{2} lC_l \varepsilon_1 - D_k \right)^2 = l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left( D_k - \frac{1}{2} lC_l \varepsilon_2 \right) K. \quad (21)$$

Раскрывая скобки в правой части уравнений (18) и (21), умножая уравнение (21) на 2 и вычитая, получаем новое уравнение, не содержащее члена с  $\varepsilon_2^2$ :

$$(lC_l \varepsilon_1 - D_l)^2 - 2 \left( \frac{1}{2} lC_l \varepsilon_1 - D_k \right)^2 = l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) (D_l - 2D_k) K. \quad (22)$$

Очевидно, что, комбинируя подобным же образом уравнение (18) с уравнением, отвечающим опыту номер  $j$ , в котором

$$C_{\text{на}} = \frac{1}{4} C_l,$$

мы получим еще одно уравнение:

$$(lC_l \varepsilon_1 - D_l)^2 - 4 \left( \frac{1}{4} lC_l \varepsilon_1 - D_j \right)^2 = l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) (D_l - 4D_j) K. \quad (23)$$

Путем деления уравнения (22) на (23) мы сразу исключаем  $K$  и разность  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$  и получаем квадратное уравнение с одним неизвестным  $\varepsilon_1$ .

Вычислив  $\varepsilon_1$ , можно разделить уравнение (18) на (21), подставить в полученное уравнение найденное значение  $\varepsilon_1$  и решить это уравнение относительно  $\varepsilon_2$ . Наконец, зная  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , можно использовать все сделанные измерения оптических плотностей для вычисления  $x_i$  и  $c_i - x_i$ , подставить их в уравнение (2) и вычислить искомую константу  $K$ .

### Выводы

1. Разработан безбуферный метод определения коэффициентов молярного погашения и констант диссоциации кислот и оснований, изменяющих свою окраску при разбавлении раствора.

2. Даны общие формулы для вычисления коэффициентов молярного погашения и констант в том случае, если измерение оптической плотности произведено при длине волны, которую поглощает лишь одна из компонент равновесия.

3. Указан принципиальный ход вычислений для случая, когда оптические плотности измеряются при длине волны, которую поглощают две компоненты равновесия.

## НОВЫЙ ВАРИАНТ РАСЧЕТА КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, ИМЕЮЩИХ ЗНАЧЕНИЕ В КОЛОРИМЕТРИИ

В. Н. Толмачев

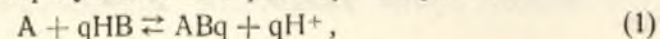
В последнее время в ряде работ А. К. Бабко развивает мысль о необходимости широкого использования физико-химических методов анализа для изучения реакций комплексообразования, имеющих значение в аналитической химии и в первую очередь в колориметрии [1-5]. Им была разработана методика расчета приближенных констант диссоциации комплексных ионов с учетом ступеней комплексообразования. В настоящее время целый ряд реакций уже изучен по этой методике.

Метод расчета точных значений констант равновесия колориметрических реакций и коэффициентов молярного погашения комплексных соединений впервые предложил Н. П. Комарь [6]. Им были выведены соответствующие формулы для вычисления этих величин. При этом охвачены основные типичные случаи: система содержит один или два окрашенных комплекса; система содержит один окрашенный комплекс и окрашенный реактив; реактив ведет себя как индикатор; система содержит окислители; идет гидролиз окрашенной соли и др.

Этот метод исследования комплексных соединений, имеющих значение в колориметрии, создает предпосылки для перехода к спектрофотометрии. Само собой разумеется, такой переход невозможен без предварительного количественного изучения реакций комплексообразования.

Метод Н. П. Комаря основан на совместном решении уравнений закона действия масс и закона Бера. При этом возможно несколько вариантов такого решения. Одним из них и является предлагаемый нами метод.

По методу Н. П. Комаря коэффициент молярного погашения окрашенного соединения, образующегося в растворе по реакции



можно рассчитать по формуле:

$$\varepsilon = \frac{1}{l} \cdot \frac{D_l - mD_k}{C_l - mC_k}. \quad (2)$$

Здесь

$$m = \left( \frac{D_l}{D_k} \right)^{\frac{1}{q+1}},$$

а  $D_l$  и  $D_k$  — измеренные значения оптической плотности для двух

смесей с исходными концентрациями компонента А, равными  $C_i$  и  $C_x$ . При этом должно сохраняться отношение:

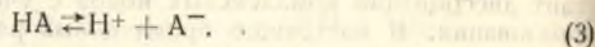
$$\frac{C_{\text{нв}}}{C_A} = q,$$

а также постоянная концентрация водородных ионов.

Проводят  $n$  опытов с исходными концентрациями  $C_1, C_2 \dots C_n$  и находят значения оптических плотностей  $D_1, D_2 \dots D_n$ . Комбинируя попарно  $C_i$  и  $C_x$ , получают несколько значений коэффициента погашения по формуле (2). Рассчитав затем среднее значение  $\bar{\epsilon}$ , используют его для нахождения равновесных концентраций, а затем и константы равновесия изучаемой реакции. Получение при расчетах совпадающих значений  $\bar{\epsilon}$  и  $\bar{k}$  подтверждает правильность принятого механизма реакции (1). Метод Н. П. Комаря был проверен опытным путем при изучении колориметрической реакции кобальта с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом [7].

Мы предлагаем другой метод расчета  $\epsilon$  и  $k$ , используя давно известный факт непостоянства коэффициентов погашения для растворов слабых электролитов.

Рассмотрим диссоциацию слабой кислоты, у которой окрашен анион:



Если начальная концентрация кислоты  $C$  молей на литр и диссоциировало  $x$  молей, то равновесные концентрации:

$$[\text{HA}] = C - x, \quad [\text{A}^-] = [\text{H}^+] = x.$$

Тогда константа равновесия для реакции (3):

$$k = \frac{x^2}{C - x} \quad (4)$$

откуда

$$C = x + \frac{x^2}{k} \quad (4a)$$

Почленно умножая (4a) на  $\frac{l}{D}$  и выражая  $x^2$  через оптическую плотность, находим:

$$\frac{C \cdot l}{D} = \frac{x \cdot l}{D} + \frac{1}{\epsilon^2 \cdot l \cdot k} \cdot D$$

иначе:

$$\frac{1}{\epsilon'} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon^2 \cdot l \cdot k} \cdot D,$$

где

$$\frac{1}{\epsilon'} = \frac{C \cdot l}{D} \quad \text{и} \quad \frac{1}{\epsilon} = \frac{x \cdot l}{D} \quad (5)$$

Мы назвали  $\epsilon'$  кажущимся коэффициентом погашения, который получается при делении измеренной оптической плотности  $D_i$  на произведение  $C_i \cdot l$ , а не на  $x_i \cdot l$ .

Уравнение (5) представляет собой прямую, если в качестве координат принять  $D$  и  $\frac{1}{\epsilon'}$ . Отрезок, отсекаемый прямой (5) на ординате, равен обратному значению истинного коэффициента погашения, а угловой коэффициент зависит от  $k$ .

Из уравнения (5) видно, что если  $k = \infty$ , то  $\epsilon' = \epsilon$ . В этом случае концентрация аниона равна начальной концентрации кислоты. Если  $k \neq \infty$ , то  $\epsilon' < \epsilon$ . В этом случае с уменьшением концентрации  $C_{\text{на}}$  будет падать оптическая плотность  $D$  и, как видно из уравнения (5), уменьшается  $\frac{1}{\epsilon'}$  и увеличивается  $\epsilon'$ . Для разбавленных растворов  $\epsilon'$  близко к  $\epsilon$ .

Для проверки уравнения (5) мы использовали данные Гросс и Гольдштейн [8] по изучению коэффициентов активности пикриновой кислоты в спирте. Авторы приводят кривую изменения кажущегося коэффициента молярного погашения кислоты при разведении. На основании этого графика мы составили таблицу 1, по данным которой построен график (рис. 1) зависимости обратного значения кажущегося коэффициента погашения от оптической плотности. По способу наименьших квадратов для девяти опытов найдено уравнение прямой:

$$\frac{1}{\epsilon'} = \frac{1}{3990} + 2,45 \cdot 10^{-4} \cdot D \quad (6)$$

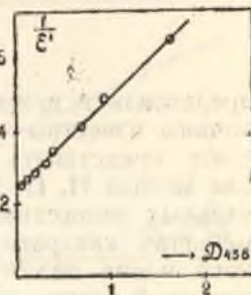


Рис. 1.

Опытное значение коэффициента погашения, приводимое авторами работы,  $\epsilon = 4047 \pm 9$ . Это вполне согласуется с найденным нами значением, тем более если учесть неточность наших исходных данных, полученных путем замера ординат на графике, приведенном в журнальной статье.

Из величины углового коэффициента

$$b = \frac{1}{\epsilon^2 \cdot l \cdot k} = 2,45 \cdot 10^{-4}$$

получаем наиболее вероятное значение константы диссоциации пикриновой кислоты в абсолютном спирте  $k = 2,56 \cdot 10^{-4}$ . Авторы статьи нашли, что при ионной силе, равной 0,01, константа равновесия равна  $2,20 \cdot 10^{-4}$ , что соответствует нашим расчетам.

Предлагаемый метод можно использовать и для более сложных случаев. Рассмотрим реакцию (1). Уравнение константы равновесия:

$$k = \frac{x_i \cdot h^q}{q^q (C_i - x_i)^{q+1}} \quad (7)$$

где  $h$  — постоянная концентрация водородных ионов, создаваемая буферной смесью.

Преобразуем это выражение:

$$C_i - x_i = \sqrt[q+1]{\frac{h^q}{q^q \cdot k} \cdot \frac{q+1}{x_i}}$$

Учтя, что

$$\sqrt[q+1]{\frac{q+1}{x_i}} = \sqrt[q+1]{\frac{D}{\epsilon l}}$$

почленно умножим это уравнение на  $\frac{1}{D}$ . Окончательно получим:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon} + \sqrt[q+1]{\frac{h^q \cdot l^q}{q^q \cdot \varepsilon \cdot k}} \cdot \frac{1}{\sqrt[q+1]{D^q}} \quad (8)$$

Это уравнение в координатах

$$\frac{1}{\varepsilon'} \text{ и } \frac{1}{\sqrt[q+1]{D^q}}$$

представляет прямую. Здесь, как и в уравнении (5), переменные величины известны из опыта, поэтому экспериментальные данные можно сразу представить в виде прямой. Опыты проводят так же, как и для метода Н. П. Комаря, т. е. сохраняют постоянным отношение начальных концентраций компонентов реакции. Затем по способу наименьших квадратов находят уравнение прямой. Из величины свободного члена получают коэффициент погашения, а по угловому коэффициенту  $b$  рассчитывают константу равновесия:

$$k = \frac{h^q \cdot l^q}{q^q \cdot \varepsilon \cdot b^{q+1}} \quad (9)$$

Таблица 1

Зависимость кажущегося коэффициента молярного погашения от разведения раствора пикриновой кислоты в абсолютном спирте (по данным Гросс и Гольдштейн)

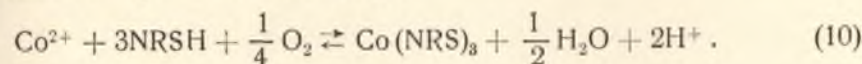
№№ оп-тов	$C_{\text{НрУ}}$ Из кривой	$\varepsilon'$ Из кривой	$\frac{1}{\varepsilon'}$	$D_{\text{из}}$ рассчитанное	Уравнение прямой
1	$1,07 \cdot 10^{-3}$	1540	$6,49 \cdot 10^{-4}$	1,650	Найдены $\varepsilon = 3990$ $k = 2,56 \cdot 10^{-4}$
2	$4,65 \cdot 10^{-4}$	2030	4,92	0,945	
3	2,77	2390	4,18	0,663	
4	1,20	2870	3,48	0,345	
5	$6,31 \cdot 10^{-5}$	3264	3,06	0,265	
6	3,82	3480	2,87	0,133	
7	1,80	3744	2,67	0,067	
8	$9,33 \cdot 10^{-6}$	3900	2,56	0,036	
9	3,27	4036	2,48	0,013	

Таблица 2

Зависимость кажущегося коэффициента молярного погашения от исходной концентрации кобальто-иона для реакции его с нитрозо-Р-солью

№№ опытов	$C_{\text{Co}^{2+}}$	$D_{750}$	$\varepsilon'$	$\frac{1}{\varepsilon'}$	$\frac{1}{\sqrt[q+1]{D^q}}$	Уравнение прямой
1	$5,00 \cdot 10^{-5}$	0,18	1714	$5,83 \cdot 10^{-4}$	3,62	Найдено $\varepsilon = 5649$ $k = 2,14 \cdot 10^4$
2	6,66	0,33	2359	4,23	2,30	
3	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,63	3000	3,33	1,41	
4	1,33	0,96	3437	2,90	1,03	
5	1,66	1,27	3643	2,70	0,83	

В качестве примера приводим результаты одного из наших опытов по определению константы равновесия для реакции комплексообразования, идущей между кобальто-ионом и нитрозо-Р-солью, и образующегося при этом комплекса:



В таблице 2 приведены результаты опытов. На рис. 2 представлена соответствующая прямая. Рассчитанное уравнение этой прямой:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{5649} + 1,10 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{\sqrt[q+1]{D^q}}$$

откуда

$$\varepsilon = 5649 \text{ и } k = 2,14 \cdot 10^4.$$

Приведенных примеров достаточно чтобы убедиться в возможности использования нашего метода расчета констант для реакций различных типов, как простых, так и сложных.

Положительным качеством предлагаемого метода является его наглядность, причем точность расчетов в полной мере сохраняется.

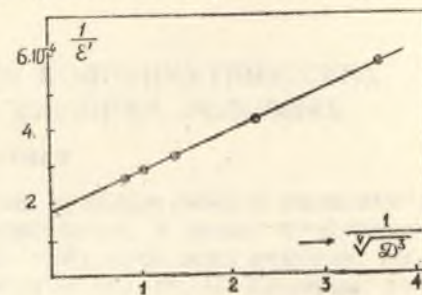


Рис. 2.

## Выводы

1. Предложен новый вариант расчета точных значений коэффициентов молярного погашения окрашенных комплексов и констант равновесия реакций их образования.

2. На примерах показано, что этот метод пригоден как для простых типов реакций, так и для более сложных.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Н. П. Комарю за ряд ценных замечаний по существу работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко—Информационный бюллетень № 1—2 (14—15), Киев, 1946, стр. 9.
2. А. К. Бабко—Наукові записки КДУ, V, в. 2 (1946).
3. А. К. Бабко—Записки Інституту хімії АН УРСР, VIII, в. 2 (1946).
4. А. К. Бабко—Записки інституту хімії АН УРСР, IX, в. 3 (1947).
5. А. К. Бабко—ЖОХ, 18, 816 (1948).
6. Н. П. Комарь—ЖАХ 5, 139 (1950).
7. Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев—ЖАХ 5, 21 (1950).
8. P. Gross u. A. Goldstein Zts. f. Elektrochemie, 36, 786 (1930).

## РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ ВНЕШНИХ УСЛОВИЯХ

В. Н. Толмачев

Для полной характеристики реакций, используемых в колориметрии, необходимо знание констант равновесия их, а также коэффициентов молярного погашения окрашенных продуктов этих реакций. Методы расчета  $\epsilon$  и  $K$  были детально разработаны Н. П. Комарем для различных типов реакций (см. настоящий сборник).

В каждом случае константа равновесия определяется для вполне конкретных условий, каковыми, например, могут быть температура,

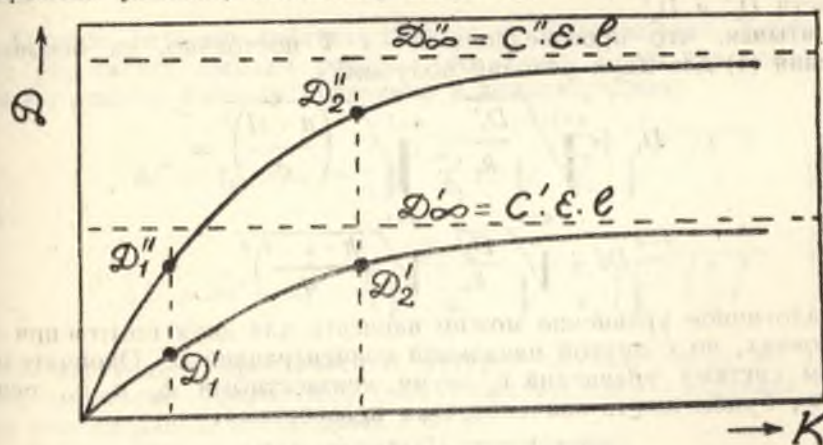


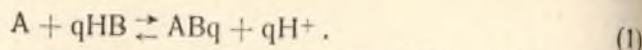
Рис. 1.

применяемый растворитель, в котором протекает реакция, и т. д. Если при изменении этих условий уравнение реакции сохраняется, то при постоянных начальных концентрациях компонентов изменение константы равновесия прежде всего скажется на выходе реакции, а в случае окрашенных продуктов, и на оптической плотности раствора.

В самом общем виде зависимость выхода реакции от величины константы равновесия рассмотрел Степанов, разрабатывая метрику химических реакций. Для случая, если исходные компоненты смешаны в стехиометрическом соотношении, зависимость выхода реакции от константы равновесия, а следовательно и зависимость  $D = f(k)$ , может быть представлена в таком виде (см. рис. 1).

Из этого рисунка видно, что при  $k \rightarrow \infty$  и  $D' \rightarrow D'_\infty$ . В пределе, когда  $k = \infty$ ,  $D' = D'_\infty$ , причем здесь  $D'_\infty$  обозначает оптическую плотность раствора, в котором все исходное количество компонента А, равное  $C'$ , прореагировало. При другой начальной концентрации  $C''$  этот предел естественно будет иным, и равным  $D''_\infty$ .

Рассмотрим реакцию:



Если равновесные концентрации  $[A] = (C - x)$ ,  $[HB] = q(C - x)$  и  $[ABq] = x$  м/л, а концентрация водородных ионов постоянна ( $h$  м/л) и определяется буфером, то константа равновесия:

$$k = \frac{x \cdot h^q}{q^q (C - x)^{q+1}} \quad (2)$$

Применив закон Бера, можем получить:

$$k = \frac{D \cdot h^q (\varepsilon l)^q}{q^q (C\varepsilon l - D)^{q+1}} \quad (3)$$

откуда:

$$C\varepsilon l = D + \sqrt[q+1]{\frac{D}{k}} \cdot \sqrt[q+1]{\left(\frac{h \cdot \varepsilon \cdot l}{q}\right)^q} \quad (4)$$

Возьмем две смеси с одинаковой начальной концентрацией компонента  $A$ , равной  $C'$ . Пусть эти смеси прореагировали при двух различных условиях, для которых константы равновесия равны  $k_1$  и  $k_2$ . Тогда при неизменности  $\varepsilon$ ,  $h$  и  $q$  получим два значения оптической плотности  $D_1'$  и  $D_2'$ .

Учитывая, что произведение  $C' \cdot \varepsilon \cdot l$  постоянно, на основании уравнения (4) для двух условий получим:

$$\begin{aligned} D_1' + \sqrt[q+1]{\frac{D_1'}{k_1}} \cdot \sqrt[q+1]{\left(\frac{h \cdot \varepsilon \cdot l}{q}\right)^q} &= \\ &= D_2' + \sqrt[q+1]{\frac{D_2'}{k_2}} \cdot \sqrt[q+1]{\left(\frac{h \cdot \varepsilon \cdot l}{q}\right)^q} \end{aligned}$$

Аналогичное уравнение можно написать для двух опытов при тех же условиях, но с другой начальной концентрацией  $C''$ . Окончательно получим систему уравнений с двумя неизвестными  $k_1$  и  $k_2$ , решив которую, будем иметь значение этих неизвестных:

$$\left. \begin{aligned} \Delta D' = D_2' - D_1' &= \left( \sqrt[q+1]{\frac{D_1'}{k_1}} - \sqrt[q+1]{\frac{D_2'}{k_2}} \right) \sqrt[q+1]{\left(\frac{h\varepsilon l}{q}\right)^q} \\ \Delta D'' = D_2'' - D_1'' &= \left( \sqrt[q+1]{\frac{D_1''}{k_1}} - \sqrt[q+1]{\frac{D_2''}{k_2}} \right) \sqrt[q+1]{\left(\frac{h\varepsilon l}{q}\right)^q} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Таким образом, измерив оптические плотности двух смесей при двух различных условиях, можно рассчитывать константы равновесия, соответствующие этим условиям.

В качестве примера рассмотрим следующий гипотетический случай. Пусть в реакции (1)

$$q = 1, \quad h = 1 \text{ м/л}, \quad l = 1 \text{ см} \text{ и } \varepsilon_{AB} = 1.$$

Допустим, получены следующие значения оптических плотностей:

	Условие 1-е	Условие 2-е
$C' = 1$ м/л	$D_1' = 0,380$	$D_2' = 0,730$
$C'' = 2$ м/л	$D_1'' = 1,000$	$D_2'' = 1,600$

Эти данные подставим в уравнение (5):

$$0,730 - 0,380 = \left( \sqrt{\frac{0,380}{k_1}} - \sqrt{\frac{0,730}{k_2}} \right)$$

$$1,600 - 1,000 = \left( \sqrt{\frac{1,000}{k_1}} - \sqrt{\frac{1,600}{k_2}} \right)$$

Решая совместно, получим:

$$k_1 = 1 \text{ и } k_2 = 10.$$

Если при изменении условий нельзя считать неизменным коэффициент молярного погашения (например, при изменении температуры) и его значения, определенные другим путем для этих условий, равны  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , тогда можно получить:

$$\left. \begin{aligned} \frac{D_2'}{\varepsilon_2} - \frac{D_1'}{\varepsilon_1} &= \left( \sqrt[q+1]{\frac{D_1'}{k_1 \cdot \varepsilon_1^q}} - \sqrt[q+1]{\frac{D_2'}{k_2 \cdot \varepsilon_2^q}} \right) \sqrt[q+1]{\left(\frac{lh}{q}\right)^q} \\ \frac{D_2''}{\varepsilon_2} - \frac{D_1''}{\varepsilon_1} &= \left( \sqrt[q+1]{\frac{D_1''}{k_1 \cdot \varepsilon_1^q}} - \sqrt[q+1]{\frac{D_2''}{k_2 \cdot \varepsilon_2^q}} \right) \sqrt[q+1]{\left(\frac{lh}{q}\right)^q} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Однако, решение системы уравнений (6) громоздко. Удобнее вначале рассчитать выходы реакций (по закону Бера) для всех опытов, а затем решить систему уравнений в концентрациях:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x' = x_2' - x_1' &= \left( \sqrt[q+1]{\frac{x_1'}{k_1}} - \sqrt[q+1]{\frac{x_2'}{k_2}} \right) \sqrt[q+1]{\left(\frac{h}{q}\right)^q} \\ \Delta x'' = x_2'' - x_1'' &= \left( \sqrt[q+1]{\frac{x_1''}{k_1}} - \sqrt[q+1]{\frac{x_2''}{k_2}} \right) \sqrt[q+1]{\left(\frac{h}{q}\right)^q} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Представляет практический интерес случай, когда по тем или иным причинам невозможно (или нежелательно) сохранить постоянной концентрацию водородных ионов.

В этом случае для реакции (1) справедливо:

$$k = \frac{x^{q+1}}{q^q (C - x)^{q+1}} = \frac{D^{q+1}}{q^q (C\varepsilon l - D)^{q+1}} \quad (8)$$

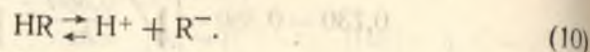
откуда, после обычных преобразований, получим:

$$\left. \begin{aligned} D_2' - D_1' &= \left( \frac{D_1'}{\sqrt[q+1]{k_1}} - \frac{D_2'}{\sqrt[q+1]{k_2}} \right) \frac{1}{\sqrt[q+1]{q^q}} \\ D_2'' - D_1'' &= \left( \frac{D_1''}{\sqrt[q+1]{k_1}} - \frac{D_2''}{\sqrt[q+1]{k_2}} \right) \frac{1}{\sqrt[q+1]{q^q}} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Вполне понятно, что и для рассматриваемого случая можно вывести системы уравнений, аналогичные (6) и (7).

Предлагаемый нами метод расчета констант равновесия для различных условий может быть применен при изучении диссоциации слабых электролитов, в частности, индикаторов.

Рассмотрим реакцию диссоциации индикатора, для которого окрашен анион:



Если равновесные концентрации:

$$[HR] = C - x, [H^+] = [R^-] = x,$$

то:

$$k = \frac{x^2}{(C-x)} = \frac{D^2}{\varepsilon l(C\varepsilon l - D)} \quad (11)$$

откуда, аналогично предыдущему, получим:

$$\left. \begin{aligned} D_2' - D_1' &= \left[ \frac{(D_1')^2}{k_1} - \frac{(D_2')^2}{k_2} \right] \frac{1}{\varepsilon l} \\ D_2'' - D_1'' &= \left[ \frac{(D_1'')^2}{k_1} - \frac{(D_2'')^2}{k_2} \right] \frac{1}{\varepsilon l} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Таким образом, найдя четыре значения оптической плотности раствора индикатора при двух различных исходных концентрациях и двух различных условиях (например, в различных растворителях), можно по уравнению (12) найти константы диссоциации этого индикатора.

Совершенно очевидно, что не представляет особых трудностей вывести системы уравнений (аналогичные 12) и для таких случаев, как, например: концентрация водородных ионов постоянна, окрашена молекулярная часть индикатора, окрашены обе формы индикатора, коэффициент погашения окрашенной формы индикатора изменяется и т. д., подобно тому, как это частично было сделано нами при разборе реакции комплексообразования (1).

При практическом использовании выведенных нами систем уравнений необходимо, конечно, проводить достаточное число опытов как при различных начальных концентрациях, так и при большом числе различных условий. Если, при соблюдении этих требований, системы уравнений не будут однозначно решаться, то очевидно, что это будет связано с нарушением механизма реакции. Установление этого факта, само собой разумеется, уже представляет большой теоретический интерес.

В заключение отметим, что выведенные системы уравнений (5), (6), (7), (9) и (12) аналитически связывают точки  $D_1'$  и  $D_1''$ ,  $D_2'$  и  $D_2''$  на кривых рисунка 1.

### Выводы

1. Показана возможность расчета констант равновесия реакций комплексообразования и индикаторного типа, протекающих в различных условиях.

2. Выведены соответствующие системы уравнений, позволяющие осуществить эти расчеты.

## ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОДЕНЗОГРАФА ДЛЯ ПРЯМЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

В. Н. Толмачев

Во многих лабораториях нашего Союза для быстрых полуколичественных съемок кривых поглощения красителей пользуются спектродензографом системы Гольдберга отечественного производства. Хотя прибор этот и включает хороший двойной монохроматор, но его использование для других целей, например, для анализа смесей, содержащих окрашенные продукты, оказывается практически невозможным, так как конструкция его не обеспечивает достаточной для этого чувствительности и воспроизводимости.

Спектродензограф состоит из двух основных частей — двойного монохроматора и клинового фотометра. Схематическое изображение хода лучей дано на рис. 1. Свет от лампы  $L$  разлагается в спектр призмой  $P_1$  и при помощи двойной линзы  $O_2$  раздваивается на два пучка. Верхний проходит сквозь слой раствора, а нижний — сквозь тело Шульца кюветы  $K$  и серый клин.

Оба луча проектируются на щель  $S$  и по изломанной трубе проходят через призму  $P_2$ , а затем сводятся линзой  $O_2$  в окулярную щель  $A$ . Здесь находится отражательное зеркало  $Z$ . Фотометрирование осуществляется серым клином  $D$ , соединенным рычагом со столиком, где находится бланк с сеткой.

Необходимая длина волны устанавливается с помощью специальной рычажной системы одновременным вращением призм  $P_1$  и  $P_2$ .

Освещенность полей зрения уравнивают с помощью серого клина. Столик с закрепленным на нем бланком автоматически следует за всеми этими передвижениями таким образом, что абсцисса бланка в каждом положении отвечает длине волны, а ордината соответствует оптической плотности. Отдельные точки наносятся на бланк с помощью специальной иглы. Соединяя проколы сплошной линией, получают кривую: оптическая плотность — длина волны. Подробное описание прибора имеется в литературе [1].

В процессе исследования комплексных соединений [2] выяснилось, что значения оптических плотностей, отсчитанных по бланку, не обеспечивают нужной точности в связи с рядом недостатков, обнаруженных в отдельных узлах прибора:

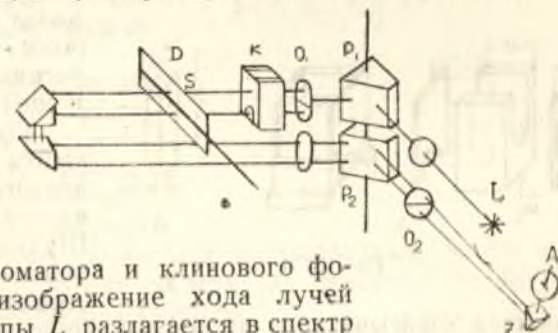


Рис. 1.

1. В приборе используется съемная кювета. Это приводит к неизбежным изменениям хода лучей и снижает воспроизводимость результатов.

2. Передвижной столик, приводимый в движение сложной рычажной системой, дает перекосы. Еще труднее добиться однообразного положения бланка. Получение средних значений оптической плотности по нескольким отдельным проколам связано со значительными погрешностями.

3. Лампа осветителя дензографа сильно нагревает кожух и входное отверстие прибора. Труба коробится, а это снижает точность отсчетов.

Эти основные недостатки прибора при быстрых съемках кривых поглощения красителей обычно не замечаются. Получение же точных и воспроизводимых значений плотности требует устранения этих источников ошибок.

### Неподвижная кювета

Вместо старой кюветы дензографа мы изготовили новую, неподвижную. Отдельные стеклянные части, показанные на рис. 2а, склеены глипталем [3], который легко изготовить по рецепту [4]. Глипталь показал себя с самой лучшей стороны — он противостоит органическим растворителям, кислотам и щелочам.

Готовая кювета устанавливается на оптическом столике дензографа на подставке, как изображено на рис. 2а. Телом Шульца такой кюветы служит основание, видимое в прорези стеклянных накладок. Раствор

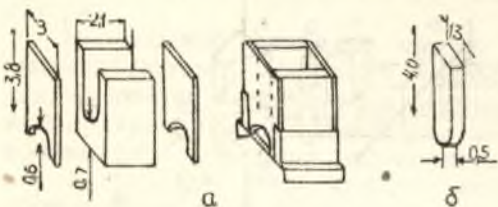


Рис. 2.

удаляется отсасывающей резиновой грушей в промежуточный сосуд (обычная плоскодонная колба).

Толщина слоя раствора в нашей кювете равна 2,1 см. Применяя три стеклянных вкладыша толщиной 0,5 см каждый, можно сократить слой раствора до 0,6 см, ступенями 1,6; 1,1 и 0,6 см. Форма и размеры вкладышей показаны на рис. 2б. Они делаются из хорошего оптического стекла и должны быть достаточно плоскопараллельными.

Если в кювету, наполненную раствором, вложить первый вкладыш и легко прижать к стеклянной накладке, он крепко прилипает к ней. Второй и третий вкладыши прижимают к первому. При аккуратном выполнении этой операции никаких перекосов не наблюдается. Пользуясь такими вкладышами, нужно иметь в виду, что они не только уменьшают плотность за счет уменьшения толщины слоя, но и увеличивают ее из-за дополнительного поглощения света материалом вкладыша и рассеяния на границах раздела. Поэтому предварительно нужно установить — насколько увеличивается оптическая плотность при внесении в кювету с водой одного вкладыша.

### Шкала оптических плотностей\*

К оправе серого клина была прикреплена прозрачная пластинка из плексигласа с нанесенной шкалой оптических плотностей (см. рис. 3а и 4а). Такую шкалу нетрудно нанести при помощи большого

штагенциркуля с точностью до 0,02 мм. Пластинка освещается неподвижным осветителем, представляющим собой жестяную коробку, внутри которой помещена автомобильная лампочка на 12 вольт (рис. 4, в).

Освещенная шкала проектируется на белый экран с помощью простого проектора (который состоит у нас из двух линз) и дает увеличение в 10 раз (рис. 4с). Можно подобрать и иную комбинацию.

Изображение подвижной шкалы совмещается с неподвижной шкалой на экране (рис. 3б). Неподвижная шкала дает возможность отсчитывать оптическую плотность с точностью до 0,01 единицы. Расстояние от экрана до подвижной шкалы — около 32 см., а от линз осветителя до шкалы — 2 см. Экран, проектор и осветитель не должны смещаться в процессе измерения плотности (см. рис. 4).

Лампочка осветителя шкалы должна включаться только в момент отсчета. Это исключает нагревание и возможное коробление плексигласовой пластинки.

Используя эту шкалу и бланк на столике, можно одновременно получать ориентировочную кривую поглощения и сразу определять точные значения плотности в любой ее точке.

Лампа осветителя дензографа должна включаться только во время фотометрирования, чтобы избежать нагрева кожуха. Еще лучше осветитель вынести за прибор, используя, например, осветитель Демкиной [5].

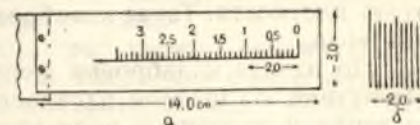


Рис. 3.

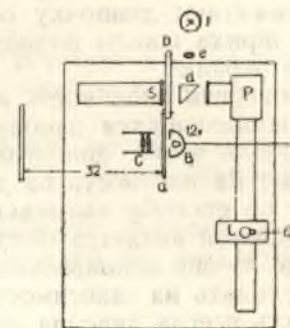


Рис. 4.

### Калибровка прибора

Прибор, приспособленный для более точных измерений, должен быть откалиброван более тщательно, чем для обычных промеров оптической плотности красителей. Калибровать приходится и волновую шкалу и серый клин.

Прежде всего, передвигая зеркало Z (рис. 1) и лампу при выдвинутом клине, добиваются равномерного освещения верхнего и нижнего поля зрения в окуляре А. Затем как зеркало, так и лампу наглухо закрепляют и далее уже не сдвигают.

Для калибрования волновой шкалы используется источник света, дающий линейный спектр: ртутные лампы разного типа, натриевое пламя, водородные и гелиевые гейслеровы трубки, вольтова дуга между металлическими электродами и т. д. Кювета предварительно снимается со столика, а на ее месте ставится большая призма полностью внутреннего отражения. Источник света располагают рядом с прибором. Изображение его при помощи маленькой линзы и призмы проектируется на щель S. Линза закрепляется между источником света и призмой (рис. 4 d, e, f).

На стороне столика, обращенной к наблюдателю, укрепляется алюминиевая пластинка для нанесения на ней калибрационных штрихов. Наблюдая в окуляр А, выводят появившуюся линию на середи-

\* Авторское свидетельство № 86865 на имя В. Н. Толмачева.

ну поля зрения. Столик останавливают и иглой накалывают точку, положение которой переносится на алюминиевую пластинку. Для удобства установки бланка на пластинке наносится реперная линия, соответствующая длине волны в сотнях микрон, например 600 мк.

Калибровка серого клина по штрихам прозрачной шкалы состоит в выяснении его линейности и в нахождении точки, соответствующей нулю плотности. Такая калибровка производится при нескольких длинах волн.

До начала калибровки необходимо поставить шкалу экрана в соответствие со шкалой плотностей. Для этого, наблюдая в окуляр А за верхней половиной поля зрения, медленно вдвигают клин и замечают момент, когда в верхнем поле справа налево надвинется легкая тень. Это начинается серебряный слой в эмульсии клина. Остановив клин, зажигают лампочку осветителя шкалы и под изображение нулевого штриха шкалы подводят начальный штрих шкалы экрана (переставляя экран).

Проверить линейность клина можно при помощи растворов веществ, подчиняющихся закону Бера (раствор Вейгерта [6], раствор туши [7]). Для этого готовят растворы разных концентраций и измеряют их плотность на дензографе. Результаты измерений обрабатывают по способу наименьших квадратов. Свободный член в уравнении прямой является поправкой к плотности.

Еще лучше использовать для этих целей стеклянные вкладыши, т. е. исходить из зависимости: плотность — толщина слоя. Такая зависимость всегда линейна для любого окрашенного раствора. В этом случае необходимо вначале определить поглощение света одним вкладышем. Для этого поступают следующим образом.

В верхний луч вводят стеклянный светофильтр или нейтральное (серое) стекло. В кювету наливают воду. При нужных длинах волн фотометрируют это стекло. Затем в кювету опускают три вкладыша и снова фотометрируют. Разность плотностей делят на три (если вкладыши одной толщины). Полученные поправки всегда нужно учитывать при использовании вкладышей. После этого удаляют серое стекло, заливают кювету любым окрашенным раствором, вставляют вкладыши (по одному) и фотометрируют.

Полученные плотности исправляют на поправку вкладыша и рассчитывают уравнение прямой. Если окажется, что в пределах ошибок опытов экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, можно считать клин линейным.

При последующей работе на приборе уже нет необходимости повторять описанные операции и каждый раз искать поправки к измеренной плотности. Мы поступаем таким образом. В верхнем луче, идущем через слой раствора, постоянно установлено серое стекло со средней плотностью в видимой области 0,60. Заполнив кювету водой (или другим растворителем), точно фотометрируют это стекло при нужной длине волны. Не удаляя серого стекла, наливают исследуемый раствор в кювету и снова фотометрируют. Разность средних значений плотностей дает искомую плотность раствора. Так как плотность находится по разности, то все поправки элиминируются серым стеклом. Серое стекло дает возможность измерять малые плотности на таком участке клина, где они удобны для фотометрирования.

Введя постоянное серое стекло в верхний луч и пользуясь вкладышами, мы получили возможность измерять оптические плотности в значительно более широком диапазоне, чем это было ранее, при

съемной и разборной кювете. Подбор концентраций, удобных для фотометрирования, значительно облегчился.

Описанные выше дополнения к прибору заметно повысили точность и воспроизводимость результатов [8]. Раньше относительная ошибка достигала 30 и более процентов при  $D=1,00$ . Теперь она в 10 раз меньше и при известном навыке можно измерять с ошибкой, не превышающей 3—4% относительных, что входит в допустимые нормы ошибок для спектрофотометров этого типа.

Таким образом, любой спектродензограф своими силами может быть превращен в спектрофотометр путем включения в него нескольких деталей. Спектродензограф нашей лаборатории дает теперь нам возможность производить значительно более точные измерения оптических плотностей растворов изучаемых комплексных соединений.

### Выводы

1. Указаны основные причины низкой точности и малой воспроизводимости результатов, получаемых на спектродензографе Гольдберга.
2. Описаны простые дополнения к прибору, резко увеличивающие точность измерений оптической плотности: постоянная кювета с вкладышами и прозрачная шкала плотностей.
3. Описана методика калибровки прибора при наличии сделанных в нем дополнений, а также дан метод измерений по разности с помощью серого стекла.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Н. П. Комарю за ряд серьезных замечаний и указаний по существу работы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Физический словарь 4, стр. 1035.
2. Н. П. Комарь и В. Н. Толмачев — ЖАХ, I сообщение, 5, 21 (1950).
3. Б. В. Михальчук — „Заводская лаборатория“, № 1, 116 (1946).
4. К. И. Андрианов, Д. А. Кардашев — Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, ОНТИ, 1936, стр. 242.
5. „Современные физ.-хим. методы анализа“ под ред. Шукарева, в I, 1932, стр. 259.
6. Ф. Вейгерт — Оптические методы химии, ОНТИ, 1934.
7. А. К. Бабко, М. М. Корсун — „Заводская лаборатория“, № 10, 1160 (1948).
8. М. В. Савостьянова — Известия АН СССР, XI, серия физич. № 4 (1947).



ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА,  
ИМЕЮЩИХ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

## Сообщение II. Диоксимин-бензидин-кобальти-ион

*Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев и Г. Ю. Новик*

Согласно литературным данным [1,2], для колориметрического определения кобальта рекомендуется реакция с диметилглиоксимом, особенно вариант Чиаротино [3], основанный на образовании красного комплексного соединения с диметилглиоксимом ( $\text{DN}_2$ ) и бензидином ( $\text{Bz}$ ). Все опубликованные по этому вопросу работы носят рецептурный характер. Состав комплекса, уравнение реакции его образования, константа соответствующего равновесия и коэффициенты молярного погашения никем до сих пор не определялись. Выяснению этих вопросов и посвящена данная работа.

Все измерения оптической плотности производились на спектродензографе Гольдберга с приспособлением для прямого отсчета [4], причем абсолютная ошибка измерений не превышала 0,02. Исходными материалами служили: водный хлорид кобальта (ОСТ 10901—40), проанализированный весовым способом, и обычные реактивные бензидин (СТ-27—1546) и диметилглиоксим (ОСТ 4433). В качестве исходных были приготовлены децимолярные спиртовые растворы бензидина и диметилглиоксима. Затем эти растворы были разбавлены в 10 раз водой. При последующем приготовлении окрашенного раствора происходило дальнейшее падение концентрации спирта до 0,6—0,7%, что уже не могло оказать заметного влияния на ход процесса. Растворы хлорида кобальта во всех случаях были водные.

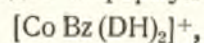
Первые ориентировочные опыты показали, что воспроизводимая окраска получается только в том случае, если раствор кобальта приливается к готовой смеси растворов бензидина и диметилглиоксима. Одновременно было установлено, что окраска развивается сравнительно медленно. По литературным данным [5], реакция эта в условиях колориметрического определения заканчивается в течение 15 минут. Однако, как видно из наших опытов, оптическая плотность устанавливается на протяжении 2 часов.

При использовании смесей очень разбавленных эквимолекулярных растворов оптическая плотность растет значительно медленнее и достигает постоянного значения только через 8 часов.

Попытки ускорить реакцию с помощью нагревания на водяной бане не дали положительных результатов, так как в этих условиях воспроизводимость результатов оказалась недостаточно удовлетвори-

тельной. Поэтому все дальнейшие опыты ставились на холоду, а измерения оптической плотности производились через 8 часов после сливания растворов.

Состав комплекса определялся по методу Жоба [6] при постоянном pH. Поскольку исходная система состоит из трех компонент ( $\text{Co}^{2+}$  ионов, диметилглиоксима и бензидина), пришлось поставить два ряда опытов: 1) при переменных концентрациях  $\text{Co}^{2+}$  иона и диметилглиоксима и большой постоянной концентрации бензидина и 2) при переменных концентрациях  $\text{Co}^{2+}$  иона и бензидина и постоянной концентрации диметилглиоксима. Результаты этих измерений в виде графиков „оптическая плотность—состав“ приведены на рис. 1. Они показывают, что при образовании окрашенного комплекса на один моль  $\text{Co}^{2+}$  ионов расходуется два моля диметилглиоксима и один моль бензидина. Такое соотношение приводит к формуле



так как, согласно указаниям Чугаева [7],  $\text{Co}^{2+}$  ион в смесях с диметилглиоксимом в присутствии аминов окисляется кислородом воздуха

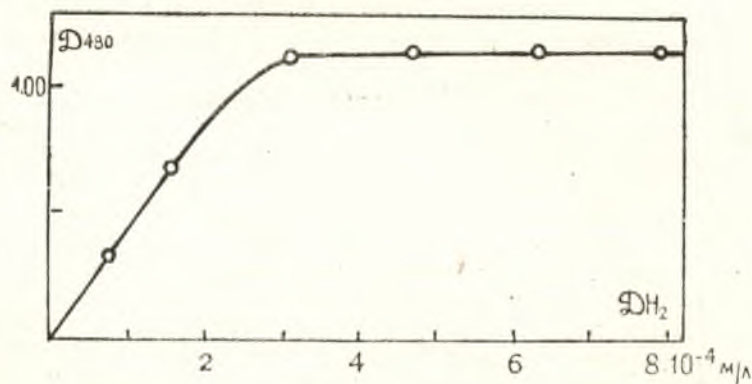
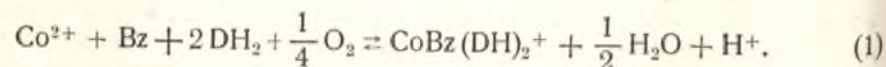


Рис. 2.

до трехвалентного состояния. В этом случае процесс образования комплекса должен выражаться уравнением:



Для выяснения возможности образования комплексов более сложного состава были поставлены опыты, при которых концентрации бензидина и  $\text{Co}^{2+}$  иона оставались неизменными, а концентрация диметилглиоксима постепенно возрастала. Как видно из графика (рис. 2), оптическая плотность таких смесей постепенно возрастает, достигает постоянного значения при концентрации диметилглиоксима, удовлетворяющей установленному составу комплекса, и в дальнейшем остается

постоянной. Такая же картина наблюдается при постоянных концентрациях  $\text{Co}^{2+}$  иона и диметилглиоксима и постепенном увеличении концентрации бензидина. Все эти опыты показали, что в системе образуется только один окрашенный комплекс вышеприведенного состава.

Для выяснения влияния на равновесие концентрации водородных ионов была исследована оптическая плотность ряда смесей, содержащих  $\text{Co}^{2+}$  ионы, бензидин, диметилглиоксим и ацетатный буфер. Измерения оптической плотности производились не ранее чем через 8 часов после сливания растворов. На рис. 3 приведен один из полученных таким путем графиков. В этом случае для составления смеси были использованы 0,002 молярные растворы, причем каждый раз

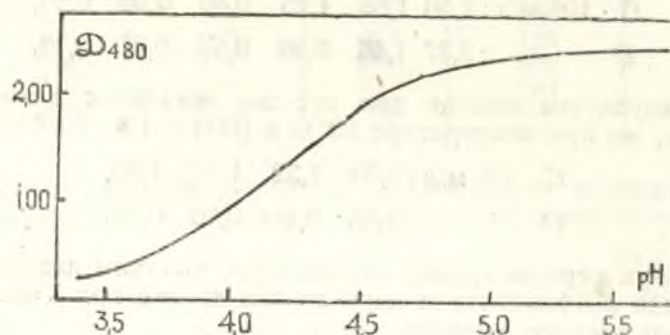


Рис. 3.

расходовалось 5 мл раствора бензидина, 10 мл раствора диметилглиоксима, 5 мл раствора хлорида кобальта и 20 мл ацетатного буфера. Через 8 часов измеряли потенциометрически с помощью хингидронового электрода pH системы, а затем ее оптическую плотность. Как видно из графика, приведенного на рис. 3, наибольшая оптическая плотность достигается при  $\text{pH} = 5,3$ . Дальнейшее повышение pH раствора вряд ли целесообразно, так как это, не вызывая увеличения оптической плотности, может повести к осаждению  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Коэффициенты молярного погашения и константа равновесия (1) определялись по способу, разработанному одним из нас. Все смеси готовились таким образом, что начальные концентрации  $\text{Co}^{2+}$  ионов и бензидина были одинаковы, начальная же концентрация диметилглиоксима превышала каждую из них ровно в два раза. Если обозначить теперь начальную концентрацию  $\text{Co}^{2+}$  иона через  $C$  и принять, что по уравнению (1) образовались  $x$  молей  $\text{Co Bz}(\text{DH})_2^+$  ионов, то равновесные концентрации компонент равновесия выразятся так:

$$[\text{Co}^{2+}] = C - x, [\text{Bz}] = C - x, [\text{DH}_2] = 2(C - x) \text{ и } [\text{Co Bz}(\text{DH})_2^+] = x.$$

В то же время  $[\text{H}^+] = h$  сохраняет в забуферированном растворе постоянное и вполне определенное значение, а  $[\text{O}_2]$  определяется растворимостью кислорода воздуха в воде [8] при данной температуре. Учитывая закон действия масс, записываем равновесие, отвечающее уравнению (1), в виде:

$$\frac{hx}{4[\text{O}_2]^{1/4}(C-x)^4} = K. \quad (2)$$

Используя это выражение как обычно, находим, что

$$\varepsilon = \frac{1}{l} \cdot \frac{D_i - D_k N}{C_i - C_k N}, \quad (3)$$

где

$$N = \sqrt[4]{\frac{D_i}{D_k}}$$

Для примера приводим результаты опытов, поставленных при температуре 30°С,  $[H^+] = 5,0 \cdot 10^{-6}$  м/л, длине слоя  $l = 2,1$  см и длине волны 480 мμ:

$$C \cdot 10^4 \text{ м/л: } 2,50 \quad 1,65 \quad 1,25 \quad 0,80 \quad 0,60 \quad 0,40,$$

$$D \quad : 2,37 \quad 1,46 \quad 0,99 \quad 0,56 \quad 0,37 \quad 0,18,$$

а также результаты опытов при тех же значениях длины волны и длины слоя, но при температуре 22°С и  $[H^+] = 1,3 \cdot 10^{-5}$  м/л:

$$C \cdot 10^4 \text{ м/л: } 2,00 \quad 1,32 \quad 1,12 \quad 1,00,$$

$$D \quad : 1,55 \quad 0,91 \quad 0,70 \quad 0,59.$$

Используя первую группу результатов, получим двадцать различных значений коэффициента молярного погашения при  $\lambda = 480$  мμ, а с их помощью среднее значение

$$\varepsilon_{480} = 5616 \pm 198.$$

Примерно такое же значение дала и вторая серия измерений.

Таблица 1

Определение константы равновесия (1) при 30°С и pH = 5,3

$C \cdot 10^4$ м/л	$D$	$K$
2,50	2,37	$4,0 \cdot 10^8$
1,65	1,46	4,3
1,25	0,99	3,8
0,80	0,56	4,3
0,60	0,37	4,7
0,40	0,18	4,1
0,30	0,10	4,0
	$K$	$4,2 \cdot 10^8$

Затем на основании закона Бера мы нашли для каждого опыта значение  $x$  и рассчитали соответствующие значения константы равновесия. В таблице 1 приведены результаты этого подсчета для опытов, поставленных при 30°С. Таким путем было найдено среднее значение константы:

$$\bar{K} = (4,2 \pm 0,3) \cdot 10^8.$$

Аналогичные подсчеты для группы опытов, проведенных при 22°С, дали

$$\bar{K} = (1,8 \pm 0,03) \cdot 10^8.$$

В таблице 2 приведены значения начальных концентраций  $Co^{2+}$  иона, вычисленные на основании закона действия масс по соответствующим значениям  $D$ ,  $\varepsilon$  и  $K$ . Как видно из таблицы, максимальная относительная ошибка составляет в этом случае всего 3,3%, т. е. почти не выходит за пределы точности нашего прибора.

Таблица 2

Результаты определения начальной концентрации  $Co^{2+}$  иона при 30°С  
 $K = 4,2 \cdot 10^8$   $\varepsilon_{480} = 5744$

$D_{480}$	$x$ м/л $\cdot 10^4$	$C_{Co^{2+}}$ м/л $\cdot 10^4$	% выхода комплекса	Найденная $C_{Co^{2+}}$ м/л $\cdot 10^4$	Найденная $C_{Co^{2+}}$ в %
2,37	2,00	2,50	80,0	2,50	100,0
1,46	1,24	1,65	75,1	1,66	101,6
0,99	0,84	1,25	66,4	1,21	97,0
0,56	0,48	0,80	60,0	0,80	100,0
0,37	0,31	0,60	52,3	0,61	101,6
0,18	0,15	0,40	38,2	0,40	100,0
0,10	0,085	0,30	28,0	0,31	103,3

В таблице 3 приведены значения коэффициентов молярного погашения  $CoBz(DH)_2^+$  иона для разных длин волн видимой части спектра.

Таблица 3

Значения коэффициентов молярного погашения  $CoBz(DH)_2^+$  иона при различных длинах волн

$\lambda_{m\mu}$	$\bar{D}$	$\lg \bar{D}$	$\lg \varepsilon$	$\bar{\varepsilon}$
540	0,41	1,6138	3,1827	1523
530	0,53	1,7243	3,2932	1964
510	0,88	1,9445	3,5134	3261
490	1,31	0,1773	3,7462	5575
480	1,55	0,1903	3,7592	5744
470	1,87	0,2718	3,8407	6929
460	2,19	0,3404	3,9093	8116
450	2,39	0,3784	3,9473	8857
440	2,69	0,4298	3,9918	9813

Как показали подсчеты, результаты которых приведены в таблице 2, в системах с небольшими концентрациями  $Co^{2+}$  ионов, бензидина и диметилглиоксима, находящимися в стехиометрическом отношении, выход окрашенного комплекса значительно ниже 100%. Следует помнить, однако, что в условиях анализа это положение резко меняется, так как оба реактива—бензидин и диметилглиоксим—берутся в большом избытке. Так, например, если принять, что к 5 мл анализируемого раствора прибавляют 5 мл однопроцентного спиртового раствора  $DH_2$  и 2 мл однопроцентного спиртового раствора бензидина, то нетрудно подсчитать, что  $C_{DH_2} = 3,6 \cdot 10^{-2}$  м/л и  $C_{Bz} = 9,0 \cdot 10^{-3}$  м/л. Далее, используя уравнение реакции (1), закон действия масс, уравнение (2) и полагая, что  $C_{Co^{2+}} = 3 \cdot 10^{-5}$  и  $[Co^{2+}] = x$ , легко находим, что при температуре 22° и pH = 4,89:

$$[Co^{2+}] = x, [CoBz(DH)_2^+] = 3 \cdot 10^{-5} - x, [Bz] = 8,97 \cdot 10^{-3} + x, [DH_2] = 3,59 \cdot 10^{-2} + 2x, [O_2] = 2,72 \cdot 10^{-4} \text{ и } [H^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ м/л.}$$

Подставляя эти значения в уравнение (2) и пренебрегая значением  $x$  по сравнению с  $3 \cdot 10^{-5}$ , сразу же убеждаемся, что  $x$  представляет собой ничтожно малую величину. Это обстоятельство указывает, что даже при очень малых начальных концентрациях  $\text{Co}^{2+}$  ионов реакция идет практически до конца, если реактивы, т. е. бензидин и диметилглиоксим взяты в избытке.

### Выводы

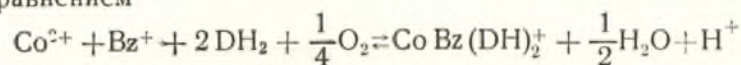
1. Установлены условия образования окрашенного комплекса, получающегося при взаимодействии  $\text{Co}^{2+}$  ионов с бензидином и диметилглиоксимом в присутствии кислорода воздуха.

2. Найдено, что при этой реакции образуется  $\text{Co Bz (DH)}_2^+$  ион.

3. Определены коэффициенты молярного погашения комплекса при различных длинах волн, лежащих в пределах его полосы поглощения.

4. Установлено, что реакцию следует проводить при  $\text{pH}=5,3$ .

5. Найдено, что для процесса образования комплекса, выражаемого уравнением



при  $30^\circ \text{C}$   $K = 4,2 \cdot 10^8$ , а при  $22^\circ \text{C}$   $K = 1,8 \cdot 10^8$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Дымов и О. А. Володина — «Завод. лаборат.», 13, № 2, 138 (1947)
2. F. D. Snell и C. T. Snell—Color Method of Analysis.
3. A. Chiarottino — Zeitschr. analyt. Chem., 96, 210 (1934).
4. В. Н. Толмачев—см. в этом томе.
5. G. Spasi и C. Masarovic—Zeitschr. analyt. Chem., 109, 126 (1937).
6. P. Job—Ann. Chim. 9, 113 (1928).
7. Л. А. Чугаев—ЖРФХО, 37, 959 (1905).
8. Chemiker Kalender, Berlin, J. Springer, 1933, II, 252.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА, ИМЕЮЩИХ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

### Сообщение III. Роданопентааквокобальто- и тетрароданокобальтоат-ионы

Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев и З. А. Коробка

Согласно указаниям Перельмана, Зворыкина и Гудимы [1] определение кобальта в виде  $\text{Co(CNS)}_4^{2-}$  иона используется чаще других методов колориметрического определения. Подробный список литературы по этому вопросу дали Томула [2] и Дымов и Володина [3]. Томула же разработал наиболее популярный вариант определения кобальта в виде  $\text{Co(CNS)}_4^{2-}$  иона в ацетоно-водных растворах.

Наша работа посвящена определению состава комплексов, которые получают при реакции между  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{CNS}^-$  ионами в ацетоно-водных растворах, измерению их коэффициентов молярного погашения и констант соответствующих равновесий [4].

Измерения оптической плотности производились на спектродензографе Гольдберга с приспособлением для прямого отсчета [5], причем абсолютная ошибка измерения не превышала 0,02. Исходными материалами были: водный хлорид кобальта (ОСТ 10901—40), проанализированный весовым путем, роданид аммония и дважды перегнанный ацетон, полученный на Харьковском реактивном заводе.

Таблица 1

Коэффициенты молярного погашения некоторых комплексных ионов кобальта при различных длинах волн

Растворитель	Формула иона	Коэффициент молярного погашения при длине волны $\mu\text{m}$					
		490	510	530	600	620	660
Вода . .	$\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$	$3,62 \pm 0,06$	$4,41 \pm 0,06$	$3,5 \pm 0,1$	—	—	—
	$\text{Co(H}_2\text{O)}_5\text{CNS}^+$	$17,0 \pm 1,0$	$19,6 \pm 1,1$	$16,3 \pm 0,3$	—	—	—
Ацетон .	$\text{Co}^{2+}$	—	—	—	$170 \pm 10$	$196 \pm 10$	$280 \pm 4$
	$\text{Co(CNS)}_4^{2-}$	—	—	—	$1330 \pm 35$	$1820 \pm 45$	$650 \pm 80$

Оптическая плотность измерялась в закрытых кюветках, так как предварительные опыты показали, что она резко падает при снижении концентрации ацетона. Например, при начальной концентрации

кобальта  $3,5 \cdot 10^{-2}$  м/л оптическая плотность снизилась вдвое при снижении концентрации ацетона на 2,5%. Из дальнейших опытов выяснилось, что оптическая плотность не зависит от порядка сливания реагирующих растворов и достигает постоянного значения через 20–30 минут после их сливания.

Работа была начата с определения коэффициентов молярного погашения  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ионов, окрашенных в розовый цвет. В качестве

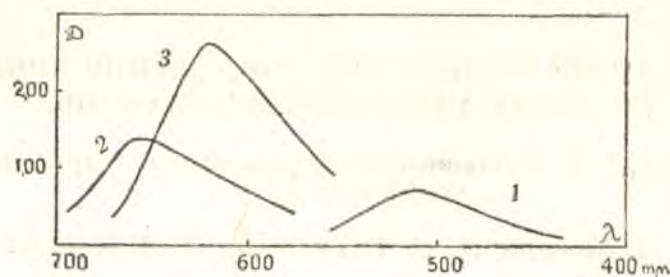


Рис. 1.

1—0,06 м р-р  $\text{CoCl}_2$  в воде, 2—хлорид кобальта в ацетоне, 3—то же в присутствии роданид-ионов.

исходного был использован 0,1 молярный раствор хлорида кобальта. Последующие концентрации готовились путем его разведения. Искомые коэффициенты вычислялись по формуле закона Бера. В таблице 1 приведены средние значения коэффициентов для трех различных длин волн, а на рис. 1 изображена кривая, показывающая изменение оптической плотности  $D$  в зависимости от длины волны  $\lambda$  для 0,06 молярного раствора.

Первые же ориентировочные опыты показали, что при добавлении водного раствора роданида к водному же раствору кобальта точка поглощения последнего не смещается, оптическая же плотность заметно возрастает. Состав образующегося комплекса определялся по методу Жоба [6] при  $\lambda = 510$  мμ путем измерения оптической плотности смесей, содержащих различные количества эквимолекулярных (0,1 м) растворов хлорида ко-

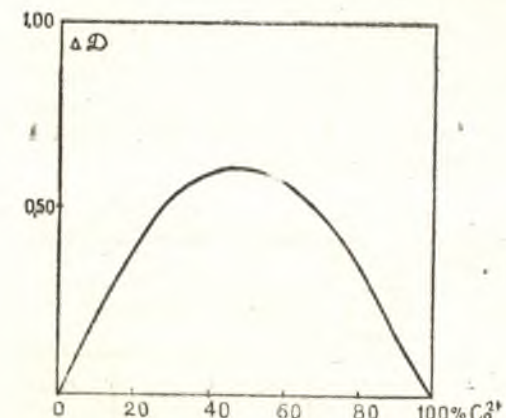
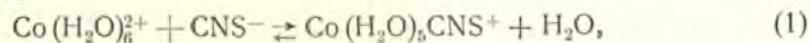


Рис. 2.

бальта и роданида аммония, при постоянном объеме смеси. Поскольку и  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и образующийся комплекс поглощают свет при  $\lambda = 510$  мμ, на диаграмму „состав — свойство“ (рис. 2) пришлось откладывать не измеренные на опыте оптические плотности, а разности  $\Delta D$  между оптической плотностью, найденной путем измерения и вычисленной для исходной концентрации  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  иона. Как видно из рис. 2, максимальное значение  $\Delta D$  отвечает смеси, содержащей равные количества эквимолекулярных растворов хлорида кобальта и роданида, т. е.  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CNS}^+$  и ону. Повторные опыты при других длинах волн дали тот же результат.

Константа реакции образования и коэффициент молярного погашения  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CNS}^+$  иона определялись по методу, разработанному одним из нас для случая, когда смесь содержит окрашенный реактив [7]. Исходя из уравнения



находим, что искомая константа  $K_1$  равна

$$K_1 = \frac{x}{(C-x)^2}, \quad (2)$$

где  $x = [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CNS}^+]$  и  $C-x = [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] = [\text{CNS}^-]$ , если начальные концентрации  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и  $\text{CNS}^-$  ионов были одинаковы и равны  $C$ . Как показано в той же статье [7]

$$x = \frac{D - C\varepsilon_2 l}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (3)$$

где  $D$  — измеренная оптическая плотность,

$l$  — длина слоя,

$C$  — начальная концентрация реагирующих ионов,

$\varepsilon_1$  — коэффициент молярного погашения  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CNS}^+$ ,

$\varepsilon_2$  —  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  иона и, наконец,

$$\varepsilon_i = \frac{1}{l} \left[ \frac{D_i}{C_i} + B \frac{D_i - nD_k}{C_i(n-B)} \right], \quad (4)$$

где индексы  $i$  и  $k$  — номера опытов, использованных для вычисления,

$$n = \frac{C_i}{C_k} \text{ и } B = \sqrt{\frac{D_i - n\varepsilon_2 l C_i}{D_k - \varepsilon_2 l C_k}}.$$

Значения коэффициента молярного погашения  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CNS}^+$  иона, найденные по данным ряда наблюдений, приведены в таблице 1.

Найденные коэффициенты молярного погашения  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CNS}^+$  ионов были использованы для вычисления  $x$  по уравнению (3), а затем и константы  $K_1$  по формуле (2). Среднее значение  $K_1$ , найденное для серии из шести опытов, приведено в таблице 2. Наибольшее отклонение от этой средней величины составляет 1,5%.

Следующая серия ориентировочных опытов показала, что интенсивность и оттенок окраски ацетонно-водных растворов, содержащих кобальт- и роданид-ионы, сильно зависят от концентрации ацетона. Поэтому вслед за изучением комплексов и равновесий, возникающих в водных растворах, было начато аналогичное исследование той же системы в чистом ацетоне.

Растворы хлорида кобальта в ацетоне окрашены в голубой цвет и дают кривые поглощения с отчетливыми максимумами при  $\lambda = 660$  мμ (рис. 1). При добавлении к таким растворам раствора роданида в ацетоне максимум поглощения сдвигается ближе к 620 мμ, что указывает на существование, по крайней мере, двух соединений с несколько различными кривыми поглощения (рис. 1).

Для определения коэффициентов молярного погашения растворов  $\text{Co}^{2+}$  иона в ацетоне были измерены оптические плотности  $2,5 \cdot 10^{-3}$  молярного раствора хлорида кобальта в ацетоне и ряда других

Таблица 2  
Константы некоторых равновесий, возникающих в водных, ацетоновых и ацетоно-водных растворах, содержащих кобальт- и роданид-ионы

Реакция образования	Константа	Значение константы при содержании ацетона в процентах:				
		—	40	50	60	100
$\text{Co}^{2+} + \text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{CNS})^+$	$K_1$	21,1	19,1	35,1	60,0	—
$\text{Co}(\text{CNS})^+ + 3\text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$	$K_2$	—	$6,8 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^4$	—
$\text{Co}^{2+} + 4\text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$	$K_3$	—	$1,3 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^{13}$
$2\text{Co}^{2+} + 5\text{CNS}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{CNS})_4^{2-} + \text{Co}(\text{CNS})^+$	$K$	—	$2,6 \cdot 10^5$	$8,7 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^9$	—

Примечание. Координационно-связанная вода ради сокращения записи не показана.

растворов, полученных из этого исходного путем разбавления. Все измерения производились в закрытой кюветке и как можно быстрее, так как вследствие улетучивания ацетона концентрация раствора сильно возрастает, а это ведет к дополнительным ошибкам. Значения коэффициентов вычислялись по закону Бера (они приведены в таблице 1).

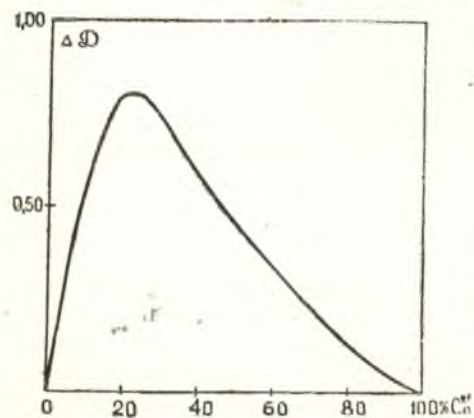
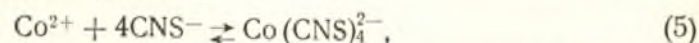


Рис. 3.

Для определения состава комплекса, образующегося в ацетоновом растворе, были измерены оптические плотности смесей, приготовленных по методу Жоба [5] из  $3 \cdot 10^{-3}$  молярных растворов хлорида кобальта и роданида аммония в ацетоне. Путем вычитания из найденных оптических плотностей соответствующих значений, вычисленных для исходных концентраций хлорида кобальта в ацетоне, установлены разности  $\Delta D$ , которые и были использованы для построения графика, приведенного на рис. 3. Очевидно, что в ацетоне получается тетрароданокобальтоат-ион, так как максимум на кривой отвечает 20% хлорида кобальта в смеси.

Определение коэффициентов молярного погашения и константы реакции образования этого комплекса производилось по тому же способу, который был использован для водных растворов. Но реакция в этом случае протекает по схеме



а в связи с этим при вычислении коэффициента молярного погашения  $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$  по формуле (4)

$$B = \sqrt{\frac{D_I - n \varepsilon I C_i}{D_K - \varepsilon I C_K}} \quad (6)$$

где  $\varepsilon$  — коэффициент молярного погашения  $\text{Co}^{2+}$  иона в ацетоне, и

$$K = \frac{x}{4^4(C-x)^5} \quad (7)$$

тогда как  $x$  выражается попрежнему формулой (3).

Проведенные таким образом определения дали значения коэффициентов молярного погашения для ряда длин волн. Например,  $\varepsilon_{\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}} = 1800 \pm 200$  для  $\lambda = 620$  мμ. Дальнейшие подсчеты дали значение константы для равновесия (5):

$$K_3 = 5,3 \cdot 10^{13}.$$

Простой подсчет показывает, что при такой огромной константе можно добиться практически полного превращения  $\text{Co}^{2+}$  ионов в  $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$  ионы, применяя достаточный избыток роданида. Исходя из этих соображений, мы измерили оптические плотности ряда растворов,

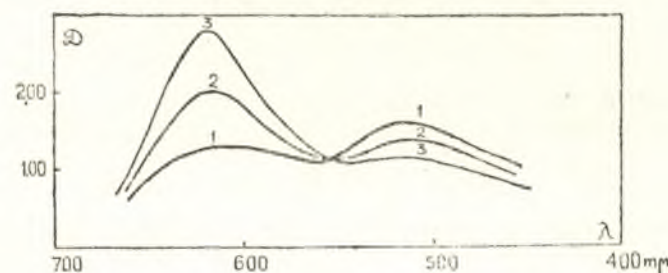


Рис. 4.

приготовленных так, что начальная концентрация  $\text{CNS}^-$  иона в 1300 и более раз превышала начальную концентрацию  $\text{Co}^{2+}$  иона, и вычислили коэффициенты молярного погашения  $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$  иона прямо по формуле Бера. Оказалось, что  $\varepsilon_{\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}} = 1860 \pm 110$  при  $\lambda = 620$  мμ.

Только теперь было начато исследование в ацетоно-водных растворах. Кривые поглощения для нескольких таких систем приведены на рис. 4. Они имеют четко выраженные максимумы при 620 и 510 мμ, причем повышение концентрации  $\text{CNS}^-$  иона приводит к возрастанию максимума при 620 мμ и снижению его при 510 мμ. В том же направлении действует и возрастание концентрации ацетона. Все это приводит к выводу, что в ацетоно-водных смесях существуют оба комплекса:  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CNS}^+$ , которому отвечает максимум при 510 мμ, и  $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$  с максимумом поглощения при 620 мμ.

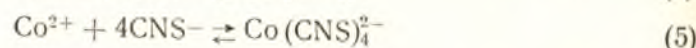
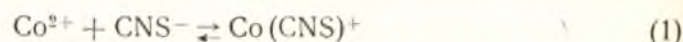
Для проверки этого заключения был определен по методу Жоба [6] состав комплексов, которые образуются в растворах, содержащих 40, 50 и 60 объемных процентов ацетона. Соответствующие графики для  $\lambda = 620$  мμ дали во всех случаях максимумы, отвечающие формуле  $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$  иона, т. е. подтвердили ранее установленный состав.

Для определения коэффициентов молярного погашения были использованы системы, содержавшие большой избыток  $\text{CNS}^-$  ионов ( $C_{\text{CNS}^-}$  в 1300 — 5000 раз выше  $C_{\text{Co}^{2+}}$ ). Смеси эти готовились так: в измерительную колбу емкостью 50 мл вводили 30,0, 25,0 или 20,0 мл водного раствора  $\text{Co}^{2+}$  иона, всыпали 2,500 г  $\text{NH}_4\text{CNS}$  и доливали до

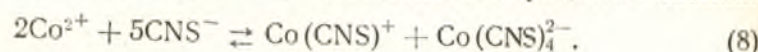
метки ацетоном. Таким путем, если пренебречь контракцией, получались системы, содержащие 40, 50 и 60 объемных процентов ацетона. Оказалось, что только в растворах, содержащих 50 и 60% ацетона, равновесие (5) сдвигается вправо практически до конца. Это дало возможность получить еще два ряда значений коэффициентов молярного погашения  $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ . В таблице 1 приведены средние значения этих коэффициентов, для вычисления которых использованы все четыре ряда опытов.

Для определения констант равновесий, возникающих в 40, 50 и 60%-ных ацетоно-водных смесях, были измерены при 510 и 620 мμ оптические плотности смесей, содержащих различные начальные концентрации  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{CNS}^-$  ионов. Отношение между этими концентрациями во всех опытах сохранялось 1:1, чтобы обеспечить образование большего количества  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CNS}^+$  иона и возможность измерения оптической плотности смесей при 510 мμ.

В этом случае приходится учитывать две реакции, протекающие по схемам:



Поскольку в таких системах оба окрашенных комплекса находятся одновременно, суммарный процесс должен выражаться схемой:



Если начальные концентрации  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{CNS}^-$  ионов равны соответственно  $C_1$  и  $C_2$  м/л,  $[\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}] = x$  и  $[\text{Co}(\text{CNS})^+] = y$ , то  $[\text{Co}^{2+}] = C_1 - x - y$  и  $[\text{CNS}^-] = C_2 - 4x - y$ . Тогда по закону действия масс для схемы (8) получаем выражение равновесия:

$$\frac{xy}{(C_1 - x - y)^2 (C_2 - 4x - y)^5} = K = K_1 \cdot K_3, \quad (9)$$

где  $K_1$  — константа равновесия, выражаемого схемой (1) и  $K_3$  — константа равновесия, выражаемого схемой (5). Значение  $x$  вычислялось по формуле:

$$x = \frac{D}{\epsilon_{\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}} l} \quad \text{при } \lambda = 620 \text{ мμ}. \quad (10)$$

Значение  $y$  вычислялось по формуле:

$$y = \frac{D - (C - x) \epsilon_{\text{Co}^{2+}} l}{l(\epsilon_{\text{Co}(\text{CNS})^+} - \epsilon_{\text{Co}^{2+}})} \quad \text{при } \lambda = 510 \text{ мμ}. \quad (11)$$

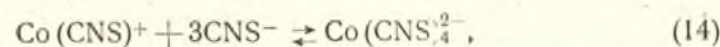
Константа равновесия для (1) рассчитывалась по формуле:

$$K_1 = \frac{y}{(C_1 - x - y)(C_2 - 4x - y)}, \quad (12)$$

а для (5) по формуле:

$$K_3 = \frac{x}{(C_1 - x - y)(C_2 - 4x - y)^4} \quad (13)$$

Константа равновесия реакции:



если считать  $\text{Co}(\text{CNS})^+$  ион, образующимся по уравнению (1), была рассчитана по формуле:

$$K_2 = \frac{x}{(C_2 - 4x - y)^3 \cdot y}. \quad (15)$$

Сопоставляя уравнения (9), (12), (13) и (15), можно видеть, что  $K = K_1 \cdot K_3$ ,  $K_3 = K \cdot K_2$  и  $K = K_1^2 \cdot K_2$ .

Результаты этих определений, приведенные в таблице 3, хорошо совпадают между собой и подтверждают таким образом ранее сделанные выводы.

Таблица 3

№№ п/п	$C_{\text{Co}^{2+}} = C_{\text{CNS}^-} \cdot 10^2$	$D_{620}$	$x$ м/л. $10^4$	$D_{510}$	$y$ м/л. $10^2$	$K$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
Раствор содержит 40 объемных процентов ацетона									
1	4,5	0,92	2,4	0,94	1,65	$3,1 \cdot 10^5$	18,8	$8,3 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^4$
2	4,2	0,70	1,8	0,85	1,45	$2,6 \cdot 10^5$	19,8	$6,6 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^4$
3	3,9	0,52	1,4	0,77	1,29	$2,4 \cdot 10^5$	19,4	$6,4 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^4$
4	3,6	0,41	1,1	0,70	1,15	$2,6 \cdot 10^5$	19,7	$6,7 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^4$
5	3,3	0,31	0,8	0,63	1,02	$2,8 \cdot 10^5$	20,0	$7,0 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^4$
6	3,0	0,18	0,5	0,55	0,85	$2,4 \cdot 10^5$	18,8	$5,7 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^4$
$K$						$2,65 \cdot 10^5$	19,1	$6,8 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^4$

Раствор содержит 50 объемных процентов ацетона

7	3,45	2,25	5,9	0,74	1,33	$10,0 \cdot 10^6$	34,5	$6,7 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^5$
8	3,30	1,97	5,2	0,70	1,25	$7,7 \cdot 10^6$	34,1	$6,6 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^5$
9	3,15	1,65	4,3	0,66	1,16	$6,5 \cdot 10^6$	32,6	$6,1 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^5$
10	3,00	1,52	3,9	0,63	1,11	$8,5 \cdot 10^6$	35,0	$6,9 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^5$
11	2,85	1,29	3,4	0,61	1,10	$11,1 \cdot 10^6$	39,4	$7,3 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^5$
$K$						$8,7 \cdot 10^6$	35,1	$6,6 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^5$

Раствор содержит 60 объемных процентов ацетона

12	3,0	1,58*	14,7	0,66	1,24	$3,2 \cdot 10^8$	65,6	$7,3 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^6$
13	2,7	2,31**	11,6	0,58	1,06	$2,4 \cdot 10^8$	59,7	$6,8 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^6$
14	2,4	2,50***	8,6	0,50	0,90	$1,8 \cdot 10^8$	54,4	$6,1 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^6$
15	2,1	2,22	5,8	0,43	0,75	$1,5 \cdot 10^8$	52,6	$5,6 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^6$
16	1,8	1,39	3,6	0,38	0,68	$2,4 \cdot 10^8$	64,1	$5,7 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^6$
$K$						$2,3 \cdot 10^8$	60,0	$6,3 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^6$

Поскольку в уравнения образования родано-комплексов кобальта концентрация водородных ионов явно не входит, pH раствора не должно влиять на результаты измерений. Действительно, оптические плотности смесей, содержащих  $8 \cdot 10^{-3}$  м/л  $\text{Co}^{2+}$  и  $3,2 \cdot 10^{-3}$  м/л  $\text{CNS}^-$  иона и 50% ацетона, подкисленные различными количествами 0,05 м раствора HCl, оказались практически одинаковыми. Не отличались они заметно и от значений, полученных без подкисления смеси. При анализе стали исходный раствор обычно нейтрализуют аммиаком до

\*  $l = 0,60$  см.

\*\*  $l = 1,10$  см.

\*\*\*  $l = 1,60$  см; в остальных случаях  $l = 2,10$  см.

появления мути  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , которую затем растворяют в нескольких каплях  $\text{HCl}$ . В таких кислых растворах оптическая плотность совершенно не зависит от изменений рН.

Константы равновесий и коэффициенты молярного погашения найдены нами для растворов в воде, ацетоне и смесях ацетона и воды. Можно было надеяться, что найденные значения коэффициентов молярного погашения должны оказаться пригодными и в случае экстракционного метода, так как согласно указаниям Завидзкого [8], изучавшего спектр поглощения тетраданокобальтата калия в 40 различных органических растворителях, спектр этот при переходе от одного растворителя к другому практически не изменяется. Действительно, специально поставленные опыты показали, что, например, при  $\lambda = 620 \text{ м}\mu$   $\epsilon = 1795$ , тогда как соответствующее значение из таблицы 1 равно  $1820 \pm 45$ .

### Выводы

1. Установлен состав комплексных ионов, образующихся в водных, ацетоновых и ацетано-водных растворах, содержащих  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{CNS}^-$ -ионы.

2. Определены коэффициенты молярного погашения этих ионов. Найденные значения приведены в таблице 1.

3. Найденны константы равновесия для различных реакций, протекающих в водных, ацетоновых и ацетано-водных растворах. Значения констант приведены в таблице 2.

4. Установлено, что при большом (1000-кратном) избытке  $\text{CNS}^-$ -ионов изменения концентрации ацетона в системе практически не отражаются на оптической плотности, если концентрация ацетона превышает 50%.

5. Найденно, что порядок сливания растворов и изменения рН, если раствор остается кислым, не сказываются на значении оптической плотности.

6. Установлено, что постоянное значение оптической плотности достигается через 30 минут после сливания растворов.

### ЛИТЕРАТУРА

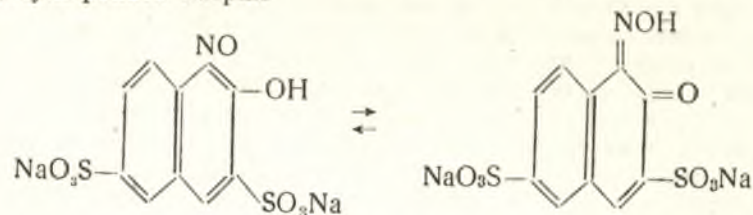
1. Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин и Н. В. Гудима—Кобальт, Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1949, стр. 103 и сл.
2. E. S. Tomula — Ztschr. anal. Chem., **83**, 6 (1931).
3. А. М. Дымов и О. А. Володина—„Завод. лаборат.“, **13**, № 2, 137 (1947).
4. А. К. Бабко—ЖАХ, **4**, 106 (1946).
5. В. Н. Толмачев, см. настоящий том.
6. P. Job—Ann. Chim., **9**, 113 (1928).
7. Н. П. Комарь, см. настоящий том.
8. J. Zawizki—Chemik Polski, **3**, 49 (1910).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА, ИМЕЮЩИХ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

### Сообщение IV. Комплексное соединение с нитрозо-Р-солью

Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев

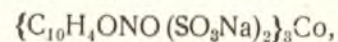
Колориметрический метод определения кобальта с помощью 1, 2, 3, 6-нитрозоафтолдисульфоната натрия или 1, 2, 3, 6-оксимнафтохинондисульфоната натрия



начал применяться сравнительно недавно. А. М. Дымов и О. А. Володина [1] отметили важность этой реакции, указали основную литературу, но сами этого процесса не исследовали. М. И. Троицкая и Т. В. Заглодина [2] привели литературу по этому вопросу полностью и использовали этот метод для определения кобальта в сульфате никеля, рудах и различных промежуточных продуктах производства никеля и кобальта. Они подтвердили, что умеренные количества других элементов не мешают этому определению. Это обстоятельство чрезвычайно ценно, так как большинство других колориметрических методов определения кобальта связано с предварительными операциями разделения.

Нитрозо-Р-соль образует окрашенные соединения со многими катионами. Из них наиболее устойчиво соединение с кобальтом [3]. Оно красного цвета и не разлагается даже при кипячении с разбавленными растворами азотной кислоты, тогда как окрашенные комплексы, которые нитрозо-Р-соль дает с другими катионами, обычно сопровождающимися кобальт, такой обработки не выдерживают и обесцвечиваются.

Кластер [3] считает, что твердое окрашенное соединение кобальта с нитрозо-Р-солью сходно по своему строению с кобальти- $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолатом и имеет формулу:



т. е. является кобальти-1, 3, 6-нитрозо-динатрийсульфонат- $\beta$ -нафтолатом. Кластеру не удалось выделить это соединение в кристаллическом состоянии. Твердым он получал его в виде черных хлопьев или красного порошка. В обоих случаях полученное вещество легко



растворялось в воде, метиловом и этиловом спирте, тогда как исходная нитрозо-Р-соль в холодной воде растворяется не очень хорошо, а в спиртах еще хуже. В последующих работах новых попыток определения состава соединения, константы его нестойкости и коэффициентов молярного погашения сделано не было. Нет в литературе и сведений относительно оптических свойств самой нитрозо-Р-соли. Выявление всех этих данных и явилось основной целью нашей работы.

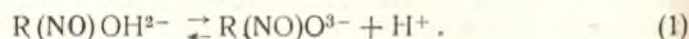
Все измерения оптической плотности были выполнены на спектродензографе Гольдберга [4] с помощью специального проекционного приспособления, разработанного Толмачевым.

Исходным веществом служил „химически чистый“ хлорид кобальта. Концентрация кобальта в запасных растворах устанавливалась весовым путем в виде сульфата кобальта, после предварительного осаждения кобальта  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом.

Нитрозо-Р-соль, служившая в качестве реактива, готовилась нитрозированием чистой Р-соли, т. е. 2, 3, 6-нафтолдисульфата натрия [3]. Полученная таким образом нитрозо-Р-соль очищалась перекристаллизацией из воды. Очистка реактива контролировалась спектрофотометрически и считалась законченной, когда повторная перекристаллизация препарата уже не вызывала изменений кривой поглощения.

Предварительные опыты, проведенные с  $1,03 \cdot 10^{-2}$ -молярным раствором нитрозо-Р-соли, показали, что она поглощает всю коротковолновую часть видимого спектра, начиная с 500 м $\mu$ . Было найдено, кроме того, что при подщелачивании раствора нитрозо-Р-соли появляется отчетливая полоса поглощения на интервале длин волн 550—630 м $\mu$  с максимумом при 590—600 м $\mu$ . При этом оказалось, что после достижения рН=9 дальнейшее подщелачивание раствора изменений оптической плотности не вызывает.

Допустим ради сокращения, что формула нитрозо-Р-соли имеет вид  $\text{Na}_2\{\text{R}(\text{NO})\text{OH}\}$ . Раствор соли должен содержать в таком случае анионы 1, 2, 3, 6-нитрозоафтолдисульфокислоты. Следующей ступенью диссоциации нитрозо-Р-соли является отщепление водородного иона гидроксильной группы по уравнению:



Коэффициенты молярного погашения  $\text{R}(\text{NO})\text{O}^{3-}$  иона и константа равновесия (1) были вычислены двумя различными способами. Прежде всего путем прямых измерений при рН=10 были найдены оптические плотности раствора, содержавшего  $1,03 \cdot 10^{-2}$  моля нитрозо-Р-соли в литре, при толщине слоя  $l=2,10$  см для 590 и 610 м $\mu$ . При этом оказалось, что  $D_{590}=1,62$  и  $D_{610}=1,52$ . Подставляя эти значения в формулу закона Бера  $D=\epsilon lc$ , нашли искомые коэффициенты молярного погашения:  $\epsilon_{590}=74,9$  и  $\epsilon_{610}=70,3$ . Затем были определены оптические плотности того же  $1,03 \cdot 10^{-2}$ -молярного раствора нитрозо-Р-соли при разных значениях рН, вычислены концентрации аниона, отвечающие измеренным плотностям, а затем подсчитаны искомые значения константы. Те же измерения были использованы для прямого вычисления константы  $K$  и значений  $\epsilon$  по формулам

$$K = \frac{D_i h_i - D_k h_k}{D_k - D_i} \quad (2)$$

и

$$\epsilon = \frac{1}{lc} \cdot \frac{D_i D_k (h_i - h_k)}{D_i h_i - D_k h_k} \quad (3)$$

предложенным Н. П. Комарем. В результате всех этих опытов и подсчетов были найдены значения коэффициентов молярного погашения  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ONO}(\text{SO}_3)_2^{3-}$  иона для различных длин волн. Эти значения сведены в таблицу 1.

Константа равновесия, найденная по методу насыщения, оказалась равной

$$K = (1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-7},$$

а та же константа, вычисленная по формуле (2),

$$K = (1,03 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}.$$

Графики оптической плотности желтобурого водного раствора нитрозо-Р-соли, содержащего  $5,75 \cdot 10^{-3}$  м/л при длине слоя  $l=2,10$  см,

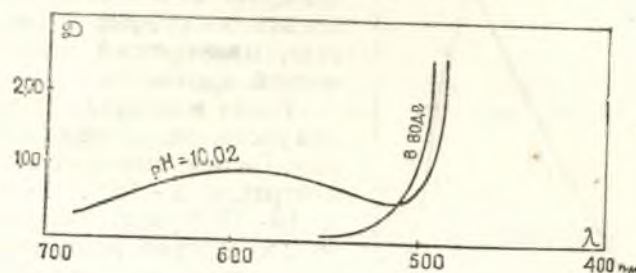


Рис. 1.

и зеленого щелочного раствора той же концентрации при рН=10,02 приведены на рис. 1.

Первые опыты по получению окрашенного комплекса соединения кобальта с нитрозо-Р-солью были поставлены на холоду. В со-

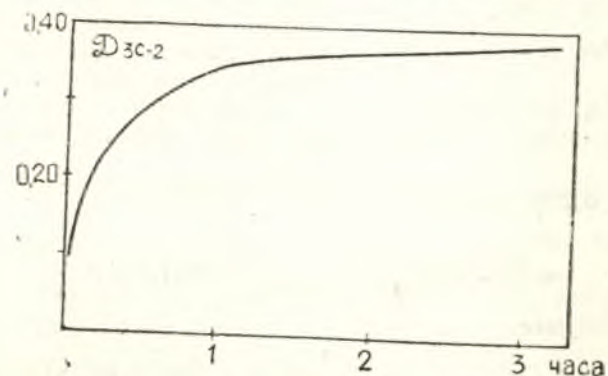


Рис. 2.

став смеси входили только эквимолекулярные растворы нитрозо-Р-соли и хлорида кобальта, взятые в стехиометрическом соотношении 3:1, и ацетатный буфер. В этих условиях при рН=5,3 в растворах, не содержащих азотной кислоты и других окислителей, розовая окраска комплекса появляется не сразу и развивается сравнительно медленно. Постепенное возрастание оптической плотности одной из таких смесей во времени показано на рис. 2. Смесь эта содержала 30 мл  $2 \cdot 10^{-4}$ -молярного раствора хлорида кобальта и 90 мл раствора нитрозо-Р-соли той же концентрации. Оптическая плотность таких сме-

сей перестает заметно изменяться через 16 часов после начала опыта. Специальные опыты показали, что та же максимальная оптическая плотность при нагревании смеси в кипящей водяной бане или сушильном шкафу достигается за 15 минут. Поскольку, однако, оптические плотности смесей, подвергавшихся нагреванию, отличались несколько худшей воспроизводимостью, мы решили проводить все опыты на холоду с 18-часовой выдержкой.

Состав комплекса определялся по способу Жоба [5]. Смесей, содержащие окрашенный комплекс, готовились следующим образом:  $a$  мл раствора хлорида кобальта смешивали с 20 мл ацетатного буфера и  $40-a$  мл эквимолекулярного раствора нитрозо-Р-соли и оставляли стоять до следующего дня. Найденные на следующий день значения оптической плотности наносили на график и определяли состав, отвечающий максимуму оптической плотности.

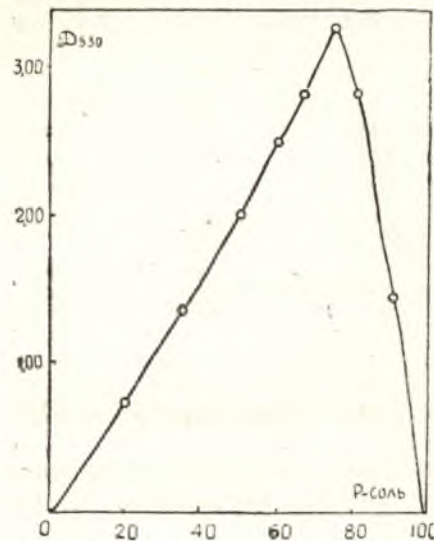
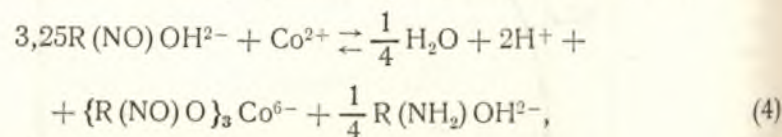


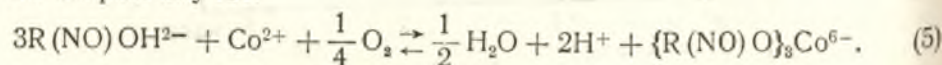
Рис. 3.

Такие измерения были проведены для растворов хлорида кобальта и нитрозо-Р-соли, имевших начальные концентрации  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $4 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $10 \cdot 10^{-4}$  м/л. Результаты серии этих измерений, приведенные на рис. 3, показывают, что максимальная оптическая плотность системы отвечает случаю, когда концентрации  $\text{Co}^{2+}$  иона и нитрозо-Р-соли относятся как 1:3, в полном соответствии с ранее опубликованными выводами Клустера [3] и Малюги [6]. Таким образом, в этом случае должно происходить окисление  $\text{Co}^{2+}$  иона в  $\text{Co}^{3+}$  ион, причем окислителем может быть и сама нитрозо-Р-соль и кислород воздуха, растворенный в воде.

В первом случае уравнение реакции, отнесенное к одному грамм-иону кобальта, имеет вид:



а во втором случае:



Хотя уравнение (5) полностью согласуется с результатами опытов по определению состава комплекса, все же решено было рассчитать константы для обоих процессов и таким образом окончательно решить вопрос о составе комплекса и уравнении его образования.

Для определения коэффициентов молярного погашения окрашенного комплекса и констант равновесий [4] была проведена серия измерений на спектродензографе. Для получения окрашенной смеси брали каждый раз 20 мл раствора, содержавшего  $\text{Co}^{2+}$  ионы и нитрозо-Р-соль в соотношении 1:3, прибавляли 10 мл буферного раствора,

оставляли стоять ночь, а на следующий день измеряли рН смеси и определяли ее оптическую плотность.

Равновесная концентрация  $\text{H}^+$  ионов определялась в каждом случае по найденному рН, равновесная концентрация кислорода находилась по таблице — „содержание кислорода в воде, насыщенной воздухом при нормальном барометрическом давлении“ [7]. Если теперь начальную концентрацию  $\text{Co}^{2+}$  ионов в опыте номер  $i$  обозначить  $C_i$ , то начальная концентрация нитрозо-Р-соли в том же опыте должна быть обозначена через  $3C_i$ . Если принять далее, что всего в том же опыте образовалось  $x_i$  молей  $\{\text{R}(\text{NO})\text{O}\}_3\text{Co}^{6-}$  ионов, то, как это видно из уравнения (5), равновесные концентрации участников равновесия для одного из опытов при  $28^\circ\text{C}$  и  $\text{pH}=4,12$ , выразятся следующим образом:

$$[\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-5}, \quad [\text{O}_2] = 2,44 \cdot 10^{-4}, \\ \{\text{R}(\text{NO})\text{O}\}_3\text{Co}^{6-} = x_i, \quad [\text{Co}^{2+}] = C_i - x_i \\ \text{и } [\text{R}(\text{NO})\text{OH}^{2-}] = (3C_i - 3x_i) \text{ м/л.}$$

Подставляя эти значения в выражение равновесия, отвечающее уравнению (5) по закону действия масс, получаем после обычных преобразований уравнение:

$$\frac{x_i}{(C_i - x_i)^4} = 5,86 \cdot 10^8 K, \quad (6)$$

причем по закону Бера, в каждом опыте за номером  $i$

$$D_i = \epsilon l x_i, \quad (7)$$

где

$D_i$  — найденная экспериментально оптическая плотность;  
 $\epsilon$  — пока неизвестный, но постоянный при данной длине волны коэффициент молярного погашения окрашенного комплекса и  
 $l$  — длина слоя раствора; в нашем случае  $l = 2,00$  см.

Применяя данный одним из нас метод независимого вычисления коэффициента молярного погашения  $\epsilon$  по формуле:

$$\epsilon = \frac{1}{l} \left[ \frac{D_i}{C_i} + B \frac{D_i - n D_k}{n C_k (n - B)} \right], \quad (8)$$

где

$$B = \sqrt[4]{\frac{D_i}{D_k}}, \quad n = \frac{C_i}{C_k},$$

а  $i$  и  $k$  — номера отдельных опытов, мы нашли, что при 550 м $\mu$   $\epsilon \sim 8500$ .

По найденному значению коэффициента  $\epsilon$  мы вычислили значения  $x_i$  для всех опытов по формуле (7), а потом соответствующие значения константы  $K$ . Среднее значение константы, полученное при этих предварительных измерениях, оказалось равным:

$$K = 4,8 \cdot 10^4.$$

Мы использовали это значение  $K$  для вычисления начальной концентрации нитрозо-Р-соли, обеспечивающей превращение  $\text{Co}^{2+}$  иона на 99,8% в окрашенный комплекс для начальной концентрации  $\text{Co}^{2+}$  иона  $1 \cdot 10^{-5}$  м/л.

Если обозначить искомую начальную концентрацию нитрозо-Р-соли через  $C$ , то при  $28^\circ\text{C}$  и  $\text{pH}=4,12$  равновесные концентрации, отвечающие уравнению (5), выразятся следующим образом:

$$\{\text{R}(\text{NO})\text{O}\}_3\text{Co}^{6-} = 9,98 \cdot 10^{-6}, \quad [\text{Co}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-8}, \\ [\text{R}(\text{NO})\text{OH}^{2-}] = C - 2,99 \cdot 10^{-5}, \quad [\text{O}_2] = 2,44 \cdot 10^{-4} \text{ и } [\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ м/л.}$$

Подставляя эти значения в выражение равновесия, отвечающее уравнению (5) по закону действия масс, и решая уравнение относительно  $C$ , находим, что искомая начальная концентрация нитрозо-Р-соли должна превышать начальную концентрацию  $\text{Co}^{2+}$  иона в 81 раз.

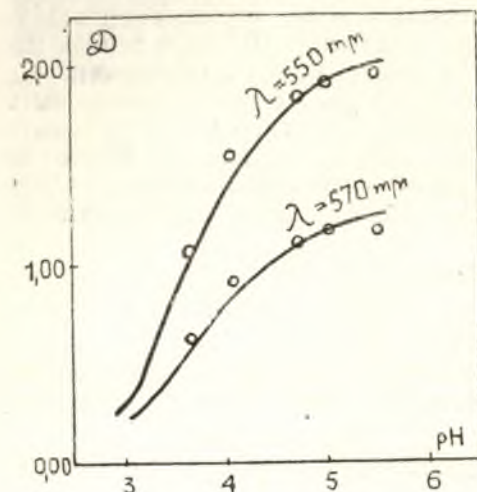


Рис. 4.

Основываясь на результатах этого подсчета, мы провели измерения оптической плотности ряда смесей, составленных таким образом, что начальная концентрация нитрозо-Р-соли в 100 и более раз превосходила начальную концентрацию  $\text{Co}^{2+}$  ионов. Во всех этих опытах выход окрашенного комплекса был практически равен 100%, и мы смогли вычислить значения коэффициентов молярного погашения окрашенного комплекса прямо по формуле:  $D_i = \epsilon l C_i$ , где  $C_i$  — начальная концентрация  $\text{Co}^{2+}$  ионов в данном опыте номер  $i$ . Найденные таким образом значения коэффициентов молярного погашения хорошо совпадают с вычисленными по формуле (8). Средние значения коэффициентов, полученных обоими способами, даны в таблице 1.

Таблица 1

Средние значения коэффициентов молярного погашения

$\lambda$ мμ	$\bar{\epsilon}_{\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ONO}(\text{SO}_3)_2^{3-}}$	$\bar{\epsilon}_{[\text{R}(\text{NO})\text{O}]_3\text{Co}^{6-}}$
630	63	
610	70	857
590	75	2360
570		5145
550	15	8518
530	25	11290
510	71	14443
490	196	17130

Найденные средние значения коэффициентов молярного погашения были использованы для расчета констант равновесий, отвечающих по закону действия масс уравнениям (4) и (5). Результаты, приведенные в таблице 2 для одной серии опытов, показывают, что закон действия масс выполняется только для уравнения (5), так как расчеты, проведенные для равновесия (4), не дают постоянного значения.

Окончательно установив уравнение процесса, мы провели ряд дополнительных измерений и вычислили константы равновесия (5) при температурах 28° и 25° С:

$$\bar{K}_{28} = (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ и } \bar{K}_{25} = (3,05 \pm 0,23) \cdot 10^4.$$

Очевидно, что сложный процесс, выражаемый уравнением (5), может быть представлен с помощью системы уравнений более простых процессов:

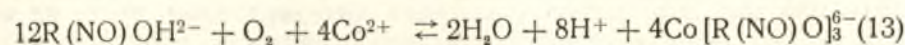
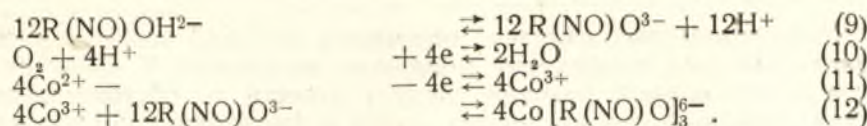


Таблица 2

Результаты вычисления константы равновесий (4) и (5) по значениям оптической плотности, полученным при  $\text{pH} = 4,12$  и 28° С

Начальная концентрация		$D$	$x$ м/л	$K_{(4)}$	$K_{(5)}$
Нитрозо-Р-соли м/л	$\text{Co}^{2+}$ м/л				
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-5}$	0,15	$8,39 \cdot 10^{-6}$	2075	37140
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$6,67 \cdot 10^{-5}$	0,61	$3,41 \cdot 10^{-5}$	4715	51150
$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,12	$6,26 \cdot 10^{-5}$	6809	54670
$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	1,64	$9,17 \cdot 10^{-5}$	8283	53620
$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	2,16	$1,21 \cdot 10^{-4}$	8836	45240

Константа суммарного процесса (13) очевидно равна константе равновесия (5), возведенной в четвертую степень, в то же время она равна произведению констант уравнений слагаемых, возведенных в степени, соответствующие взятым для каждого уравнения множителям:

$$K_{(13)} = K_{(9)}^{12} \cdot K_{(10)} \cdot K_{(11)}^4 \cdot K_{(12)}^4 = K_{(5)}^4 = 8,7 \cdot 10^{17}. \quad (14)$$

$K_{(9)}$  была найдена нами и оказалась равной  $1,03 \cdot 10^{-7}$ , константы  $K_{(10)}$  и  $K_{(11)}$ , вычисленные по значениям соответствующих нормальных потенциалов, соответственно равны:

$$K_{(10)} = 10^{83,2} \text{ и } K_{(11)} = 10^{-30,5}.$$

Подставляя эти значения в выражение (14), находим, что константа нестойкости окрашенного комплекса, равная  $\frac{1}{K_{(12)}}$ ,

$$K = 7 \cdot 10^{-36}.$$

Таким образом, окрашенный комплекс, образующийся при взаимодействии нитрозо-Р-соли с  $\text{Co}^{2+}$  ионами, является 2,6-дисульфатом хорошо известного, трудно растворимого кобальт- $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолата, используемого при весовом определении кобальта. Наличие двух  $-\text{SO}_3^-$  групп резко повышает растворимость этого соединения в воде.

Полученные нами результаты позволяют дать исчерпывающий ответ на старый вопрос [6] относительно значений pH, при которых надо вести реакцию. В качестве примера мы рассчитали выход окрашенного комплекса, а также соответственно значения оптической плотности при 550 и 570 мμ и различных значениях pH. Эти значения изображены на рис. 4 в виде сплошных линий. Опытные данные, нанесенные в виде отдельных точек, достаточно хорошо совпадают с вычисленными.

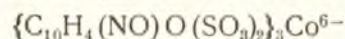
Исследованный комплекс отличается большой стойкостью и имеет очень высокий коэффициент молярного погашения. К числу недостатков исследованной реакции следует отнести то обстоятельство, что сама нитрозо-Р-соль поглощает синий и фиолетовый участки спектра, начиная с 500 м $\mu$ , и, кроме того, заметно поглощает на интервале 550—630 м $\mu$ . Это сильно сокращает интервал длин волн, на котором можно непосредственно измерять оптическую плотность интересующего нас комплекса.

Дальнейшее исследование окрашенных комплексных соединений кобальта, применяющихся при его колориметрических определениях, продолжается.

#### Выводы

1. Изучена реакция между ионами кобальта и нитрозо-Р-солью в водных растворах.

2. Подтверждено, что окрашенный комплекс имеет формулу



и является 2, 6-дисульфонат-1, 2-нитрозофталято-кобальтат-ионом.

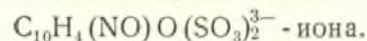
3. Найден коэффициент молярного погашения этого комплекса.

4. Константа нестойкости комплекса оказалась равной

$$K = 7 \cdot 10^{-36}$$

5. Константа диссоциации гидроксильного  $H^+$  иона нитрозо-Р-соли оказалась равной  $1,03 \cdot 10^{-7}$ .

6. Найден коэффициент молярного погашения



#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Дымов и О. А. Володина—„Завод. лабор.“, 13, 138 (1947).
2. М. И. Троицкая и Т. В. Заглодина—„Завод. лабор.“, 13, 151 (1947).
3. H. S. Klooster—Journ. Amer. Chem. Soc., 43, 746 (1921).
4. E. Goldberg—Melliand Textilberichte, 8, 447 (1927).
5. P. Job—Ann. chim, 9, 113 (1928).
6. Д. П. Малюга—ЖАХ, 2, 323 (1947).
7. Справочник ТЭ, 5, 414.

### РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ОСАДКОВ, РАСТВОРИМЫХ В ИЗБЫТКЕ РЕАКТИВА ОСАДИТЕЛЯ

Н. П. Комарь

Многие из принятых в настоящее время весовых методов анализа основаны на осаждении трудно растворимых веществ, заметно растворимых в избытке осаждающего реактива. В качестве примера можно сослаться на определение алюминия в виде амфотерной  $Al(OH)_3$  и серебра в виде  $AgCl$ , образующего комплексный  $AgCl_2^-$  ион с избытком  $Cl^-$  ионов. В прошлом прописи этих методов подвергались многократным проверкам и уточнениям и были доведены до совершенства чисто эмпирическим путем.

В эпоху бурного развития социалистической промышленности мы не имеем права тратить долгие годы для постепенного совершенствования новых методов анализа и должны использовать все пути для возможного сокращения всех методических изысканий. Ниже излагается простой метод расчета оптимальной начальной концентрации осаждающего иона, который может оказаться полезным как для систем, применяемых в количественном анализе, так и для некоторых производственных процессов.

Пусть, например, осадок образуется по уравнению



и растворяется в избытке осадителя по уравнению



за счет образования комплексного иона  $VA_2^-$ . Допустим далее, что начальная концентрация осаждаемого  $V^+$  иона равна  $d$ , а иона осадителя —  $C$ , причем  $C > d$ . Если принять, что равновесные концентрации  $V^+$  и  $VA_2^-$  ионов равны:

$$[V^+] = x \text{ и } [VA_2^-] = y,$$

то по достижении равновесия

$$[A^-] = C - (d - x) - y.$$

Применяя теперь к уравнениям (1) и (2) закон действия масс, находим:

$$x[C - (d - x) - y] = P \quad (3)$$

и

$$C - (d - x) - y = Ky, \quad (4)$$

где

$P$  — произведение растворимости соединения  $VA$  и  
 $K$  — константа диссоциации иона  $VA_2^-$ .

Совершенно очевидно, что вопрос об оптимальной начальной концентрации осаждающего реактива сводится к обеспечению минимальной растворимости осадка ВА. Растворяясь по уравнению (1), вещество ВА дает эквивалентное количество  $B^+$  ионов, а по уравнению (2) эквивалентное количество  $BA_2^-$  ионов. В этом случае, следовательно, полная растворимость вещества ВА может быть выражена уравнением

$$L = [B^+] + [BA_2^-] = x + y. \quad (5)$$

Поскольку наша задача заключается в отыскании начальной концентрации реактива  $C$ , обеспечивающей минимальную растворимость осадка  $L$ , следует выразить  $x$  и  $y$  через  $C$ , подставить эти значения в уравнение (5), а затем применить обычные методы отыскания условий минимума.

Пользуясь уравнениями (3) и (4), находим, что

$$x = \frac{P}{Ky}. \quad (6)$$

Подставляя это значение  $x$  в уравнение (4) и заменяя

$$C - d = z, \quad (7)$$

получаем:

$$K(K+1)y^3 - Kzy - P = 0,$$

откуда определяем  $y$ , а затем с помощью уравнения (6)  $x$ . После подстановки найденных таким образом значений  $x$  и  $y$  в уравнение (5) получаем:

$$L = \frac{2P(K+1)}{Kz + \sqrt{K^2z^2 + 4K(K+1)P}} + \frac{Kz + \sqrt{K^2z^2 + 4K(K+1)P}}{2K(K+1)}, \quad (8)$$

причем корень в значения  $y$  и  $x$  входит со знаком плюс, так как только в этом случае значения  $x$  и  $y$  положительны.

Если взять теперь производную от  $L$  по  $z$ , приравнять ее к нулю, а затем произвести обычные упрощения и решить полученное уравнение относительно  $z$ , то окажется, что минимальная растворимость ВА обеспечивается в том случае, когда

$$z = \sqrt{PK}$$

и

$$C = d + z = d + \sqrt{PK}. \quad (9)$$

Наконец, подставляя найденное значение  $z$  в уравнение (8), находим, что

$$L_{\min} = 2\sqrt{\frac{P}{K}}. \quad (10)$$

Формулы (9) и (10) пригодны для всех процессов, выражаемых уравнениями (1) и (2), в частности, для осаждения AgCl и HgS. В первом случае

$$P = 10^{-10} \text{ и } K = 1,8 \cdot 10^4,$$

значит оптимальная

$$C_{Cl^-} = d + \sqrt{PK} = d + 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/л,}$$

где  $d$  — начальная концентрация  $Ag^+$  иона. В то же время минимальная

$$L_{AgCl} = 2\sqrt{\frac{P}{K}} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ м/л.}$$

Найденное значение  $z$  достаточно хорошо совпадает с аналогичным значением, найденным опытным путем:

$$\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ м/л [1].}$$

В случае осаждения HgS раствором  $Na_2S$

$$P_{HgS} = 4 \cdot 10^{-54} \text{ и } K_{HgS_2^-} = 4 \cdot 10^{-2}$$

следовательно,

$$C = d + z = d + 4 \cdot 10^{-28} \text{ и } L_{\min} = 2 \cdot 10^{-26}.$$

Сопоставление этих двух случаев показывает, что оптимальную избыточную концентрацию в случае осаждения AgCl создать не так уж трудно, так как она довольно велика. В случае же осаждения HgS, рассчитывать на успех совершенно не приходится. Если учесть теперь, что в количественном анализе начальная концентрация осаждаемого иона является всегда неизвестной определяемой величиной, то станет ясно, что, кроме найденных значений  $z$ ,  $C$  и  $L_{\min}$ , необходимо выяснить закон растворения осадка при концентрациях осаждающего иона, превышающих оптимальную.

В этой области можно принять, что растворимость осадка определяется только значением  $[BA_2^-] = y$ , тогда как  $[B^+] = x \rightarrow 0$ . Тогда, пренебрегая  $x$  в уравнении (4), находим, что

$$L = y = \frac{1}{1+K}(C-d) \quad (11)$$

растворимость осадка связана с  $C$  линейно, причем угловой коэффициент прямой равен

$$\frac{1}{1+K}.$$

В случае осаждения AgCl, растворимость осадка при  $C > C_{\text{opt}}$  определяется уравнением  $y = 5,6 \cdot 10^{-5}(C-d)$ , т. е. выражается прямой линией, практически совпадающей с осью абсцисс. В случае осаждения HgS то же уравнение имеет вид  $y = 0,96(C-d)$ , т. е. выражается прямой, пересекающей ось абсцисс под углом почти в  $45^\circ$ .

Таким образом, самый вид уравнения при осаждении AgCl показывает, что даже значительное изменение начальной концентрации  $Cl^-$  иона не может сильно повлиять на растворимость.

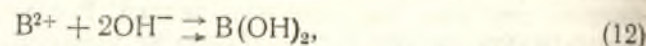
Если осаждается HgS, то уравнение, наоборот, показывает, что метод этот может дать удовлетворительные результаты лишь тогда, когда осаждение будет происходить в условиях, полностью исключающих возможность резкого возрастания концентрации  $S^{2-}$  иона. С этой целью осаждение ведут с помощью  $H_2S$  в кислой среде; если учесть при этом, что при насыщении раствора сероводородом  $[H_2S] = 0,1$ , то, применяя закон действия масс к уравнениям диссоциации  $H_2S$ , получим:

$$[S^{2-}] = \frac{1,08 \cdot 10^{-23}}{[H^+]^2}.$$

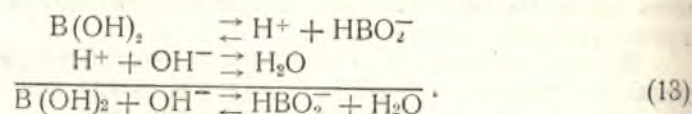
Очевидно, что уже при  $[H^+] = 1 \text{ м/л}$ ,  $[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-23}$  и растворимость HgS равна  $y = 0,96 \cdot 10^{-23}$ , т. е. исчезающе мала, тогда как в случае попыток осаждения с помощью раствора  $Na_2S$  или другого растворимого сульфида значительные потери осадка неизбежны, так как тонкая регулировка концентрации  $S^{2-}$  иона становится невозможной.

Все до сих пор сделанные выводы были получены без каких-либо дополнительных условий и допущений. В случае процессов, описы-

ваемых более сложными уравнениями чем (1) и (2), точные выводы и подсчеты становятся уже невозможными, так как зависимость между начальной концентрацией осадителя и концентрациями ионов, которые дает осаждаемое вещество, выражается уравнениями более высоких степеней, совсем не допускающими решения в радикалах или дающими их в очень громоздком виде (уравнения 3-й степени). Если учесть, однако, что в аналитической практике используются обычно вещества, собственная растворимость которых очень мала, то становится возможным приближенное решение вопроса. Рассмотрим в качестве примера осаждение амфотерной гидроокиси, протекающее по уравнению



и попробуем вычислить оптимальную начальную концентрацию щелочи  $C$ , если начальная концентрация  $B^{2+}$  иона равна  $d$  и если выпадающая гидроокись способна растворяться в избытке реактива согласно уравнениям:



Если  $[B^{2+}] = x$  и  $[HBO_2^-] = y$ , то  $[OH^-] = C - 2(d - x) - y$  и по закону действия масс:

$$x[C - 2(d - x) - y]^2 = P \quad (14)$$

и

$$y = [C - 2(d - x) - y]K, \quad (15)$$

где

$P$  — произведение растворимости гидроокиси  $B(OH)_2$ ,  
а  $K$  — константа реакции (13). При этом

$$K = \frac{K_{B(OH)_2}}{10^{-14}},$$

где  $K_{B(OH)_2}$  — константа диссоциации гидроокиси, как слабой кислоты.

Если  $P$  мало, что справедливо для большинства гидроокисей тяжелых металлов, то  $x \ll d$ . Если допустить далее, что  $C - 2d = z$ , то вместо уравнений (14) и (15) получим

$$\begin{aligned} x(z - y)^2 &= P \\ y &= (z - y)K, \end{aligned}$$

откуда

$$y = \frac{Kz}{K+1} \quad \text{и} \quad x = \frac{P(K+1)^2}{z^2}.$$

Растворимость осаждаемой гидроокиси, как видно из уравнений (12) и (13), равна:

$$L = x + y = \frac{P(K+1)^2}{z^2} + \frac{Kz}{K+1}. \quad (16)$$

Приравняв к нулю первую производную этого выражения и решая полученное уравнение относительно  $z$ , находим:

$$z = (K+1) \sqrt[3]{\frac{2P}{K}} \quad (17)$$

и

$$C = 2d + z = 2d + (K+1) \sqrt[3]{\frac{2P}{K}}.$$

Используя формулы (17), скажем, для случаев осаждения  $Cd(OH)_2$  и  $Pb(OH)_2$  раствором щелочи, находим, что для

$$Cd(OH)_2 \quad P = 2,4 \cdot 10^{-13} \quad \text{и} \quad K_{H_2CdO_2} = 10^{-19}$$

и, следовательно,

$$K = \frac{K_{H_2CdO_2}}{10^{-14}} = 10^{-5},$$

а для

$$Pb(OH)_2 \quad P = 6,8 \cdot 10^{-13}, \quad K_{H_2PbO_2} = 2 \cdot 10^{-16} \quad \text{и} \quad K = 2 \cdot 10^{-2}.$$

После подстановки этих значений получаем для  $Cd(OH)_2$ :

$$z = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/л}, \quad C = 2d + 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/л}$$

и

$$L_{\min} = 3P \sqrt[3]{\frac{K^2}{4P^2}} = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ м/л}.$$

Точно так же для  $Pb(OH)_2$ :

$$z = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ м/л}, \quad C = 2d + 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ м/л}, \quad L = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ м/л}.$$

Однако, ход кривых растворимости для этих двух веществ при концентрациях щелочи, превышающих оптимальную, различен: для  $Cd(OH)_2$  он выражается уравнением

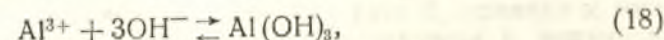
$$y = 10^{-5}(C - 2d).$$

а для  $Pb(OH)_2$

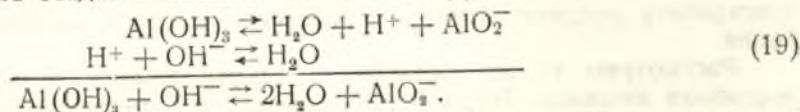
$$y = 2 \cdot 10^{-2}(C - 2d).$$

Очевидно поэтому, что, осаждая раствор, для которого  $C_{Pb^{2+}}$  неизвестна, всегда можно сильно ошибиться, тогда как в случае  $Cd^{2+}$  ионов ошибка за счет растворимости будет значительно меньше.

В качестве последнего примера рассмотрим всесторонне осаждение  $Al^{3+}$  иона в виде  $Al(OH)_3$ . Осаждение раствором щелочи происходит по уравнению



а растворение осадка в избытке щелочи по уравнению



Если начальная концентрация щелочи равна  $C$  м/л,  $Al^{3+}$  иона  $d$  м/л и в 1 л раствора после осаждения осталось  $x$  молей  $Al^{3+}$  иона и  $y$  молей  $AlO_2^-$  иона, то  $[Al^{3+}] = x$ ,  $[AlO_2^-] = y$  и  $[OH^-] = C - 3(d - x) - y$ .

Применяя к уравнениям (18) и (19) закон действия масс, получаем:

$$x[C - 3(d - x) - y]^3 = P \quad (20)$$

и

$$y = [C - 3(d - x) - y]K, \quad (21)$$

где

$$P = 1,5 \cdot 10^{-34} \quad \text{и} \quad K = K_{H_2AlO_2} / 10^{-14} = 63.$$

Очевидно, что  $x \ll d$  всегда, а  $y \ll C$  лишь в исключительных случаях. Принимая во внимание первое неравенство и полагая  $C - 3d = z$ , получаем из уравнений (20) и (21):

$$x(z - y)^3 = P \quad (22)$$

и

$$y = (z - y)K. \quad (23)$$

Определяя из этих уравнений  $x$  и  $y$  и подставляя их выражения через  $z$  в выражение растворимости  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , получаем:

$$L = x + y = \frac{P(1+K)^3}{z^3} + \frac{K}{1+K} \cdot z. \quad (24)$$

Дальше уже известным способом находим значение  $z$ , отвечающее минимальной растворимости  $L$ :

$$z = (1+K) \sqrt[4]{\frac{3P}{K}} \quad (25)$$

затем

$$C = 3d + (1+K) \sqrt[4]{\frac{3P}{K}} \quad (26)$$

и

$$L_{\min} = 4P \sqrt[4]{\frac{K^3}{27P^3}}. \quad (27)$$

Подстановка значений  $P$  и  $K$  дает

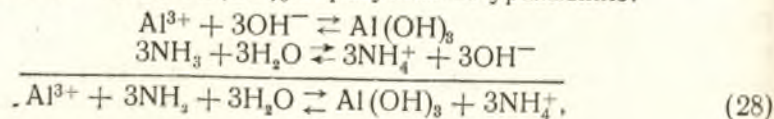
$$z_{\text{opt}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ м/л} \quad \text{и} \quad L_{\min} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ м/л.}$$

Ясно, что растворимость в оптимальных условиях удовлетворяет самым строгим требованиям количественного анализа, но в то же время очевидно, что подогнать соответствующим образом концентрацию щелочи практически невозможно. А между тем при значениях  $z > z_{\text{opt}}$  растворимость фактически определяется величиной  $y$ , причем

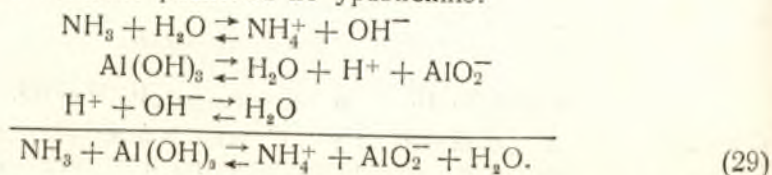
$$L = y = \frac{63}{64} z = \frac{63}{64} (C - 3d),$$

т. е. выражается прямой линией с угловым коэффициентом очень близким к единице. В этих условиях рассчитывать на хороший результат, применяя в качестве реактива раствор сильной щелочи, нельзя, так как, даже применяя очень разбавленный раствор щелочи, трудно компенсировать вредное влияние большого углового коэффициента уравнения.

Рассмотрим ту же реакцию в случае замены сильной щелочи раствором аммиака. Тогда  $\text{Al}(\text{OH})_3$  образуется по уравнению.



а растворение в избытке реактива по уравнению:



Если начальная концентрация  $\text{NH}_3$  равна  $C$ , а  $\text{Al}^{3+}$  иона  $d$  и после достижения равновесия в 1 л раствора осталось  $x$  молей  $\text{Al}^{3+}$  иона и образовалось  $y$  молей  $\text{AlO}_2^-$  иона, то  $[\text{Al}^{3+}] = x$ ,  $[\text{AlO}_2^-] = y$ ,  $[\text{NH}_4^+] =$

$= 3(d-x) + y$  и  $[\text{NH}_3] = C - 3(d-x) - y$ . Применяя к (28) и (29) закон действия масс, получаем:

$$\frac{[3(d-x) + y]^3}{x[C - 3(d-x) - y]^3} = \frac{K_{\text{NH}_3}}{P_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = K_1 = 3,9 \cdot 10^{19} \quad (30)$$

$$\text{и} \quad \frac{[3(d-x) + y]y}{C - 3(d-x) - y} = \frac{K_{\text{NH}_3} \cdot K_{\text{H}_3\text{AlO}_3}}{10^{-14}} = K_2 = 1,1 \cdot 10^{-3}. \quad (31)$$

Здесь снова  $x \ll d$ . Если положить еще  $C - 3d = z$ , то

$$\frac{(3d+y)^3}{x(z-y)^3} = K_1 \quad \text{и} \quad \frac{(3d+y)y}{z-y} = K_2.$$

Используя эту систему, можно найти  $x$  и  $y$  как функции  $z$ , подставить их значения в выражение для  $L$  и найти значение  $z_{\text{opt}}$ , обеспечивающее минимальное значение  $L$ . Опуская довольно громоздкие выкладки, даем окончательный результат:

$$z_{\text{opt}} = \sqrt[4]{\frac{3K_2}{K_1}} + (3d + K_2) \cdot \sqrt[4]{\frac{3}{K_1 \cdot K_2}}. \quad (32)$$

Подставляя в (32) значения  $K_1$  и  $K_2$  и полагая, что, например, начальная концентрация  $\text{Al}^{3+}$  иона  $d = 0,1$  м/л, находим, что

$$z_{\text{opt}} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м/л.}$$

Для значений  $z > z_{\text{opt}}$  пренебрегать величиной  $y$  уже нельзя. В этом случае, как видно из уравнения (31), при  $x \ll d$ ,  $L = y$  надо вычислять по уравнению:

$$y^2 + (3d + K_2)y - K_2z = 0, \quad (33)$$

откуда

$$y = \frac{\sqrt{(3d + K_2)^2 + 4K_2z} - (3d + K_2)}{2} = \frac{3d + K_2}{2} \left( \sqrt{1 - \frac{4K_2}{(3d + K_2)^2} \cdot z} - 1 \right).$$

В тех случаях, когда

$$\frac{4K_2}{(3d + K_2)^2} \cdot z \ll 1,$$

можно разложить корень в ряд, отбрасывая все члены ряда, кроме первых двух. Тогда

$$L = y = \frac{K_2}{3d + K_2} \cdot z \quad (34)$$

так, что, например, при  $C_{\text{Al}^{3+}} = d = 0,1$  м/л

$$L = y = 3,7 \cdot 10^{-3} z,$$

т. е. в случае применения в качестве осадителя аммиака растворимость  $L$  очень медленно растет с избытком реактива  $z$ . Далее очевидно, что при  $z_{\text{opt}}$

$$[\text{NH}_3] = C - 3d = z = 2,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{и} \quad [\text{NH}_4^+] = 3d = 0,3,$$

откуда, используя равновесие  $\text{NH}_3$ , находим, что оптимальное  $\text{pH} = 5,2$ . Найденное значение  $\text{pH}$  хорошо согласуется со значениями  $\text{pH}$ , рекомендуемыми различными авторами: Кольтгоф рекомендует фенолрот с переходом при  $\text{pH} = 6,4$ , Гилебранд и Лендель, а также Бильцы метилрот с переходом при  $\text{pH} = 4,2 - 6,2$ . Далее существуют указания, что при  $\text{pH} = 10$  растворимость  $\text{Al}(\text{OH})_3$  возрастает уже недопу-

стимо сильно с точки зрения количественного анализа. Простой подсчет показывает, что при  $pH = 10$ ,  $pOH = 4$ ,  $[OH^-] = 10^{-4}$  и  $L = [AlO_2^-] = 6,3 \cdot 10^{-3}$  м/л, как это прямо следует из уравнения (21).

Таким образом, пользуясь вышеприведенными расчетами, можно рассчитать весь процесс осаждения и даже построить кривые, характеризующие опасность повышения начальной концентрации аммиака выше определенной предела.

Контролировать осаждение  $Al(OH)_3$ , измеряя концентрацию  $NH_3$ , очень неудобно. Проще всего использовать для этой цели  $pH$  раствора, но тогда необходимо найти зависимость между растворимостью  $Al(OH)_3$ , т. е.  $L = y$  и  $[OH^-]$ . Было показано, что при  $z > z_{opt}$  растворимость выражается уравнением (34), причем  $z = C - 3d$ . Мы знаем далее, что  $[NH_3] = C - 3d - y = z - y$ , а  $[NH_4^+] = 3d + y$ . Используя равновесие аммиака, находим, что

$$\frac{[OH^-](3d + y)}{z - y} = K_{NH_3},$$

откуда

$$z = \frac{[OH^-](3d + y) + K_{NH_3} \cdot y}{K_{NH_3}}.$$

Подставляя это значение  $z$  в уравнение (34), получаем после обычных переделок и упрощений искомую зависимость:

$$y = \frac{3dK_2^*[OH^-]}{3dK_{NH_3} - K_2[OH^-]}. \quad (35)$$

Если  $d = 0,1$  м/л, то для  $[OH^-] < 10^{-5}$   $K_2[OH^-] \ll 3dK_{NH_3}$ . В этом случае

$$y = \frac{K_2}{K_{NH_3}} [OH^-] = 61,2 [OH^-], \quad (36)$$

т. е. выражается прямой линией, проходящей почти под прямым углом к оси абсцисс. Для  $[OH^-]$ , отвечающей оптимальным условиям осаждения,  $y$ , вычисленный по уравнению (36), равен  $1,04 \cdot 10^{-7}$  м/л, т. е. практически совпадает со значением, которое дает основная формула, связывающая  $y$  и  $z_{opt}$ .

Если задаться целью ограничить ошибку за счет растворения  $Al(OH)_3$  0,1% при осаждении 0,1 моля  $Al^{3+}$ , то  $y = 10^{-4}$  м/л и предельная  $[OH^-] = \frac{10^{-4}}{61,2} = 1,6 \cdot 10^{-6}$  м/л, что отвечает  $pH = 8,2$ . Таким

образом, все рекомендованные выше индикаторы вполне подходят. Наоборот, при  $pH = 10$ , т. е.  $[OH^-] = 10^{-4}$   $y = 6 \cdot 10^{-3}$ , что составляет ошибку в 6%.

### Выводы

Дан общий метод расчета условий осаждения веществ, растворимых в избытке осаждающего реактива.

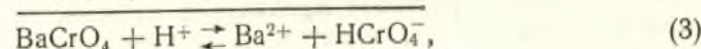
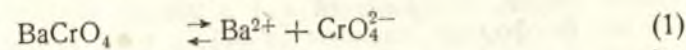
### ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Forbes а. H. J. Cole — J. Am. Chem. Soc., 43, 2427 (1921).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА ПО МЕТОДУ ЭНДРЮСА

Н. П. Комарь

Старый хроматометрический метод Эндрюса [1] сводится к осаждению  $SO_4^{2-}$  иона раствором  $BaCrO_4$  в соляной кислоте и последующему иодометрическому определению  $CrO_4^{2-}$  иона в нейтрализованном растворе [2]. Необходимые для осаждения  $Ba^{2+}$  ионы образуются по реакциям:



а затем протекает обычная реакция осаждения:



После нейтрализации системы  $NH_3$  или  $CaCO_3$  определяют оставшийся в фильтрате  $CrO_4^{2-}$  ион, концентрация которого эквивалентна начальной концентрации  $SO_4^{2-}$  иона.

Согласно прописи Кольтгофа к 100 мл воды прибавляют 5 мл 4 м  $HCl$  и 5 мл кашицы  $BaCrO_4$ , содержащей 0,5 г или  $2 \cdot 10^{-3}$  м  $BaCrO_4$ . Начальная концентрация  $H^+$  ионов в таком растворе равна 0,2 м/л, и, если по уравнению (3) в раствор перешло  $x$  молей  $Ba^{2+}$  иона, то равновесные концентрации выразятся так:

$$[H^+] = 0,2 - x, \quad [Ba^{2+}] = [HCrO_4^-] = x \text{ м/л.}$$

По закону действия масс

$$\frac{[Ba^{2+}][HCrO_4^-]}{[H^+]} = \frac{P_{BaCrO_4}}{K_{HCrO_4^-}}$$

или

$$\frac{x^2}{0,2 - x} = \frac{1,5 \cdot 10^{-8}}{3,2 \cdot 10^{-7}} = 4,7 \cdot 10^{-2},$$

где  $1,5 \cdot 10^{-8}$   $P_{BaCrO_4}$  при  $100^\circ C$ , вычисленное по данным Мещерского. Решая уравнение, находим, что

$$x = [Ba^{2+}] = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ м/л.}$$

Поскольку произведение растворимости  $BaSO_4$  при  $100^\circ C$  равно  $2,6 \cdot 10^{-10}$ , очевидно, что в условиях, предложенных Кольтгофом, в растворе может остаться лишь очень небольшая концентрация сульфат-иона:

$$[SO_4^{2-}] \approx 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ м/л.}$$



Однако, как показали последующие исследования, метод Эндрюса связан со значительными погрешностями [3, 4, 5, 6]. Основные ошибки относят за счет захвата  $\text{CrO}_4^{2-}$  иона выпадающими осадками сульфата и хромата бария, за счет восстановления дихромат-иона соляной кислотой, в присутствии которой протекает осаждение, и, наконец, за счет реакции между хроматом бария и некоторыми анионами в нейтральной среде. Поскольку метод Эндрюса, согласно указаниям Кольтофа [5], может иметь довольно широкое применение, мы решили еще раз выяснить основные причины ошибок и по возможности устранить их.

Первые опыты были проведены следующим образом: в стакан пипетировали 20 мл раствора сульфата, прибавляли 10 мл разбавленной 1:9 соляной кислоты, 0,3 г хромата бария, приготовленного по Кольтофу [5], и нагревали до кипения. После трехминутного кипячения нейтрализовали смесь раствором аммиака, свободным от карбонатов, кипятили еще три минуты и фильтровали на аппарате Витта, применяя отсасывание на платиновом конусе. Определение хромат-иона в фильтрате производилось по методу Кнопа [7] с дифениламином в качестве индикатора. К фильтрату прибавляли 30 мл смеси Кнопа, содержащей в 1 л 208 мл серной кислоты ( $d=1,84$ ) и 75 мл фосфорной кислоты ( $d=1,7$ ) и 3 капли раствора дифениламина (1 г дифениламина в 100 мл крепкой серной кислоты). К полученному синему раствору прибавляли избыток титрованного раствора сульфата железа [2], а затем дотитровывали раствором дихромата калия до перехода окраски в сине-фиолетовую. Конец титрования достаточно резок и наступает от одной капли.

Первые же опыты показали, что оригинальный метод Эндрюса в модификации Брунса и более поздние прописи А. С. Комаровского и Кольтофа [5] дают сильно пониженные результаты, так как при кипячении смеси происходит заметное окисление хлорид-ионов. Не удалось избавиться от этой вторичной реакции и понижением температуры до  $65^\circ\text{C}$ , как это видно из результатов, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Результаты определения сульфат-иона по Эндрюсу — Брунсу

№№ п/п	Взято $\text{SO}_4^{2-}$ иона мг	Найдено $\text{SO}_4^{2-}$ иона		Примечание
		мг	%	
1	22,72	21,74	95,70	Осаждение производилось при кипячении раствора
2	22,72	21,45	94,40	
3	34,10	33,64	98,67	
4	22,72	22,00	96,85	Осаждение производилось при $65^\circ\text{C}$ .
5	22,72	22,10	97,29	
6	34,10	33,06	96,94	
7	34,10	33,29	97,61	

Поскольку все прописи, основанные на применении соляной кислоты, оказались ненадежными, было решено подобрать другую кислоту, которая смогла бы обеспечить достаточную растворимость хромата бария и в то же время не окислялась хромат-ионом и не окисляла бы сама дифениламин в условиях прописи.

Прежде всего мы попытались заменить соляную кислоту азотной, рассчитывая, что она не будет действовать на дифениламин в наших разбавленных растворах.

Однако, наши расчеты не оправдались, так как результаты оказались заниженными и в то же время путем контрольных опытов было установлено слабое, но заметное воздействие нитрат-иона на индикатор.

При дальнейшем просмотре таблицы кислот мы убедились, что кислот, удовлетворяющих ранее сформулированным требованиям, почти нет. Наиболее подходящими, как по силе, так и в смысле стойкости по отношению к хромат-ионам, казались хлорозамещенные уксусные кислоты. В первую очередь была испытана трихлоруксусная кислота. Результаты сразу несколько исправились, но все же оставались неудовлетворительными. Очевидно, что повышенных результатов можно было ждать в этом случае за счет растворимости хромата бария в растворах солей, образующихся при нейтрализации, а пониженных за счет адсорбции хромат-ионов на осадках хромата и сульфата бария.

Для выяснения возможности ошибок первого рода были поставлены следующие опыты: в стакан вливали 20 мл воды (а не раствора сульфата), прибавляли 0,3 г хромата бария, 10 мл 10%-го раствора трихлоруксусной кислоты, кипятили три минуты, нейтрализовали раствором аммиака, свободным от карбонат-иона, или мелом, и оттитровывали раствор как обычно. Оказалось, что при нейтрализации аммиаком в растворе остаются лишь следы хромат-иона, тогда как в четырех контрольных опытах, при нейтрализации раствора карбонатом кальция, найдены количества хромат-иона, эквивалентные 0,29, 0,20, 0,26 и 0,29 мг серной кислоты.

Для выяснения адсорбции хромат-ионов осадком хромата бария были поставлены следующие опыты: к каждой из различных навесок хромата бария прибавляли 10 мл 10%-го раствора трихлоруксусной кислоты и 10 мл 0,1 н раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , кипятили пять минут, нейтрализовали аммиаком, снова кипятили пять минут, фильтровали, промывали и титровали.

Таблица 2

Результаты изучения адсорбции хромат-ионов осадком хромата бария

Навеска $\text{BaCrO}_4$ г	Потеряно 0,1 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ мл
0,8799	0,33
0,6685	0,38
0,0868	0,37
0,0318	0,29

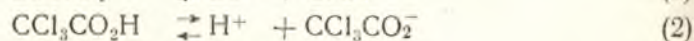
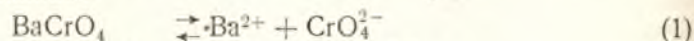
Результаты этих опытов приведены в таблице 2. Они показывают, что адсорбция хромат-иона происходит только на свежем осадке хромата бария, выпадающем при нейтрализации кислого раствора, и не зависит практически от всей массы осадка. Очевидно, что ошибка эта неизбежна при применении избытка хромата бария, т. е. при работе с суспензией хромата бария в его насыщенном растворе. Для уменьшения этой систематической ошибки следует понизить концентрацию трихлоруксусной кислоты до возможного предела и тем самым уменьшить количество хромата бария, выпадающего при нейтрализации.

Растворимость хромата бария в водных растворах трихлоруксусной кислоты не изучалась. В связи с этим для предварительной ориентировки искомые значения были вычислены, а затем проверены опытным путем.

По данным Мещерского [8], в 1 л воды при 100°С растворяется 0,043 г или  $1,7 \cdot 10^{-4}$  моля хромата бария. Ионная сила такого раствора равна примерно 0,001. Если принять, что константа диссоциации гидрохромат-иона имеет при 100° то же значение, что при 25°, т. е.  $3,2 \cdot 10^{-7}$ , а коэффициенты активности соответственно равны:  $f_{\text{OH}^-} \sim 0,98$ ,  $f_{\text{HCrO}_4^-} \sim 0,95$ ,  $f_{\text{CrO}_4^{2-}} \sim 0,77$  и  $f_{\text{Ba}^{2+}} \sim 0,78$ , то можно учесть гидролиз хромат-иона и вычислить активности барий- и хромат-ионов в насыщенном водном растворе хромата бария. Произведение этих активностей дает искомое произведение растворимости:

$$P = 1,5 \cdot 10^{-8}$$

Растворение хромата бария в растворах трихлоруксусной кислоты протекает по уравнениям:



Если начальная концентрация трихлоруксусной кислоты была равна  $C$ , то для определения шести неизвестных, входящих в наше равновесие, можно составить следующие уравнения:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{CrO}_4^{2-}} = P = 1,5 \cdot 10^{-8} \quad (4)$$

$$[\text{H}^+][\text{CCl}_3\text{CO}_2^-] = K_c [\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0,13 [\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}] \quad (5)$$

$$[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{CrO}_4^{2-}} = K_a [\text{HCrO}_4^-] \cdot f_{\text{HCrO}_4^-} = 3,2 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{HCrO}_4^-] \cdot f_{\text{HCrO}_4^-} \quad (6)$$

$$C = [\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}] + [\text{CCl}_3\text{CO}_2^-] \quad (7)$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] \quad (8)$$

$$[\text{CCl}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}^+] + [\text{HCrO}_4^-] \quad (9)$$

Здесь  $K_c = 0,13$  — концентрационная константа диссоциации трихлоруксусной кислоты и  $K_a = 3,2 \cdot 10^{-7}$  — термодинамическая константа диссоциации гидрохромат-иона взяты из таблиц Ландольта.

Положим для упрощения, что

$$\frac{[\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}]}{P} = p \quad \text{и} \quad \frac{[\text{CCl}_3\text{CO}_2^-]}{3,2 \cdot 10^{-7} \cdot f_{\text{HCrO}_4^-}} = b$$

Тогда наша система уравнений переписывается в виде:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = p \quad (10)$$

$$[\text{H}^+][\text{A}^-] = 0,13 [\text{HA}] \quad (11)$$

$$[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}] = b [\text{HCrO}_4^-] \quad (12)$$

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (13)$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] \quad (14)$$

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HCrO}_4^-] \quad (15)$$

Путем деления уравнения (10) на (12) и простого преобразования получаем:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{HCrO}_4^-] = \frac{p}{b} [\text{H}^+] \quad (16)$$

Умножая уравнение (14) на  $[\text{Ba}^{2+}]$  и используя уравнения (10) и (16), легко находим

$$[\text{H}^+] = \frac{([\text{Ba}^{2+}]^2 - p)b}{p} \quad (17)$$

Подставляя значение  $[\text{H}^+]$  из уравнения (17) в (16), находим:

$$[\text{HCrO}_4^-] = \frac{[\text{Ba}^{2+}]^2 - p}{[\text{Ba}^{2+}]} \quad (18)$$

Подставляя значение  $[\text{HA}]$  из (13) и значение  $[\text{H}^+]$  из (17) в уравнение (11), получаем:

$$[\text{A}^-] = \frac{0,13 Cp}{[\text{Ba}^{2+}]^2 b + p(0,13 - b)} \quad (19)$$

Наконец, подставляя значение  $[\text{A}^-]$  из (19),  $[\text{H}^+]$  из (17) и  $[\text{HCrO}_4^-]$  из (18) в уравнение (15), заменяя  $[\text{Ba}^{2+}] = x$  и проводя обычные преобразования, получаем уравнение пятой степени:

$$x^5 + \frac{p}{b} x^4 + \frac{p}{b}(0,13 - 2b)x^3 + \frac{p^2}{b^2}(0,13 - 2b)x^2 + \frac{p^2}{b^2}[b^2 - 0,13(b + c)]x + p^3(b - 0,13) = 0, \quad (20)$$

позволяющее вычислить  $x = [\text{Ba}^{2+}]$  для различных значений начальной концентрации трихлоруксусной кислоты  $C$ .

Таблица 3

Растворимость хромата бария в растворах трихлоруксусной кислоты при точке кипения

Концентрация $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$		Растворимость $\text{BaCrO}_4$			
%	м/л	вычисленная		измеренная	
		м/л	мг в 10 мл	мл	мг в 10 мл
5,0	0,306	0,14	355	0,053	135
2,5	0,153	0,085	215	0,029	74
1,0	0,0612	0,046	117	0,013	34
0,5	0,0306	0,025	63	0,0071	18

В таблице 3 приведены вычисленные таким образом значения растворимости хромата бария в 5%, 2,5%, 1% и 0,5% растворах трихлоруксусной кислоты. Для каждого из этих случаев сначала получали приближенное значение, полагая, что

$$f_{\text{H}^+} = f_{\text{HCrO}_4^-} = f_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{CrO}_4^{2-}} = 1$$

Тогда, например, для 5%-го раствора трихлоруксусной кислоты  $C = 0,306$  м/л,  $p = 1,5 \cdot 10^{-8}$  и  $b = K_a = 3,2 \cdot 10^{-7}$ . После подстановки этих значений в уравнение (20), получаем:

$$x^5 + 0,04717 x^4 + 6,13 \cdot 10^{-3} x^3 + 2,891 \cdot 10^{-4} x^2 - 8,847 \cdot 10^{-5} x - 4,47 \cdot 10^{-25} = 0. \quad (21)$$

В уравнении (21) величиной  $4,47 \cdot 10^{-25}$  можно пренебречь, так как очевидно, что при величине  $x$  порядка нескольких сотых моля на литр  $4,47 \cdot 10^{-25}$  много меньше любого из остальных слагаемых. Отбрасывая  $4,47 \cdot 10^{-25}$  и сокращая на  $x$ , получаем более простое уравнение:

$$x^4 + 0,04717x^3 + 6,13 \cdot 10^{-3}x^2 + 2,891 \cdot 10^{-4}x - 8,847 \cdot 10^{-5} = 0.$$

Это уравнение легко решается по схеме Горнера [9], причем оказывается, что  $x_1 = [\text{Ba}^{2+}] = 0,07$ .

Теперь можно вычислить концентрации остальных компонент равновесия и подсчитать ионную силу раствора. Подсчет дает  $\mu_1 = 0,31$ . Только теперь, зная  $\mu_1$ , можно вычислить значения коэффициентов активности отдельных ионов по способу Льюиса и Рендэла [10], используя значения средних коэффициентов активности, приведенные во II и III дополнительных томах Ландольта. Второе приближение приводит к уравнению:

$$x^4 + 0,2227x^3 + 0,02895x^2 + 6,446 \cdot 10^{-3}x - 1,972 \cdot 10^{-3} = 0.$$

Решая это уравнение, находим, что  $x_2 = 0,13$  м/л, а соответствующее  $\mu_2 = 0,46$  значительно отличается от  $\mu_1 = 0,31$ , полученного в первом случае.

Новый подсчет значений коэффициентов активности приводит к уравнению

$$x^4 + 0,2847x^3 + 0,037x^2 + 0,01053x - 3,222 \cdot 10^{-3} = 0,$$

для которого  $x_3 = [\text{Ba}^{2+}] = 0,14$ , а  $\mu_3 = 0,48$ . Дальнейшие вычисления очевидно излишни.

Таким же путем были проведены вычисления для остальных концентраций трихлоруксусной кислоты, причем оказалось, что даже в 0,5%-м растворе ее должно находиться достаточное количество барий-ионов.

Учитывая, однако, недостаточную надежность исходных данных, использованных при вычислениях, мы провели дополнительно измерения растворимости хромата бария в растворах трихлоруксусной кислоты в приборе Чугаева и Хлопина [11], некоторые детали которого были изменены нами [12]. Результаты этих измерений, приведенные в той же таблице 3, значительно отличаются от расчетных данных, но в то же время полностью подтверждают возможность использования трихлоруксусной кислоты.

Принимая во внимание возможность пополнения убыли барий-ионов в процессе осаждения сульфата за счет растворения хромата бария, мы решили использовать для осаждения суспензию хромата бария в 0,5%-м растворе трихлоруксусной кислоты. Определения производились следующим образом: к 10 мл кипящего раствора сульфата приливали 5 мл суспензии хромата бария, содержащей 4 г  $\text{BaCrO}_4$  в 100 мл 0,5%-го раствора трихлоруксусной кислоты; смесь кипятили пять минут, нейтрализовали аммиаком, не содержащим карбонат-ионов, снова кипятили пять минут и охлаждали в проточной воде. После охлаждения переводили раствор в измерительную колбочку на 25 мл, доводили до метки водой, отсасывали через плотный сухой фильтр, отбирали 20 мл фильтрата и титровали как обычно. Результаты, приведенные в таблице 4, показывают, что эта модификация метода Эндрюса в ряде случаев может оказаться полезной. Совершенно очевидно, что индикатор дифениламин можно заменить любым другим подходящим окислительно-восстановительным индикатором. Можно использовать, конечно, и физико-химические методы определения конца титрования.

Таблица 4

Результаты определения сульфат-иона при осаждении его суспензией хромата бария в 0,5%-м растворе трихлоруксусной кислоты

Взято мг	Найдено		Взято мг	Найдено	
	мг	%		мг	%
11,16	11,19	100,30	11,16	11,26	100,90
11,16	11,16	100,00	11,16	11,12	99,64
11,16	11,25	100,80	11,16	11,18	100,20
11,16	11,16	100,00	5,58	5,63	100,90
11,16	11,08	99,28	5,58	5,53	99,10
11,16	11,03	99,73	5,58	5,57	99,80

### Выводы

1. Установлено, что систематические ошибки при хроматометрическом определении сульфат-иона по Эндрюсу связаны с окислением соляной кислоты, применяемой для приготовления взвеси хромата бария.

2. Найдено, что потери хромат-иона за счет адсорбции пропорциональны количеству хромата бария, осаждающемуся при нейтрализации раствора, и практически не зависят от количества суспендированного хромата бария.

3. Показана возможность замены соляной кислоты кислотой трихлоруксусной.

4. Произведены вычисления и измерения растворимости хромата бария в водных растворах трихлоруксусной кислоты при точке кипения.

5. Данные Мещерского использованы для вычисления произведения растворимости хромата бария при  $100^\circ$ . Установлено, что  $P_{\text{BaCrO}_4} = 1,5 \cdot 10^{-8}$  при  $100^\circ\text{C}$ .

6. Дан общий метод вычисления растворимости труднорастворимых солей в кислотах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. W. Andrews—Amer. Chem. J. 11, 567 (1889).
2. Н. А. Тананаев—Объемный анализ, ГОТИ, 1939, стр. 299.
3. A. Reiter—Chem.-Zeitung, 22, 573 (1898).
4. G. Bruhns—Zeitshr. anal. Chem., 45, 573 (1906).
5. И. Кольтгоф—Объемный анализ, т. II, Госхимиздат, 1932, стр. 415.
6. G. G. Monoyu, P. L. Kirk—Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., 9 № 4, 198 (1937).
7. J. Кноп—Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 263 (1924).
8. A. Seidell—Solubilities of inorganic and organic compounds, 2-е ed., New—York, van—Nostrand Co., 1928, т. I, стр. 112.
9. А. К. Сушкевич—Основы высшей алгебры. ОНТИ НКТП СССР, 1937 стр. 161—64.
10. Д. Н. Льюис и М. Рендэл—Химическая термодинамика. ОНТИ, Ленинград, 1936, стр. 296—7.
11. Л. Чугаев и В. Хлопин—Zeitschr. anorg. allg. Chem. 86, 154 (1914).
12. Н. П. Комарь—Материалы научно-исследовательской работы кафедры хихии Украинского и-та сов. торговли за 1939/40 г. Харьков, 1940, стр. 3.

## СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА АНИОНОВ

*Н. П. Комарь, И. У. Мартыненко*

В то время как систематический ход анализа катионов давно и прочно вошел в обиход химических лабораторий, качественный анализ анионов до сих пор сводится к обнаружению отдельных их групп и последующему открытию отдельных анионов из начального раствора. Хорошо разработанную схему такого анализа дал еще в 1871 г. Н. А. Меншуткин [1]. По его схеме анионы делятся на: I группу, осаждаемую  $BaCl_2$  из нейтральных растворов; II группу, осаждаемую  $AgNO_3$  из азотнокислых растворов, и III, включающую все остальные анионы. Многие авторы использовали схему Меншуткина, слегка видоизменяя и пополняя ее отдельными реакциями.

Надо полагать, что сам Н. А. Меншуткин думал дать настоящий систематический ход анализа анионов, но, убедившись, что найти настоящие групповые реактивы-осадители для анионов очень трудно, составил схему, основанную на применении групповых реактивов-индикаторов.

В 1900 году Аберг и Герц [2] опубликовали свой систематический ход анализа анионов, основанный на последовательном осаждении магниевых, кальциевых, бариевых, цинковых, железных и серебряных солей. Несколько позднее был сделан еще ряд подобных же попыток [3], [4], но методы эти практического применения не получили, так как рекомендованные групповые реактивы не обеспечивали надлежащей полноты осаждения.

Эти неудачи снова выдвинули на первый план смешанный метод анализа анионов, т. е. фактически различные варианты схемы Меншуткина, которая использует частью осаждение, частью прямое открытие некоторых анионов.

Пожалуй, наиболее полно исследованным является метод Нойеса [5,6]. Он включает осаждение групп соляной кислоты и серной кислоты и дополнительное открытие группы окислителей и группы восстановителей. Особенно большое значение окислительно-восстановительным процессам придает Толкачев [7]. В своей книге „Качественный анализ анионов“ он обосновал последовательность открытия отдельных анионов. Систематического разделения анионов Толкачев не предлагает.

В недавно опубликованном учебнике Доббинса [8] сделана очередная попытка построения систематического хода анализа анионов. Этот ход имеет много общего со старыми схемами. Автор использует в качестве групповых реактивов осадителей  $CaAc_2$ ,  $BaAc_2$ ,  $CdAc_2$ ,  $AgAc$ , а в качестве реактивов на отдельные ионы бессистемно применяет и различные старые реакции и новые органические реактивы.

Никаких ни расчетных, ни экспериментальных обоснований своей схемы Доббинс не дает, и вопрос о полноте осаждения отдельных анионов остается открытым, так как растворимости, в частности кальциевых солей, изучены недостаточно хорошо.

Учитывая важность всякого нового систематического хода анализа анионов, мы решили проверить пригодность метода Доббинса для всех анионов, которые, согласно программным требованиям МВО СССР, полагается вводить в студенческие задачи:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ .

Результаты первых качественных проб, характеризующих отношение этих анионов к различным групповым реактивам, т. е. к  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  ионам, в нейтральной среде даны в таблице 1. Образование осадка отмечается знаком +, отсутствие осадка знаком —, образование осадка только из концентрированных растворов знаком ⊕. В той же таблице приведены сведения относительно растворимости образующихся осадков в уксусной кислоте и азотной кислоте (только для серебряных солей). Знак + означает при этом, что осадок растворяется, знак — относится к тем случаям, когда заметного растворения не наблюдалось.

Таблица 1

Отношение различных анионов к  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  ионам. Растворимость образующихся осадков в  $\text{HAc}$  и  $\text{HNO}_3$ .

Осаждаемый анион	Отношение к $\text{CaAc}_2$	Растворимость осадков в $\text{HAc}$	Отношение к $\text{BaAc}_2$	Растворимость осадков в $\text{HAc}$	Отношение к $\text{AgAc}$	Растворимость осадков в	
						$\text{HAc}$	$\text{HNO}_3$
$\text{CO}_3^{2-}$	+	+	+	+	+	+	+
$\text{SO}_3^{2-}$	+	+	+	+	—	—	—
$\text{SiO}_3^{2-}$	+	+	+	+	—	—	—
$\text{AsO}_2^-$	+	+	+	+	+	+	+
$\text{AsO}_4^{3-}$	+	+	+	+	+	+	+
$\text{PO}_4^{3-}$	+	+	+	+	+	+	+
$\text{JO}_3^-$	⊕	—	+	—	+	+	+
$\text{F}^-$	+	—	⊕	—	—	—	—
$\text{SO}_4^{2-}$	⊕	—	+	—	—	—	—
$\text{CrO}_4^{2-}$	—	—	+	—	+	—	+
$\text{BO}_2^-$	⊕	+	⊕	+	+	—	+
$\text{S}^{2-}$	—	—	—	—	+	—	+
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	—	—	—	—	+	—	+
$\text{Cl}^-$	—	—	—	—	+	—	—
$\text{Br}^-$	—	—	—	—	+	—	—
$\text{J}^-$	—	—	—	—	+	—	—
$\text{CNS}^-$	—	—	—	—	+	—	—
$\text{NO}_3^-$	—	—	—	—	—	—	—
$\text{NO}_2^-$	—	—	—	—	—	—	—

Как видно из таблицы 1, в состав I группы должны войти:  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{F}^-$ ; в состав II:  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ , в состав III  $\text{S}^{2-}$ ; в состав IV:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  и  $\text{CNS}^-$  и в состав V группы:  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  - ионы.

Кроме того, очевидно, что  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{BO}_2^-$  могут выпасть частично с I группой, если их много, и что  $\text{BO}_2^-$  и  $\text{JO}_3^-$  ионы могут выпадать постепенно при действии всех групповых реактивов.

В таблице 2 приведены значения растворимости и произведений растворимости кальциевых, бариевых, кадмиевых и серебряных солей наших анионов. Как видно из таблицы, для многих солей, осаждение которых используется при разделении анионов, растворимости до сих пор не изучены. Это касается главным образом легко гидролизующихся силикатов, арсенитов, арсенатов и фосфатов. Поэтому в первую очередь следовало изучить условия осаждения именно этих анионов.

Сопоставляя таблицы 1 и 2, можно сделать следующие заключения:

1. При использовании 1 м раствора  $\text{CaAc}_2$  по достижении полного равновесия в литре раствора может остаться лишь  $8,6 \cdot 10^{-4}$  молей  $\text{JO}_3^-$  иона. При последующем осаждении фильтрата 1 м раствором  $\text{BaAc}_2$  в 1 л раствора может остаться только  $1,3 \cdot 10^{-5}$  моля  $\text{JO}_3^-$  иона. Все эти подсчеты более или менее справедливы лишь для того случая, когда исходный раствор содержал только  $\text{JO}_3^-$  ионы. В присутствии других анионов I и II групп следует ожидать большей полноты осаждения  $\text{JO}_3^-$  иона за счет неизбежного соосаждения. При последующем осаждении IV группы анионов насыщенным раствором  $\text{AgAc}$  равновесная концентрация  $\text{JO}_3^-$  иона должна понизиться до  $7 \cdot 10^{-7}$  м/л. Но это справедливо лишь для равновесной системы, содержащей макрокристаллы  $\text{AgJO}_3$ . В отсутствие этих последних  $\text{JO}_3^-$  ионы могут целиком остаться в растворе.

При последующем определении  $\text{ClO}_3^-$  иона с помощью раствора  $\text{AgNO}_3$  в присутствии восстановителей оставшиеся  $\text{JO}_3^-$  ионы превратятся в  $\text{AgJ}$ , что при неаккуратной работе может повести к ошибкам.

2. Подобным же образом может распределиться по всем группам и  $\text{BO}_2^-$  ион, но его присутствие не может вызвать осложнений и остается лишь решить вопрос об открытии самого  $\text{BO}_2^-$  иона.

3. Сравнение произведений растворимости  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$  показывает, что при осаждении I группы анионов равным объемом 1 м раствора  $\text{CaAc}_2$  в растворе, находящемся в равновесии с макрокристаллами (а это равновесие для  $\text{CaSO}_4$  устанавливается не скоро), должно остаться около  $1,2 \cdot 10^{-4}$  м/л  $\text{SO}_4^{2-}$  иона. Этого остатка достаточно, чтобы вызвать заметную муть при добавлении равного объема 1 м раствора  $\text{BaAc}_2$ . В случае необходимости наличие  $\text{SO}_4^{2-}$  иона в осадке I группы установить не трудно.

4. Растворимость серебряных солей анионов IV группы изучена хорошо; и расчеты и опыт показывают, что эта группа очень четко отделяется от остальных анионов в азотнокислом растворе.

Поскольку полнота осаждения II, III и IV групп анионов особых сомнений не вызывает, оставалось:

а) проверить полноту осаждения отдельных анионов I группы и установить оптимальные условия ее осаждения;

б) выяснить возможность перемещения анионов I группы в следующие группы и методы устранения ошибок, которые при этом могут возникнуть.

Таблица

Осаждаемый анион	Ca <sup>2+</sup>		Ba <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>		Ag <sup>+</sup>	
	L г в 100 мл	P	L г в 100 мл	P	L г в 100 мл	P	L г в 100 мл	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,0214	6 · 10 <sup>-9</sup>	0,0218	2 · 10 <sup>-9</sup>	—	—	0,0232	6,5 · 10 <sup>-13</sup>
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,167	7,6 · 10 <sup>-8</sup>	0,0197	8,2 · 10 <sup>-7</sup>	—	—	—	—
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	—	3 · 10 <sup>-33</sup>	—	—	—	—	—	—
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,28	7,4 · 10 <sup>-7</sup>	0,022	6,5 · 10 <sup>-10</sup>	—	—	0,0212	4,5 · 10 <sup>-19*</sup>
F <sup>-</sup>	0,0216	3 · 10 <sup>-11</sup>	0,140	1,7 · 10 <sup>-6</sup>	—	—	0,0285	1,5 · 10 <sup>-20</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,20	6 · 10 <sup>-5</sup>	—	1 · 10 <sup>-10</sup>	—	—	0,0242	4,4 · 10 <sup>-23</sup>
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,23	—	0,0235	1,6 · 10 <sup>-10</sup>	—	—	57,5	2 · 10 <sup>-8</sup>
BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,11	—	—	—	—	—	0,8	6,8 · 10 <sup>-5</sup>
S <sup>2-</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl <sup>-</sup>	42,7	—	0,21	7,1 · 10 <sup>-5</sup>	—	7,1 · 10 <sup>-28</sup>	—	—
Br <sup>-</sup>	58,8	—	26,3	—	—	—	0,011	1 · 10 <sup>-10</sup>
J <sup>-</sup>	67,1	—	51,0	—	—	—	0,079	4 · 10 <sup>-13</sup>
CNS <sup>-</sup>	—	—	66,5	—	—	—	0,023	1 · 10 <sup>-16</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	55,5	—	62,7	—	—	—	—	5 · 10 <sup>-13</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	43,0	—	8,2	—	—	—	68,3	—
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	66,2	—	38,6	—	—	—	0,34	4,9 · 10 <sup>-4</sup>
			25,2				~ 10	

\* Для Ag<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>

Для выяснения полноты осаждения различных анионов были использованы следующие методы:

1. Прямой ориентировочный метод определения количества выпадающего осадка на основании измерения длины столбика осадка в калиброванном капилляре\*.

2. Определение количества аниона, оставшегося после осаждения в фильтрате:

а) путем замера длины столбика осадка, полученного при осаждении данного аниона из фильтрата, сконцентрированного выпариванием, и

б) путем обычного химического анализа фильтрата.

Прямой ориентировочный метод осуществлялся следующим образом: в пробирку для центрифугирования пипетировали определенное количество осаждаемого раствора, приливали равный объем 0,5 м раствора СаАс<sub>2</sub>, перемешивали, центрифугировали на электрической центрифуге, снимали фильтрат пипеткой и после этого еще три раза промывали осадок. Промытый осадок растворяли в кислоте. Полученный раствор обрабатывали соответственно принятым для каждого данного случая условиям осаждения, переводили в пробирку для центрифугирования, изображенную на рис. 1, осаждали анион подходящим специфическим для него реактивом и после центрифугирования замеряли длину осадка в капилляре с помощью линейки. Количество осадка определялось по графику, полученному путем аналогичного замера столбиков осадка, образовавшихся при осаждении точно известных количеств данного аниона.

Для определения количества аниона, остающегося в фильтрате, поступали так: отмеривали значительное количество раствора осаждаемого аниона известной концентрации (не менее 200 мл) в измерительную колбу, подщелачивали раствор до рН ≈ 12, осаждали равным объемом 0,5 м раствора СаАс<sub>2</sub>, отбирали аликвотную часть фильтрата, выпаривали ее до небольшого объема и определяли в ней изучаемый анион с помощью обычных методов анализа.

Применялись следующие растворы:

1. Раствор моногидрофосфата натрия. 35,8 г Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O растворяли в 1000 мл воды. Содержание PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> иона в исходном растворе определялось путем осаждения раствором молибдата аммония и последующего переосаждения в виде MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. Определение PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> иона в фильтратах после осаждения производилось объемным путем после растворения осадка фосфоромолибдата аммония в титрованном растворе щелочи [9].

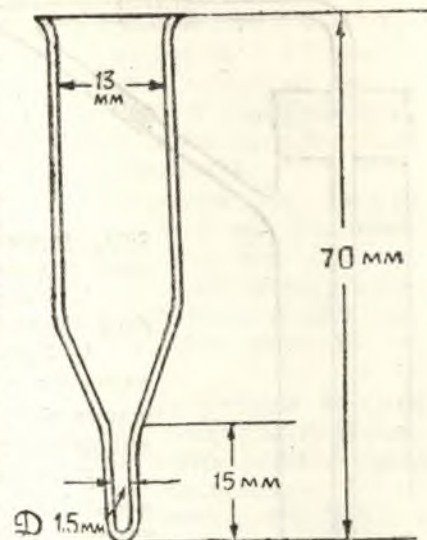


Рис. 1.

\* В ориентировочных измерениях, которые производились по этому способу, принимали участие студенты III курса Т. Ф. Сиренко, В. Л. Грановская и И. А. Рудякова.

2. Раствор арсенита натрия. 40 г  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  растворяли в воде и доводили водой до 200 мл. Определения As проводили весовым путем в виде  $\text{As}_2\text{S}_3$ , используя для осаждения приборчик, показанный на рис. 2 [10].

3. Раствор арсената натрия. 42 г  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяли в воде и доводили водой до объема 200,0 мл. Определение As производилось во всех случаях в виде  $\text{As}_2\text{S}_3$  после предварительного восстановления  $\text{AsO}_4^{3-}$  иона с помощью иодида калия [10].

4. Раствор силиката натрия. 70 г кристаллического силиката натрия растворяли в воде и доводили водой до объема 1000 мл. Содержание

$\text{SiO}_2$  устанавливалось обычным способом [11]. Чистота осадка  $\text{SiO}_2$  проверялась откуриванием с  $\text{HF}$ .

5. Раствор иодата калия. 0,10 м раствор  $\text{KJO}_3$  был приготовлен из точной навески.

6. Раствор сульфита натрия. 30 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяли в воде и доводили водой до 1 л. Содержание  $\text{SO}_3^{2-}$  иона во всех случаях определяли иодометрически [12].

В качестве растворов-осадителей применялись 0,5 м растворы  $\text{CaAc}_2$  и  $\text{BaAc}_2$ , предварительно нейтрализованные раствором щелочи. Осаждаемый раствор сначала нейтрализовали, а затем прибавляли к нему равный объем 0,1 м раствора  $\text{NaOH}$ .

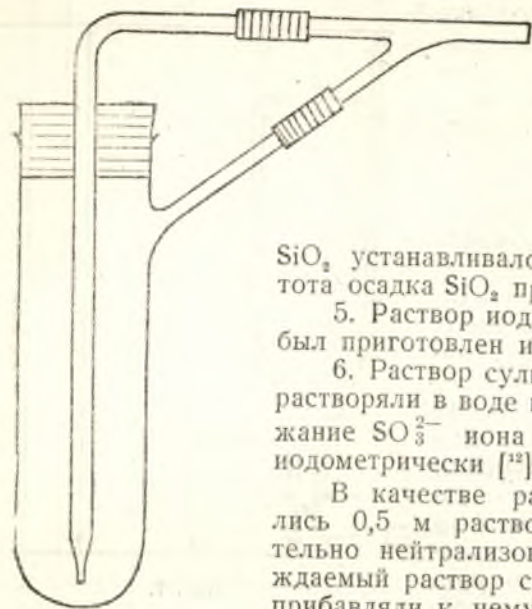


Рис. 2.

Таблица 3

Результаты изучения полноты осаждения различных анионов с помощью 0,5 м раствора ацетата кальция

Осаждаемый анион	Химические методы			Метод столбика		
	Осталось в фильтрате		Потеря в % к 0,1 м/л	Осталось в фильтрате		Потеря в % к 0,1 м/л
	мг/1 мл	м/л		мг/1 мл	м/л	
$\text{SO}_3^{2-}$	0,11	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1,4	—	—	—
$\text{SiO}_3^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,15	—	—	—
$\text{AsO}_3^{3-}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,06	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,02
$\text{AsO}_4^{3-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	0,09	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,04
$\text{PO}_4^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,015	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	0,01
$\text{JO}_3^-$	2,8	$1,6 \cdot 10^{-2}$	16	—	—	—

Результаты опытов приведены в таблице 3. Каждая из цифр таблицы является средним значением, полученным из ряда независимых определений. Данные таблицы характеризуют растворимость кальциевых солей соответствующих кислот в вышеописанных условиях осаж-

дения, а также дают представление об относительной потере при осаждении 0,2 м растворов различных анионов равным объемом 0,5 м раствора ацетата кальция. Только для трех анионов полнота осаждения изучалась обоими методами. При этом оказалось, что с точки зрения качественного анализа оба метода дают практически совпадающие результаты. Таким образом, таблица 3 подтверждает возможность осаждения всех указанных в ней анионов, кроме  $\text{JO}_3^-$  иона, с помощью раствора ацетата кальция. Очевидно, что все эти анионы вместе с  $\text{CO}_3^{2-}$  ионом, который осаждают не приходится, и  $\text{F}^-$  ионом, осаждение которого не вызывает никаких сомнений, образуют первую группу. В то же время  $\text{JO}_3^-$  ион можно включить в первую группу анионов лишь условно, так как рассчитывать на осаждение ацетатом кальция низких концентраций этого иона не приходится.

Дальнейшие опыты показали, что при осаждении  $\text{JO}_3^-$  иона из нейтральных растворов 0,5 м раствором  $\text{BaAc}_2$  в 1 мл фильтрата остается  $2,6 \cdot 10^{-2}$  мг  $\text{JO}_3^-$  иона, т. е.  $1,5 \cdot 10^{-4}$  м/л. Это отвечает потере 0,15%  $\text{JO}_3^-$  иона при осаждении 0,2 м его раствора равным объемом 0,5 м раствора  $\text{BaAc}_2$ . Измерения длины столбика осадка  $\text{AgJ}$ , получавшейся после восстановления фильтрата, дали значения несколько более низкие, но того же порядка.

Специальными опытами установлено, что в присутствии избытка раствора  $\text{NaOH}$  растворимость  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  несколько возрастает. В силу этого осаждение II группы анионов раствором  $\text{BaAc}_2$  решено было проводить после нейтрализации раствора уксусной кислотой.

В результате следующей группы опытов оказалось, что  $\text{CaAc}_2$  и  $\text{BaAc}_2$  не осаждают заметных количеств тиосульфат-иона даже в присутствии других анионов, дающих нерастворимые кальциевые и бариевые соли. Определения концентрации  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  иона производились во всех этих опытах иодометрически. Таким образом, была установлена возможность разделения сульфит- и тиосульфат-ионов.

Наконец, с помощью качественных реакций на борат-ионы по окрашиванию пламени фторидом бора или борнометилловым эфиром было показано, что незначительные осадки, образующиеся в растворах бората в условиях анализа анионов при действии ацетатов кальция и бария, представляют собой лишь карбонаты этих последних, содержащие ничтожную примесь борат-иона. В то же время при добавлении к растворам, содержащим борат-ионы, раствора  $\text{CdAc}_2$  образуется обильный студенистый осадок, который дает отчетливые реакции окрашивания пламени, тогда как фильтрат после осаждения бората кадмия этих реакций почти не дает\*. Таким образом выяснилось, что борат-ион должен быть отнесен к III группе анионов вместе с сульфид-ионом.

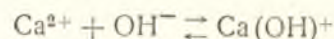
Полученные результаты позволяют наметить следующую схему систематического хода анализа анионов:

1. Приготавливают обычную содовую или водную вытяжку, если анализируемый объект полностью или частично растворяется в воде. Содовая вытяжка не должна содержать  $\text{NH}_4^+$  иона.

2. Содовую вытяжку нейтрализуют уксусной кислотой по лакмусу, приливают к полученному раствору равный объем 0,2 м раствора  $\text{NaOH}$ , а затем осаждают полученную смесь равным объемом 0,5 м раствора ацетата кальция.

\* Фильтрат выпаривался досуха и на присутствие боратов исследовался полученный остаток.

Подщелачивание раствора перед осаждением I группы анионов обязательно, так как в противном случае pH раствора может резко снизиться, а это поведет к гидролизу выпадающего осадка и возрастанию его растворимости. В самом деле, простой подсчет показывает, что, например, в 0,2 м растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  pH = 12,8. Если к такому раствору прилить равный объем 0,5 м раствора ацетата кальция, то после осаждения, как легко подсчитать,  $C_{\text{Na}^+} = 0,3$ ,  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1$  и  $C_{\text{Ac}^-} = 0,5$  м/л и даже при одновременном гидролизе  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ac}^-$  ионов pH = 8,5, т. е. уменьшается более чем на 4 единицы. В то же время в описанных выше условиях осаждения приходится учитывать лишь реакцию



подсчет дает pH = 11,6 и растворимость осадка понижается.

В этих условиях практически сполна выпадают кальциевые соли сернистой, кремневой, мышьяковистой, мышьяковой, фосфорной и фтористоводородной кислот, а также иодат кальция, если концентрация  $\text{JO}_3^-$  иона в растворе была достаточно велика.

3. Фильтрат после отделения I группы нейтрализуют уксусной кислотой до остающейся щелочной реакции на лакмус, нагревают и осаждают равным объемом 0,5 м раствора ацетата бария. Нейтрализацию нужно проводить осторожно, не допуская избытка уксусной кислоты. В этих условиях выпадают бариевые соли серной, хромовой и иодноватой кислот.

4. Фильтрат после отделения II группы анионов осаждают 0,5 м раствором ацетата кадмия, который приливают до полноты осаждения. Здесь выпадают  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{BO}_2^-$  ионы.

5. Фильтрат после отделения III группы осаждают насыщенным раствором ацетата серебра, приливая его до прекращения выделения осадка серебряных солей. При этом выпадают  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ионы, причем осадок  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  самопроизвольно превращается в  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

6. После такой обработки фильтрат может содержать лишь  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ионы, а также следы  $\text{JO}_3^-$  иона.

Дальнейшее исследование осадков ведется обычными методами.

### Выводы

1. Путем расчетов и анализов установлена возможность систематического хода анализа смеси анионов, обычно изучаемых в лабораториях качественного анализа.

2. Все анионы разбиваются при этом на пять групп:

I, в состав которой входят:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и частично  $\text{JO}_3^-$  ионы. Эта группа осаждается 0,5 м раствором  $\text{CaAc}_2$ .

II, включающую  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и частично  $\text{JO}_3^-$  ион. Все они осаждаются 0,5 м раствором  $\text{BaAc}_2$ .

III, в состав которой входят  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{BO}_2^-$  ионы, осаждаемые 0,5 м раствором  $\text{CdAc}_2$ .

IV, состоящую из  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ионов, осаждаемую насыщенным раствором  $\text{AgAc}$ .

V, включающую  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  ионы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Меншуткин—Аналитическая химия. С.-Петербург, 1888, стр. 184—232.
2. Abegg и Herz—Zeitschr. anorg. Chem. 23, 236 (1900).
3. Benedikt и Snell—Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 736 (1905).
4. Ф. Миллобендзкий, ЖРФХО, 41, 1301 (1909).
5. А. А. Noyes—Journ. Amer. Chem. Soc., 34, 609 (1912).
6. А. Нойес—Руководство по качественному химическому анализу. ОНТИ, Госхимтехиздат, 1934, стр. 115 и сл.
7. С. А. Токачев—Качественный анализ анионов, Изд. ЛГУ, 1939
8. J. T. Dobbins—Semi-Microqualitative Analysis, N. York, J. Wiley and Sons Inc. 1943.
9. В. Гиллебранд и Г. Лендель—Практическое руководство по неорганическому анализу. ОНТИ, Москва, 1935, стр. 607—13.
10. Там же, стр. 241.
11. „Химические реактивы“, Саратовск. ОНТИ НКТП СССР, 1935, стр. 277.
12. J. M. Kolthoff—Zeitschr. analyt. Chem. 60, 448 (1921).



ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА ПРИ АЦЕТИЛЕНОВОЙ  
СВАРКЕ*Н. П. Комарь*

В производственных условиях часто пользуются газосваркой при работах в плохо вентилируемых помещениях, например, при сварке разного рода баков, хранилищ для горючего и т. п., не принимая никаких специальных мер предосторожности. А между тем, как это видно из дальнейшего, при неблагоприятном стечении обстоятельств сварка в таких условиях может привести к чрезвычайно тяжелым последствиям.

При сварке подземного мазутохранилища емкостью около 15 м<sup>3</sup> рабочие сообщили мастеру, что в воздухе чувствуется сладковатый запах, которого они при сварке обычно не ощущают. Участковый санитарный инспектор, вызванный мастером, дал указание немедленно прекратить работу и взял на месте несколько проб воздуха в сухие, предварительно эвакуированные бутылки. В акте инспекции было указано, что ацетилен получался в аппаратах „МГ“ и „Рекорд“, заряженных карбидом кальция „Сантехстроя“ и „Теплосети“. Пробы карбида были отобраны нами. Взять пробы ацетилена непосредственно из генераторов никто, к сожалению, не догадался, генераторы были переброшены на другой участок работы, перезаряжены и продолжали работать.

Таким образом, в нашем распоряжении находились лишь четыре уникальных пробы воздуха и вполне достаточное для полного анализа количество карбида кальция. Анализы надо было провести как можно скорее, так как до их окончания была приостановлена сварка мазутохранилища. Но в то же время начинать исследование прямо с анализа проб воздуха мы не могли, так как проб этих было мало и возможность их повторного взятия была исключена. Надо было наперед установить косвенным путем возможную причину появления слаковатого запаха и лишь после этого приступить к окончательному анализу.

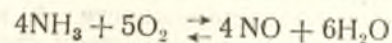
Прежде всего были выписаны все примеси, которые, согласно литературным данным [1], могут содержаться в неочищенном ацетилене. Физические свойства этих примесей и ощущения, наблюдаемые при их вдыхании, описаны в книге Лазарева и Астраханцева [2]. Сравнение этих данных с фактической картиной показало, что обычные примеси к техническому ацетилену в данном случае никакой роли не играли.

Аналогичное изучение свойств продуктов сгорания различных примесей к ацетилену привело к мысли, что наиболее вероятной причиной появления сладковатого запаха могли оказаться окислы азота.

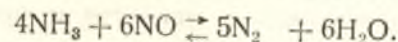
По условиям работы окислы азота могли образоваться за счет сгорания азота или аммиака, являющегося постоянной составной частью технического ацетилена.

Первая реакция, т.е. непосредственное окисление азота, являющегося примесью к сжатому кислороду, может играть лишь незначительную роль, так как согласно данным Нернста для воздуха при  $1000^\circ$  количество образующейся окиси азота составляет лишь  $\sim 2\%$  теоретического выхода, а при  $3500^\circ$ , т.е. температуре кислородно-ацетиленового пламени, достигает  $6\%$ . В данном же случае, т.е. при очень незначительном относительном содержании азота в кислороде, эти выходы должны быть гораздо меньше.

Совсем иначе обстоит дело в случае окисления аммиака, который может получаться в сравнительно больших количествах одновременно с ацетиленом, если исходный карбид кальция содержит какие-нибудь нитриды. Смешиваясь с кислородом и попадая в кислородно-ацетиленовое пламя, температуру которого можно принять за  $3500^\circ$ , аммиак может реагировать по следующим уравнениям:



и



Первая реакция приводит к образованию ядовитых окислов азота, а вторая — безвредного азота.

Первая реакция лежит в основе производства азотной кислоты из аммиака. По литературным данным [3] для этой реакции

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^5}{P_{\text{NO}}^4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6},$$

где

$$\lg K_p = -\frac{216300}{4,57T} - 1,75 \lg T + \frac{0,007}{4,57} T - 8,4.$$

Используя эти уравнения, находим, что при  $3500^\circ$   $\lg K_p = -23$  и, следовательно, парциальная упругость окиси азота

$$P_{\text{NO}} = P_{\text{NH}_3} \sqrt[4]{\frac{10^{23} \cdot P_{\text{O}_2}^5}{P_{\text{H}_2\text{O}}^6}}$$

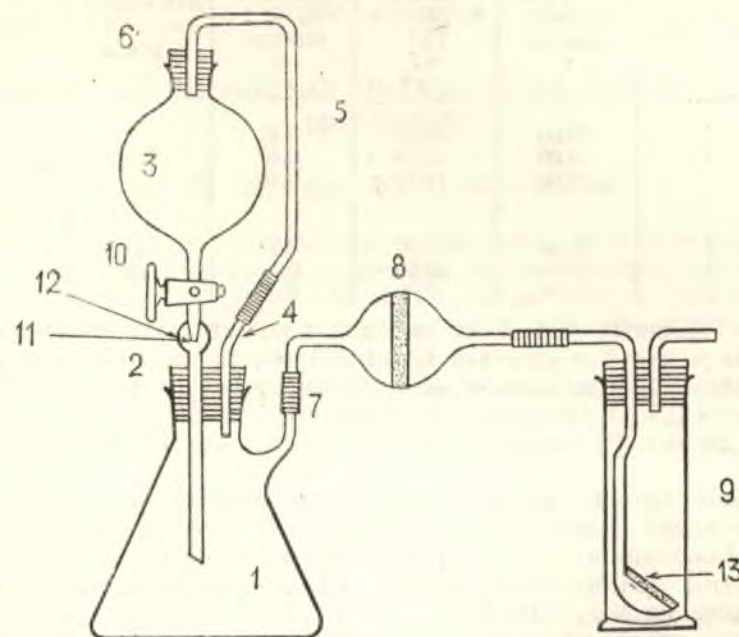
т.е. почти в миллион раз больше парциальной упругости аммиака. Таким образом, в условиях газосварки весь аммиак, попадающий в пламя, должен был бы превращаться в окислы азота, за исключением той его части, которая будет расходоваться на побочные реакции, приводящие к образованию азота. По литературным данным [4] эти побочные реакции сказываются тем меньше, чем быстрее газовая смесь выводится из зоны реакции, причем существующие заводские установки дают при использовании в качестве катализатора платины  $95\%$  выхода окислов азота.

При сварке железа мы имеем дело также не с простым горением аммиака, а с каталитическим его окислением на поверхности окиси железа, которая по литературным данным [5] способствует конверсии в окись азота до  $83,5\%$  поступающего на нее аммиака. Так как при сварке пламя горелки направлено прямо на большую массу железа, сравнительно хорошо отводящую тепло, можно рассчитывать на до-

статочно быстрое охлаждение продуктов реакции, а в этих условиях образующаяся окись азота не сможет полностью диссоциировать на азот и кислород и неизбежно должна попадать в окружающую атмосферу.

Поскольку возможность образования окислов азота из аммиака в условиях сварки подтверждалась, надо было прежде всего установить наличие аммиака в ацетилене, получавшемся из обоих сортов карбида кальция.

Анализ производился следующим образом: в колбу 1 прибора, изображенного на рисунке, вводили  $25$  г измельченного карбида каль-



ция. Колбу сразу же закрывали каучуковой пробкой 2 со вставленными в нее капельной воронкой 3, емкостью  $250$  мл, и трубкой 4. Как показано на рисунке, трубка 4 соединена с изогнутой трубкой 5, укрепленной с помощью каучуковой пробочки 6 в горлышке капельной воронки. Боковую отводную трубку 7 колбы 1 соединяли со стеклянным газовым фильтром № 2 8, поставленным для задержания брызг и тумана, образующихся при разложении карбида водой. К другому концу стеклянного фильтра присоединяли газовую промывалку 9 типа Шотт, содержащую отмеренное количество титрованной соляной кислоты.

Собрав прибор, приоткрывали кран 10 и, наблюдая за истечением капель воды из оттянутого кончика 11 в расширение 12, устанавливали и регулировали скорость образования ацетилена с таким расчетом, чтобы газ выходил равномерно через пористую пластинку 13 промывалки 9. Система трубок 4 и 5 обеспечивала бесперебойную подачу воды из капельной воронки 3 в колбу 1. После окончания выделения ацетилена остаток кислоты в промывалке 9 определялся иодометрически. Нейтрализованная при опыте часть кислоты отвечала аммиаку, выделяющемуся из  $25$  г карбида кальция. Результаты этих анализов приведены в таблице 1.

Необходимо учесть, что, в связи с отсутствием приспособлений для измельчения карбида, нам не удалось взять настоящие „средние

пробы<sup>4</sup>. Поэтому для отдельных анализов пробы подготавливались путем отбора небольшой части каждого из наличных кусков карбида до получения навески в 25 г, которая и подвергалась анализу. Этим объясняются значительные расхождения между отдельными результатами таблицы 1.

Таблица 1

Результаты определения аммиака в ацетилене, полученном из различных образцов карбида кальция

№№ п/п	Упаковочный номер	Навеска карбида кальция г	Расход 0,02934-и HCl мл	Найдено NH <sub>3</sub> на 1 г карбида мг	Найдено NH <sub>3</sub> в среднем на 1 г карбида мг	Примечание
1	1	25,00	20,50	0,41		
2	1	25,00	23,20	0,46	0,44	
3	4	25,00	14,25	0,28		Навеска взята из одного куска
4	4	25,00	21,90	0,44		Средняя проба
5	7	25,00	30,50	0,61	0,58	
6	7	25,00	27,80	0,55		

Если принять, что 1 кг карбида кальция дает примерно 300 л ацетилена и что 1 л аммиака весит 761 мг, то оказывается, что применявшиеся карбиды давали на 1 кубометр ацетилена минимум 1,25 л и максимум 2,55 л аммиака, т. е. такие количества, которые по литературным данным [6] являются предельными в самых неблагоприятных случаях.

Только теперь, когда возможность образования окислов азота была выявлена полностью, мы провели анализы образцов воздуха по методу Городецкого [7]. При этом во всех четырех случаях были обнаружены недопустимо высокие [8] концентрации окислов азота: в пересчете на NO<sub>2</sub> 0,16, 0,27, 0,11 и 0,22 мг в литре.

Сварка мазутохранилища была закончена рабочими, которые были снабжены шланговыми противогазами.

### Выводы

1. Установлено, что при ацетиленовой сварке в небольших, плохо вентилируемых помещениях в воздухе могут возникать недопустимо высокие концентрации окислов азота, которые могут образоваться за счет окисления аммиака, являющегося постоянной примесью к ацетилену.

2. Указан простой метод определения аммиака в ацетилене, позволяющий легко и быстро провести соответствующий анализ данного образца карбида.

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Vogel—Das Acetylen. Leipzig, 1923, 2-e Aufl.
2. Н. В. Лазарев и П. И. Астраханцев—Химически вредные вещества в промышленности. Часть II, ОНТИ, Ленинград, 1935 г.
3. Райдил и Тэйлор—Катализ в теории и практике. Госхимтехиздат, 1933 г., стр. 138—139.
4. "Техническая энциклопедия". Статьи: "Азота окислы" и "Азотная кислота".
5. Maxted—Journ. Soc. Chem. Ind., 36, 777 (1917).
6. J. H. Vogel—I. c., стр. 56.
7. Н. П. Комарь—Руководство по определению промышленных ядов в воздухе. ОНТИ—НКТП, Харьков, 1934 г., стр. 109.
8. Н. В. Лазарев и П. И. Астраханцев—I. c., стр. 99.

## К ВОПРОСУ ОБ ОТКРЫТИИ НИТРАТ-ИОНА В ПРИСУТСТВИИ НИТРИТОВ

Н. П. Комарь, В. И. Михельсон

Уже давно известно [1], что нитриты дают положительную реакцию со всеми реактивами на нитрат-ион, кроме бруцина, относительно которого мнения расходятся. В связи с этим авторы руководств по качественному анализу предлагают обычно удалять нитриты перед проведением реакции на нитрат-ион.

Для удаления нитритов одновременно были предложены следующие реактивы:

- 1) соли аммония [1]
- 2) мочевины [1],
- 3) метиловый спирт [2],
- 4) азид натрия [3],
- 5) сульфаминовая кислота [3],
- 6) уксуснокислый раствор сульфаниловой кислоты [4].

Некоторые из авторов высказывают при этом сомнения в возможности полного удаления NO<sub>2</sub><sup>-</sup> иона, другие же дают настолько детальные прописи, что все сомнения в чистоте разделения кажутся неискушенному читателю излишними и незаконными.

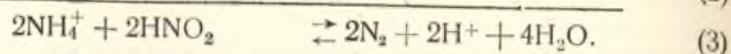
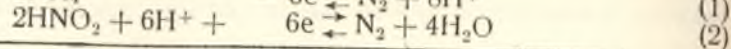
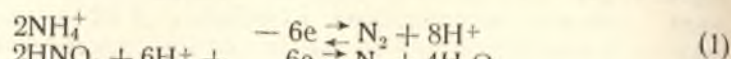
Учитывая неясность этого вопроса и его безусловную актуальность для аналитической химии, мы решили проверить количественно наиболее интересные из предложенных методов разрушения NO<sub>2</sub><sup>-</sup> иона:

- 1) с солями аммония,
- 2) с мочевиной,
- 3) с аминсульфокислотой,
- 4) с гидроксиламином [5],
- 5) с метиловым спиртом

и отобрать лучший из них, т. е. обеспечивающий возможно полное удаление нитрит-иона при сохранении начальной концентрации нитрата.

Необходимость последнего требования, по крайней мере по отношению к первым трем способам, можно оправдать и теоретическими соображениями и даже расчетами. Очевидно, что в основе этих способов лежит окислительно-восстановительный процесс между NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ионами. Разница между отдельными способами сводится к тому, что в первом случае в качестве реактива используются непосредственно NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ионы, а в остальных случаях применяются вещества, дающие аммоний-ионы при гидролизе.

Окисление  $\text{NH}_4^+$  иона нитритами изображается следующими уравнениями:



Константа равновесия суммарной реакции (3) равна произведению констант уравнений (1) и (2). Значения этих последних, вычисленные по величинам нормальных потенциалов [6], равны соответственно  $10^{-28,2}$  и  $10^{145,8}$ , откуда константа суммарного процесса  $10^{117,6}$ . Очевидно, что выражение равновесия для уравнения (3), если его сократить на 2, должно иметь вид:

$$\frac{[\text{N}_2][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{HNO}_2]} = 10^{58,8} \quad (4)$$

Согласно прописи Кертмана для разрушения нитритов к трем каплям исследуемого раствора прибавляют три капли воды, три капли 1,5-молярной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и три капли 1-молярного  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , после чего начинается выпаривание раствора. Очевидно, что в этом луче начальные концентрации реагирующих веществ выразятся так:

$$C_{\text{NH}_4^+} = 0,5; C_{\text{H}^+} = 0,75 \text{ и } C_{\text{NO}_2^-} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ м/л,}$$

если концентрация исходного раствора нитрита равна 0,1 м/л. Равновесная концентрация  $\text{N}_2$  в этих условиях определяется растворимостью азота в воде, например, при  $20^\circ\text{C}$   $[\text{N}_2] = 6,8 \cdot 10^{-4}$  м/л.

Если положить теперь, что  $[\text{HNO}_2] = x$ , то, используя уравнение (3), нетрудно найти, что

$$[\text{H}^+] = 0,75 + 2,5 \cdot 10^{-2} - x = 0,775 - x,$$

и

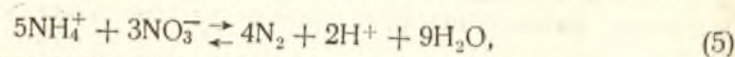
$$[\text{NH}_4^+] = 0,5 - (2,5 \cdot 10^{-2} + x) = 0,475 + x \text{ м/л.}$$

Подставляя эти значения в уравнение (4), получаем:

$$\frac{6,8 \cdot 10^{-4} (0,775 - x)}{(0,475 + x)x} = 10^{58,8}.$$

Полагая, что  $x \ll 0,475$ , легко находим, что после того как равновесие установится,  $x = [\text{HNO}_2] \sim 10^{-62}$ . Таким образом расчеты подтверждают возможность разрушения  $\text{NO}_2^-$  ионов с помощью аммонийных солей.

Аналогичное уравнение, выражающее реакцию между  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  ионами имеет вид:



а соответствующее выражение равновесия:

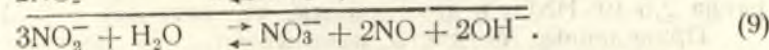
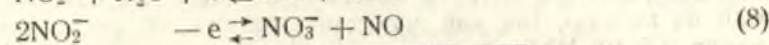
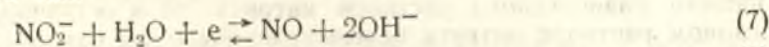
$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{N}_2]^4}{[\text{NH}_4^+]^5 [\text{NO}_3^-]^3} = 10^{244,5} \quad (6)$$

Определяя  $[\text{NO}_3^-]$  из уравнения (6) для тех же начальных условий, что и в случае нитрит-иона, находим, что после наступления равновесия

$$[\text{NO}_3^-] \sim 10^{-86}.$$

Таким образом, согласно расчетам, аммонийные соли должны разрушать не только  $\text{NO}_2^-$ , но и  $\text{NO}_3^-$  ионы. Некоторая разница в их поведении может возникнуть лишь за счет различия в скоростях этих процессов. Все сказанное в полной мере относится к остальным производным аммиака, применяющимся для разрушения нитритов. Однако, в этом случае из-за отсутствия необходимых данных подсчеты провести нельзя и вопрос должен разрешаться только опытным путем.

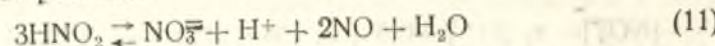
Наряду с вопросом об одновременном разрушении  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  ионов необходимо также проверить возможность окисления нитрит-иона в нитрат-ион, тем более, что на этот счет можно найти предостережения у всех авторов. Соответствующие уравнения реакций можно записать так:



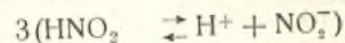
Константы полуреакций (7) и (8), вычисленные по значениям нормальных потенциалов, равны соответственно  $10^{-7,9}$  и  $10^{-8,9}$ , откуда

$$\frac{[\text{NO}_3^-][\text{NO}]^2[\text{OH}^-]^2}{[\text{NO}_2^-]^3} = 10^{-16,8} \quad (10)$$

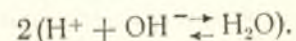
В то же время для реакции



приводятся следующие значения константы равновесия: 29 или 31 [7],  $1,71 \cdot 10^{-3}$  [8] и  $2,67 \cdot 10^{-3}$  [9]. От уравнения (9) можно перейти к (11), прибавляя уравнения:



и



Очевидно, что для получения константы уравнения (11) надо умножить константу уравнения (9) на константу диссоциации азотистой кислоты в кубе и на квадрат величины, обратной произведению ионов воды:

$$10^{-16,8} \cdot (4,5 \cdot 10^{-4})^3 (10^{14})^2 = 10^{1,3} \sim 20.$$

Полученное значение близко к величине, данной у Мельвин-Хьюза [7], и сильно расходится с данными Сапожникова [8] и Люиса и Эдгара [9]. В связи с этим в последующих расчетах для уравнения (9) были использованы два значения константы:  $10^{-16,8}$ , найденное по величинам нормальных потенциалов, и  $3 \cdot 10^{-21}$ , вычисленное по значению Люиса и Эдгара.

Прежде всего была вычислена концентрация  $\text{NO}_3^-$  иона, которая может возникнуть в нейтральном 0,1 м растворе  $\text{NaNO}_2$  после достижения равновесия. Допустим, что при этом  $[\text{NO}_2^-] = y$ . Тогда

$$[\text{NO}] = 2y, [\text{OH}^-] = 2y \text{ и } [\text{NO}_2^-] = 0,1 - 3y \text{ м/л}$$

и по закону действия масс

$$\frac{16y^5}{(0,1 - 3y)^3} = 3 \cdot 10^{-21} \quad (12)$$

Это уравнение решается очень легко, так как  $3z \ll 0,1$ . Оказывается, что

$$y = [\text{NO}_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ м/л.}$$

Решение того же уравнения в случае константы  $K = 10^{-16,8}$  дает значение

$$y = [\text{NO}_3^-] = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ м/л,}$$

т. е. величину того же порядка. Таким образом, в обоих случаях равновесная концентрация нитрат-иона в нейтральном 0,1-молярном растворе  $\text{NaNO}_2$  не превышает  $10^{-4}$  м/л. Если бы существовал способ, позволяющий быстро удалить  $\text{NO}_2^-$  ион, не затрагивая нитрат-ионы, и мы использовали бы этот способ для удаления  $\text{NO}_2^-$  ионов из нашего равновесного раствора нитрита, то в оставшемся  $\sim 10^{-4}$  молярном растворе нитрата невозможно было бы открыть  $\text{NO}_3^-$  ион пробой на кольцо, так как чувствительность ее по данным Файгля [10] равна 2,5 мг  $\text{HNO}_3$  в двух каплях, что отвечает  $\sim 8 \cdot 10^{-4}$  м/л.

Приведенные подсчеты показывают, что нейтральные растворы нитритов даже при длительном хранении без доступа воздуха могут содержать лишь ничтожные количества  $\text{NO}_3^-$  иона.

Положение резко меняется при понижении pH или в контакте с окислителями, например, с кислородом воздуха. Так, в растворе, содержащем 0,5 моля  $\text{H}^+$  на литр, т. е. при  $C_{\text{H}^+} = 0,5$ , равновесные концентрации, отвечающие уравнению (11), получают следующие значения:

$$[\text{NO}_3^-] = z, [\text{H}^+] = 0,5 + z, [\text{NO}] = 2z \text{ и } [\text{HNO}_2] = 0,1 - 3z \text{ м/л.}$$

Тогда для уравнения (11) по закону действия масс

$$\frac{z(0,5 + z)4z^2}{(0,1 - 3z)^3} = 2,7 \cdot 10^{-3}, \quad (13)$$

если взять константу Люиса и Эдгара. Решаем уравнение, полагая  $z \ll 0,5$ . В этом случае  $z = [\text{NO}_3^-] = 8,3 \cdot 10^{-3}$  м/л, т. е. в 800 раз выше, чем в нейтральном растворе. Но при таком значении  $[\text{NO}] = 2z = 1,6 \cdot 10^{-2}$  м/л уже превышает растворимость  $\text{NO}$  при  $20^\circ \text{C}$ , которая равна  $2,1 \cdot 10^{-3}$  м/л. Очевидно, что вычисление надо повторить, полагая, что  $[\text{NO}] = 2,1 \cdot 10^{-3}$  м/л. В этом случае после всех переделок уравнение (13) принимает вид:

$$z^3 - 9,992 \cdot 10^{-2}z^2 + 3,364 \cdot 10^{-3}z - 3,703 \cdot 10^{-5} = 0.$$

Решая это уравнение относительно  $z$ , находим, что

$$z = [\text{NO}_3^-] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ м/л,}$$

а

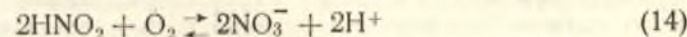
$$[\text{HNO}_2] = 0,1 - 3z = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ м/л,}$$

т. е. в 0,1 м растворе нитрита после подкисления его до  $\text{pH} = 2,3$  и наступления равновесия может остаться всего 28% начального количества  $\text{NO}_2^-$  иона.

Из этих подсчетов видно, как далеко может зайти превращение нитрита в нитрат в кислых растворах. Они показывают, что растворы нитритов надо предохранять даже от углекислоты воздуха, а разложение  $\text{NO}_2^-$  иона проводить в растворах возможно менее кислых.

Еще большую опасность представляют окислители, в частности,

кислород воздуха. В этом случае процесс может протекать по двум уравнениям:



Константы соответствующих равновесий, вычисленные по значениям нормальных потенциалов [6], равны для (14)  $10^{18,8}$  и для (15)  $10^{27,2}$ . Эти значения хорошо согласуются с литературными данными [11], согласно которым в растворах нитритов всегда содержатся нитраты.

Исходя из всех вышеприведенных соображений и расчетов, мы решили установить для каждой из пяти реакций:

а) возможность превращения  $\text{NO}_2^-$  иона в  $\text{NO}_3^-$  ион и

б) возможность одновременного разложения или удаления нитритов и нитратов.

Все измерения концентрации  $\text{NO}_3^-$  иона производились с помощью фотоколориметра Вендта [12]. Была использована реакция с бруцином [13], обеспечивающая определение концентраций  $\text{NO}_3^-$  иона до  $2 \cdot 10^{-6}$  м/л. Для проведения определения к 10 мл испытуемого раствора прибавляли 20 мл серной кислоты ( $d = 1,82 - 1,84$ ) и 1 мл бруцинового реактива (0,2 г бруцина в 10 мл кислоты), встряхивали, охлаждали до комнатной температуры и колориметрировали не ранее, чем через 20 минут и не позднее, чем через час после приготовления смеси. Такой порядок определения был избран на основании результатов предварительных измерений. Концентрации  $\text{NO}_3^-$  иона получались с помощью калибрационных прямых, которые строились в день измерения. Определение производилось со светофильтром ИЗОС-СС2, толщиной 2 мм. Этот светофильтр оказался лучше, чем ИЗОС-ФС1, так как последний изолирует максимум поглощения бруцин-нитратной смеси на участке, где чувствительность селенового фотоэлемента падает почти до нуля.

Определение концентрации  $\text{NO}_2^-$  иона после операции разрушения производилось с помощью реакции Грисса путем простого сравнения со стандартом, содержащим  $1,3 \cdot 10^{-6}$  моля  $\text{NO}_2^-$  иона в литре.

Стандартный раствор  $\text{KNO}_3$ , содержащий  $4 \cdot 10^{-6}$  моля нитрата калия в литре, готовился из химически чистого препарата  $\text{KNO}_3$ , подвергнувшегося двухчасовой сушке при  $100^\circ \text{C}$ .

Раствор нитрита был приготовлен из химически чистого препарата „в палочках“. Палочки перед растворением были обмыты прокипяченной водой для удаления поверхностного слоя, обычно содержащего нитраты. Раствор был изолирован от воздуха с помощью двух промывалок, из которых одна содержала раствор едкого кали 1:2 для поглощения углекислоты, а другая — смесь из 1 объема раствора едкого кали 1:2 и одного объема раствора пирогаллола 1:5, для поглощения кислорода. Концентрация  $\text{NO}_2^-$  иона в этом растворе была установлена перманганатометрически [14]. Проверка на присутствие  $\text{NO}_3^-$  иона производилась на полярографе, причем на протяжении трех месяцев хранения раствора в темноте образование  $\text{NO}_3^-$  ионов замечено не было.

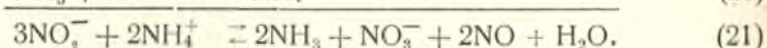
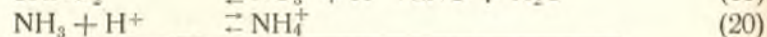
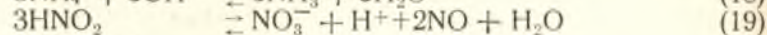
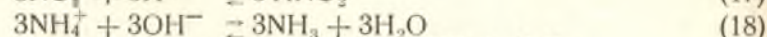
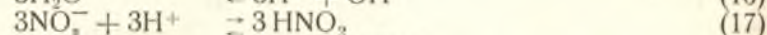
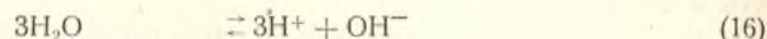
Растворы остальных реактивов готовились по мере надобности из обычных продажных препаратов.

Сульфамияновая кислота была синтезирована нами по прописи Баумгартена [15] из мочевины и 12% олеума.

Разложение нитрит-иона с помощью аммонийных солей описано еще у Меншуткина [1], но он указывает, что при этом образуется ошутимое количество нитрат-иона. Бетгер [2] подтвердил заключение

Меншуткина. В то же время Кертман и Либович [16] рекомендовали сульфат аммония, а Гуревич [17] — хлорид аммония даже для отдельного количественного определения малых количеств  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  ионов. Учитывая все эти противоречия, мы поставили ряд опытов, придерживаясь прописи Кертмана [16]: к 4 мл раствора  $\text{NaNO}_2$  прибавляли 1,5 г твердого  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и 10 мл воды и выпаривали до получения влажного остатка; остаток растворяли в 10 мл воды и повторяли выпаривание; снова растворяли полученный остаток в 10 мл воды и определяли  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  ионы.

Простой подсчет показывает, что если было взято 4 мл 0,1 м раствора  $\text{NaNO}_2$ , то  $C_{\text{NO}_2^-} = 2,8 \cdot 10^{-2}$  и  $C_{\text{NH}_4^+} = 1,6$  м/л. Образование нитрат-иона может быть выражено в этом случае следующими уравнениями:



Тогда по закону действия масс:

$$\frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{NO}_2^-] [\text{NO}]^2}{[\text{NO}_2^-]^3 [\text{NH}_4^+]^2} = (10^{-12})^3 (10^{3.3})^3 (10^{4.7})^3 10^{-2.6} 10^{9.3} = 5 \cdot 10^{-6}, \quad (22)$$

где

$10^{-12}$  — произведение ионов воды при температуре близкой к  $100^\circ\text{C}$ ,

$10^{-2.6}$  — константа Люиса и Эдгара для равновесия (19), и, наконец,

$10^{9.3}$  — константа равновесия (20), вычисленная с помощью значений нормальных потенциалов [6].

Положим, что  $[\text{NO}_2^-] = x$ , тогда

$$[\text{NH}_3] = 2x, \quad [\text{NO}_2^-] = 2,8 \cdot 10^{-2} - 3x \quad \text{и} \quad [\text{NH}_4^+] = 1,6 - 2x \text{ м/л.}$$

Что же касается равновесной концентрации  $\text{NO}$ , то предварительный подсчет показывает, что она должна превысить растворимость  $\text{NO}$  при  $90^\circ\text{C}$ , равную  $3,8 \cdot 10^{-4}$  м/л. В связи с этим приходится принять, что  $[\text{NO}] = 3,8 \cdot 10^{-4}$ . Подставляя эти значения в уравнение (22), получаем

$$\frac{4x^3 (3,8 \cdot 10^{-4})^2}{(2,8 \cdot 10^{-2} - 3x)^3 (1,6 - 2x)^2} = 5 \cdot 10^{-6}.$$

Полагая, что  $2x \ll 1,6$ , легко находим  $x = 8 \cdot 10^{-3}$  м/л. Это означает, что при наличии только одного процесса, выражаемого уравнением (21), можно ожидать появления  $8 \cdot 10^{-3}$  молей  $\text{NO}_3^-$  иона в литре раствора. Мы не можем, однако, решить путем расчета, какой из процессов будет преобладать, тем более, что на основании подсчетов, ранее приведенных, имеем право рассчитывать на частичное разложение не только нитрит-, но и нитрат-ионов.

Результаты опытов, приведенные в таблице 1, подтвердили возможность разрушения  $\text{NO}_2^-$  ионов и показали, что одновременно в растворе возникают вполне ощутимые концентрации  $\text{NO}_3^-$  иона. Очевидно, что метод этот нельзя рекомендовать даже в условиях качественного анализа.

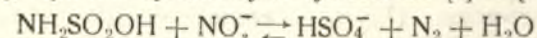
Таблица 1

Результаты опытов по удалению  $\text{NO}_2^-$  иона с помощью различных реактивов. Начальная концентрация  $\text{NO}_2^-$  иона во всех случаях  $0,085$  м

Реактив	Объемов реактива на 1 объем $\text{NaNO}_2$	Добавки	Найдено $\text{NO}_2^-$ м/л $\cdot 10^6$	Найдено $\text{NO}_3^-$ в молях на литр $10^6$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	1		<1,3	14, 37, 6, 43, 21, 25
	1		<1,3	1,1; 1,9; 1,5; 0,0; 2,6; 2,0
	2		<1,3	10, 8
	3		<1,3	0,6; 1,1; 0,7; 1,9; 0,9
	3	HCl · 0,2 м/л	<1,3	3, 7
$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ $\frac{33^0/0}{20^0/0}$	1		<1,3	0,7; 1,5; 3,7
	1	HCl · 0,2 м/л	<1,3	<0,19; <0,19; <0,19
	1		<1,3	<0,19
$(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ $\frac{39^0/0}{30^0/0}$	1		<1,3	<0,19; <0,19; <0,19
	1		1,3	1,9
$\text{CH}_3\text{OH}$		$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 м/л	<1,3	>170, >170
		$\text{H}_2\text{SO}_4$ 3 м/л	<1,3	43, 52, 41
		HCl 6 м/л	<1,3	2,2; 1,1 <0,19

Реакцию с мочевиной Меншуткин [1], Кертман [16] и Тредвелл—Голл [3] отвергают, а Бетгер [2] рекомендует. Теоретически и в этом случае можно ожидать тех же осложнений, что и при использовании аммонийных солей. Опыты были поставлены по прописи Бетгера: раствор 6 г мочевины в 10 мл раствора  $\text{NaNO}_2$  по каплям и при непрерывном перемешивании прибавляли к 3 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,82$ ). Проба на  $\text{NO}_2^-$  ион и определение  $\text{NO}_3^-$  иона производились через 5—8 минут. Результаты опытов, приведенные в таблице 1, показывают, что при такой обработке 10 мл раствора  $\text{NaNO}_2$  было обнаружено от 1,1 до  $2,6 \cdot 10^{-5}$  молей  $\text{NO}_3^-$  иона на литр. Результаты аналогичной обработки раствора нитрата, содержавшего  $1,5 \cdot 10^{-3}$  молей  $\text{NO}_3^-$  в 1 л, привели к практически полному исчезновению нитрат-иона.

Сульфаминовая кислота была предложена для разрушения нитритов недавно [18], причем существуют указания [3] и [18], что реакция



протекает настолько быстро, что нитрат практически не успевает образоваться.

Первые опыты были поставлены с растворами, содержащими только нитрит и сульфаминовую кислоту, причем брались различные соотношения объемов раствора нитрита и 1%-го раствора  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . Как видно из результатов, приведенных в таблице 1, при этом получают довольно значительные количества нитратов. Подкисление смесей соляной кислотой, с таким расчетом, чтобы концентрация ее была равна 0,2 м/л, понижает выход нитрата при соотношении объемов 1:1 и доводит до нуля в тех случаях, когда объем раствора сульфаминовой кислоты втрое больше объема нитрита. Попытки повышения концентрации сульфаминовой кислоты результатов не дали, так как она плохо растворяется в крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпадает при последующем добавлении этой последней.

Специальные опыты, поставленные в тех же условиях с растворами нитрата (результаты их приведены в таблице 2), показали, что аминсульфокислота восстанавливает нитрат-ионы и в силу этого так же непригодна для удаления нитрит-иона, как и мочевины.

Таблица 2

Результат взаимодействия между реактивами, рекомендуемыми для разрушения нитритов, и нитрат-ионами

Реактив	Начальная концентрация $\text{NO}_3^-$ м/л	Начальная концентрация $\text{NO}_2^-$	Найдено $\text{NO}_3^-$		Примечание
			м/л	%	
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	$< 1,9 \cdot 10^{-6}$	$< 0,13$	0,2 м/л $\text{HCl}$
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	—	$< 1,9 \cdot 10^{-6}$	$< 0,08$	
$(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 39%	$2,3 \cdot 10^{-3}$	—	$7 \cdot 10^{-6}$	0,3	
	$1,9 \cdot 10^{-3}$	—	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,68	
$\text{CH}_3\text{OH}$ 20%	$9,3 \cdot 10^{-5}$	—	$9 \cdot 10^{-6}$	9,7	6 м/л $\text{HCl}$
	0,1	—	0,04	40	
	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$< 1,9 \cdot 10^{-6}$	$< 0,13$	
	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	51,6	
	$7,4 \cdot 10^{-4}$	—	$4 \cdot 10^{-5}$	5,4	
	$3,7 \cdot 10^{-3}$	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,5	
	$7,4 \cdot 10^{-3}$	—	$2,2 \cdot 10^{-4}$	3,0	

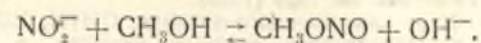
Реакция с 1%-м раствором гидроксилamina была предложена Санниным [5] для количественного определения нитритов. Тредвелл приводит эту реакцию, описывая свойства гидроксилamina, не ссылаясь на Саннина. Для проведения пробы на гидроксилamin он рекомендует пользоваться насыщенным (33%) раствором солянокислого гидроксилamina. Были поставлены опыты и с концентрированными растворами по Тредвеллу и с 1%-м раствором по Саннину. При этом оказалось, что выделение пузырьков хлористого водорода при подкислении смеси крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вносит серьезные ошибки в последующее колориметрирование нитрат-иона. Поэтому солянокислый гидроксилamin пришлось заменить сульфатом.

Для проверки способа Тредвелла сливались равные объемы раствора нитрита и 39% (по объему) раствора гидроксилamin-сульфата.

При проверке способа Саннина смешивались равные объемы раствора нитрата и 3% раствора сульфата гидроксилamina. Смесь нагревалась 10 минут при  $80^\circ\text{C}$ , а затем в ней определяли концентрацию  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  ионов.

Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что гидроксилamin практически полностью разлагает  $\text{NO}_2^-$  ион, образуя лишь ничтожное количество  $\text{NO}_3^-$  иона. К сожалению, последующие опыты с растворами  $\text{NO}_3^-$  иона, поставленные в тех же условиях и приведенные в таблице 2, показали, что гидроксилamin легко восстанавливает нитрат-ионы и в силу этого совершенно непригоден для количественного разделения нитрита и нитрата и вряд ли может считаться надежным реактивом даже для качественных разделений.

Удаление  $\text{NO}_2^-$  иона с помощью метилового спирта основано на образовании летучего (температура кипения —  $12^\circ\text{C}$ ) метилнитрита



Реакцию приходится вести в кислой среде, так как только в этих условиях можно добиться резкого сдвига равновесия вправо. Бетгер [2] рекомендует для полного завершения реакции пропускать  $\text{CO}_2$ , а перед пробой на  $\text{NO}_2^-$  ион удалять остаток метилового спирта и метилнитрита путем нагревания раствора. Опыты, проведенные по способу Бетгера, дали, как это видно из таблицы 1, недопустимо большие количества  $\text{NO}_3^-$  иона. Подкисление соляной кислотой [19], как видно из той же таблицы 1, резко улучшило результаты. К сожалению, однако, параллельно проведенные опыты с растворами нитрата показали (см. табл. 2), что и в этом случае имеют место огромные потери нитрата, связанные, вероятно, с достаточно высокой летучестью метилнитрита и его способностью разлагаться при нагревании [20].

Таким образом, как установлено проведенным нами исследованием, все реактивы, рекомендуемые для удаления нитритов, вызывают частичное превращение нитритов в нитраты и в то же время разрушают эти последние. Одновременное протекание всех этих процессов ставит под сомнение возможность разделения нитритов и нитратов с помощью изученных реактивов не только в количественном, но и в качественном анализе.

## Выводы

1. Теоретическое рассмотрение реакций, предложенных для удаления нитритов, показало, что все они должны сопровождаться образованием достаточно заметных количеств нитрат-иона. Кроме того, специальные расчеты показали, что все реактивы, рекомендуемые для удаления нитритов, должны совершенно аналогично действовать и на нитрат-ион.

2. Результаты исследования реакций с сульфатом аммония, мочевиной, сульфаминовой кислотой, гидроксилaminом и метиловым спиртом полностью подтвердили теоретические предположения и показали, что каждая из них обязательно ведет к образованию заметных количеств  $\text{NO}_3^-$  иона, а этот последний, в свою очередь, в значительной мере разрушается теми же самыми реактивами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Меншуткин—Аналитическая химия, 1908 г.
2. В. Бетгер—Основы качественного анализа, 1931 г.
3. Ф. П. Тредвелл и В. П. Голл—Качественный анализ, 1946 г.
4. В. И. Петрашень—Качественный химический анализ, 1948 г.
5. А. О. Саннин—ЖРФХО, 41, 191, (1909).
6. Ю. Ю. Лурье—Расчетные и справочные таблицы для химиков, Госхимтехиздат, 1947 г., стр. 207.
7. Е. А. Мельвин-Хьюз—Кинетика реакций в растворах, ГОНТИ НКТП СССР, 1938 г., стр. 98.
8. А. В. Сапожников—ЖРФХО, 33, 506, (1901).
9. I. W. Mellor—A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, том VIII. Азот. Данные Люиса и Эдгара.
10. Ф. Файгль—Капельный анализ. ОНТИ, 1937, стр. 385.
11. S. K. Mukerji и N. R. Dhar—C. A. 37, 711, (1943).
12. В. П. Вендт—ЖОХ, 18, 2423 (1937).

13. W. Autenrith u. Funk—Ztschr. anal. Chem., 52, 152 (1913).
14. И. Кольтгоф—Объемный анализ, Госхимтехиздат, 1932 г. т. II, стр. 304.
15. P. Baumgarten—Ber. 69, 1929 (1936).
16. Л. Кертман—Курс качественного анализа, ОНТИ, 1937 г., стр. 475.
17. В. Г. Гуревич—Определение вредных веществ в воздухе промышленных предприятий, 1937 г.
18. P. Baumgarten и I. Marggraff—Ber. 63, 1619 (1930).
19. И. Я. Шаферштейн—ЖПрХ 6, 5 (1933).
20. Chemiker-Kalender, 1933 г. том II, стр. 165.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Сообщение I

*Н. П. Комарь*

Файгль [1] отмечает, что ценность аналитического метода открытия вещества определяется его чувствительностью и большей или меньшей надежностью или специфичностью действия.

Если чувствительность реакции известна, то качественный анализ часто оказывается наиболее точным методом определения малых количеств веществ [2]. В частности, именно этот метод используется для контроля чистоты химических реактивов и их квалификации [3, 4, 5].

К сожалению, сведения о чувствительности реакций не отличаются достаточной точностью, да и самые понятия „чувствительности химической реакции“ и ее „специфичности“ не определены еще достаточно строго. Терминология, существующая в этой области, различает следующие величины: открываемый минимум [6], предельную концентрацию [7] и предельное разбавление [8, 9]. Современное состояние вопроса очень подробно изложено Коренманом [10].

Цифры, характеризующие значения открываемого минимума, предельной концентрации и предельного разбавления, сохраняют эти значения только при строгом соблюдении всех условий опыта. Всякие нарушения порядка работы и особенно наличие значительных концентраций посторонних ионов заметно влияют на величину чувствительности реакции, определенную для разбавленных растворов, которые содержат только открываемое вещество и реактив [11]. Специальные исследования показали, что постепенно разбавляя испытуемый раствор, рано или поздно можно достичь таких концентраций, при которых опыт начинает давать, даже при строгом постоянстве всех условий работы, то положительные, то отрицательные результаты. Эмих [12] назвал эту область концентраций областью ненадежной реакции.

Для иллюстрации зависимости между концентрацией открываемого иона и возможностью ее обнаружения могут служить опыты Рихтера, описанные Файглем [13].

Наконец, еще в 1907 г. Шоорль [14] изучавший изменение чувствительности различных реакций в присутствии посторонних веществ, предложил назвать „предельным“ отношение количества данного вещества, которое еще может быть открыто в присутствии постороннего вещества, к количеству этого последнего.

К настоящему времени накоплено уже очень много значений „открываемых минимумов“, „предельных концентраций, разбавлений и отношений“. Но все эти величины, предназначенные для всеобщего применения, получены отдельными



очень добросовестными и авторитетными учеными, причем каждый из них оценивал их по-своему, т.е. субъективно.

Чтобы добиться единообразных сведений о чувствительности реакций, следует, повидимому, подойти к этому вопросу с точки зрения определения вероятности получения положительной реакции в тех или иных условиях. Для этого надо изучать эту вероятность в области ненадежной реакции, где все мелкие случайные факторы сказываются сильнее всего. Основная идея такого подхода заключается в следующих положениях:

1. Если бы никаких случайных причин не существовало, т.е. смешение растворов протекало бы одинаково, острота зрения у всех была бы одна и та же и т.д., то, постепенно повышая концентрацию определяемого иона, например в объеме 10 мл, отдельными небольшими порциями, мы сначала не получали бы положительной реакции совсем, а затем, начиная с некоторой критической концентрации, начали бы получать ее во всех случаях без исключения. В таких условиях эта величина и была бы абсолютно открываемым минимумом, одинаковым для всех растворов данного вещества и любого наблюдателя.

2. Однако, неизбежные случайные колебания в составе растворов и реактивов, неодинаковые условия их смешения, разная острота зрения экспериментаторов и другие причины приводят к тому, что как раз та концентрация, которая при отсутствии случайных причин была бы абсолютным открываемым минимумом, в одной половине опытов должна дать положительный, а в другой — отрицательный результат. Такую концентрацию можно назвать „средним открываемым минимумом“ и обозначить  $\bar{C}$ . Вероятность положительной реакции для  $\bar{C}$  равна  $q = \frac{1}{2}$ .

3. Совершенно очевидно, что в случае фактической концентрации  $C < \bar{C}$  положительная реакция будет получена менее чем в половине опытов, т.е. для  $C < \bar{C}$   $q < \frac{1}{2}$ . Наоборот, для  $C > \bar{C}$   $q > \frac{1}{2}$ .

4. Величина  $\bar{C}$  для практических целей непосредственного интереса не представляет. В этом случае важно знать предельное минимальное значение  $C$ , при котором любой экспериментатор, по возможности строго выполняя пропись, всегда получит положительную реакцию. Очевидно, что такое  $C > \bar{C}$  и дополнительное количество вещества в принятой единице объема  $C - \bar{C} = \sigma$  должно обеспечить надежность реакции, т.е. компенсировать все случайные воздействия, нарушающие нормальный ход процесса.

5. Для различных реакций величина  $\sigma$  может различаться в большей или меньшей степени. Чем  $\sigma$  больше, тем менее устойчивы получаемые результаты. Чем  $\sigma$  меньше, тем данный процесс устойчивее по отношению ко всяким внешним воздействиям, тем реакция лучше в аналитическом смысле.

6. Для отыскания  $\bar{C}$  и  $\sigma$  проще всего использовать обычные методы теории вероятностей [15], широко применяемые в артиллерийской практике [16]. Допустим, что при средней минимальной открываемой концентрации  $\bar{C}$  вероятность положительной реакции  $q = \frac{1}{2}$ . Тогда при

всех других концентрациях  $C$   $q$  будет тем больше отличаться от  $\frac{1}{2}$ , чем сильнее отличается  $C$  от  $\bar{C}$ .

7. Если предположить, что вероятность получения положительной реакции подчиняется тем же законам, что и большинство других процессов, подвергающихся случайным воздействиям, то можно утверждать, что при всех  $C$ , отличных от  $\bar{C}$ ,

$$q = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \Phi(x) \quad (1)$$

где  $\Phi(x)$  — интеграл вероятности,

$$x = 0,4769 \frac{\sigma}{r} = 0,4769 \frac{C - \bar{C}}{r} \quad (2)$$

и  $r$  — вероятное отклонение, которое сохраняет постоянное значение для каждой данной последовательности событий, подчиняющейся закону Гаусса.

Знак плюс в формуле (1) ставится в тех случаях, когда  $q > \frac{1}{2}$ ,

а знак минус — для значений  $q < \frac{1}{2}$ .

9. Зная значения  $\bar{C}$  и  $r$  для данной реакции, можно:

а) вычислить вероятность положительного результата для любой концентрации определяемого вещества;

б) надежно оценить воздействие на реакцию любого изменения условий ее применения и

в) объективно сравнивать между собой различные реакции на одно и то же вещество по двум показателям:  $\bar{C}$  — средней открываемой минимальной концентрации, которая характеризует чувствительность, и  $r$  — вероятному отклонению, которое дает количественное представление об устойчивости результатов по отношению к случайным воздействиям.

Принципиально для определения величин  $r$  и  $\bar{C}$  достаточно двух серий опытов в области неустойчивой реакции. Допустим, например, что реактив был прибавлен к раствору, содержащему  $C_1$  молей открываемого иона в литре, что результат реакции независимо друг от друга наблюдали сто наблюдателей и только в  $Q_1$  случаях реакция была признана положительной, причем  $Q_1 > 50$ . Тогда

$$q = \frac{Q_1}{100} > \frac{1}{2}$$

и, как видно из формулы (1),

$$\Phi(x) = 2q - 1. \quad (3)$$

Теперь прямо по таблицам интеграла вероятностей [15, 17, 18] находят соответствующее значение  $x_1$ . Тогда согласно формуле (2)

$$C_1 = \bar{C} + \frac{x_1}{0,4769} r. \quad (4)$$

Если подобным же образом для концентрации  $C_2$  найдена вероятность положительной реакции  $q_2$  и соответствующее значение аргумента интеграла вероятности  $x_2$ , то

$$C_2 = \bar{C} + \frac{x_2}{0,4769} r. \quad (5)$$

Решая уравнения (4) и (5), можно найти искомые значения  $\bar{C}$  и  $r$ .

На практике для повышения точности значений  $\bar{C}$  и  $r$  проводят не две, а гораздо больше серий опытов, а затем вычисляют искомые значения среднего открываемого минимума и вероятного отклонения, используя метод наименьших квадратов [19].

Таблица 1

Результаты оценки чувствительности реакции на  $Fe^{3+}$  ион с помощью роданида калия

№№ по порядку	$C_{Fe^{3+}}$ $\mu g$ на 10 мл	Количество независимых наблюдений	Количество случаев положительной реакции	$q$	$2q$	$\Phi(\alpha)$	$\alpha$	$\beta$	$\beta^2$	$C\beta$
1	1,62	26	22	0,846	1,692	0,692	+0,721	+1,512	2,2861	+2,450
2	1,08	27	19	0,704	1,408	0,408	+0,379	+0,795	0,6320	+0,859
3	0,86	25	8	0,308	0,616	0,384	-0,355	-0,744	0,5535	-0,643
4	0,65	27	6	0,222	0,444	0,556	-0,541	-1,134	1,2860	-0,735
5	0,54	25	10	0,400	0,800	0,200	-0,179	-0,375	0,1406	-0,202
6	0,45	27	5	0,185	0,370	0,630	-0,634	-1,330	1,7689	-0,596
7	0,32	25	2	0,080	0,160	0,840	-0,994	-2,084	4,3431	-0,675
8	0,22	24	3	0,125	0,250	0,750	-0,813	-1,705	2,9070	-0,368
8	5,74							-5,065	13,92	0,090
$N$	$\Sigma C$							$\Sigma \beta$	$\Sigma \beta^2$	$\Sigma C\beta$

Таким образом,

$$5,74 = 8\bar{C} - 5,065r,$$

$$0,09 = -5,065\bar{C} + 13,92r.$$

Откуда

$$\bar{C} = 0,94 \mu g Fe^{3+} \text{ в } 10 \text{ мл.}$$

$$r = 0,35 \mu g Fe^{3+}.$$

Пример такого расчета значений  $C$  и  $r$  для реакции на  $Fe^{3+}$  ион с помощью роданида калия приведен в таблице 1. Здесь

$$\beta = \frac{\alpha}{0,4769}$$

и  $N$  общее число опытов, а система уравнений для вычисления  $\bar{C}$  и  $r$  имеет вид:

$$\Sigma C = \bar{C}N + r\Sigma\beta,$$

$$\Sigma C\beta = \bar{C}\Sigma\beta + r\Sigma\beta^2.$$

Решение этих уравнений дало следующие значения:

$$\bar{C} = 0,94 \mu g Fe^{3+} \text{ в } 10 \text{ мл}$$

$$r = 0,35 \mu g Fe^{3+}.$$

Таблица 2

Вероятность положительной реакции (в %) для различных концентраций вещества, выраженных с помощью значений  $\bar{C}$  и  $r$

$C$	$Q\%$	$C$	$Q\%$
$C_1 = \bar{C} + 4,0 r$	99,7	$C_8 = \bar{C}$	50,0
$C_2 = \bar{C} + 3,0 r$	97,9	$C_9 = \bar{C} - 0,5 r$	36,8
$C_3 = \bar{C} + 2,5 r$	95,4	$C_{10} = \bar{C} - 1,0 r$	25,0
$C_4 = \bar{C} + 2,0 r$	91,1	$C_{11} = \bar{C} - 1,5 r$	15,6
$C_5 = \bar{C} + 1,5 r$	84,4	$C_{12} = \bar{C} - 2,0 r$	8,9
$C_6 = \bar{C} + 1,0 r$	75,0	$C_{13} = \bar{C} - 2,5 r$	4,6
$C_7 = \bar{C} + 0,5 r$	63,2	$C_{14} = \bar{C} - 3,0 r$	2,1
$C_8 = \bar{C}$	50,0	$C_{15} = \bar{C} - 4,0 r$	0,4

Зная эти величины, можно вычислить вероятность положительной реакции для любой концентрации  $Fe^{3+}$  иона по формуле (1). Еще проще воспользоваться для этой цели таблицей 2, составленной по уравнению (1). Эта таблица пригодна для любой зависимости, следующей закону Гаусса. С ее помощью можно по найденным значениям  $\bar{C}$  и  $r$  построить график, выражающий зависимость между концентрацией открываемого вещества и вероятностью положительной реакции. На рис. 1 приведен полученный таким образом график. Простой подсчет показывает, что концентрацию

$$C = \bar{C} + 4r = 0,94 + 1,40 = 2,4 \mu g Fe^{3+} \text{ в } 10 \text{ мл}$$

„средний наблюдатель“ должен обнаружить примерно 997 раз из 1000 наблюдений. Можно считать поэтому эту концентрацию надежно открываемой в тех же условиях, в которых производилось исследование.

Подобные значения среднего открываемого минимума, вероятного отклонения и надежно открываемого минимума  $\bar{C} + 4r$ , найденные для среднего наблюдателя, следует применять в тех случаях, когда соответствующие измерения производятся изредка и не предъявляется повышенных требований к получаемым результатам. Наоборот, в тех случаях, когда предельные пробы проводятся ежедневно, например, в цеховых лабораториях заводов химических реактивов, в разведочных партиях и т. п., на такую работу следует выделить отдельного лаборанта, установить для него личные значения открываемого минимума и вероятного отклонения и построить по этим значениям его индивидуальный график.

Эти простые мероприятия позволят не только найти наиболее точное значение надежно открываемого минимума для данного лаборанта, но и создадут возможность дифференциальной оценки в случае применения повторных испытаний. Допустим, на-

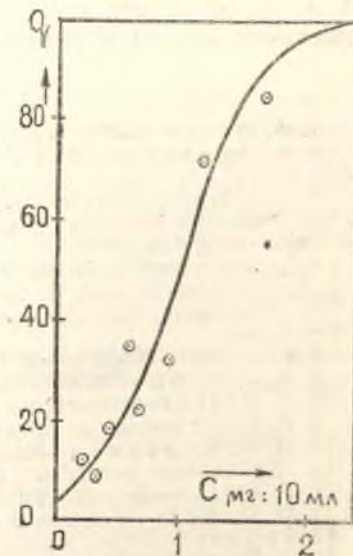


Рис. 1. Чувствительность реакции на  $Fe^{3+}$  с  $CNS^-$  ионом  $\bar{C} = 0,94 \mu g : 10 \text{ мл}$ ,  $r = 0,35 \mu g Fe^{3+}$  иона.

пример, что график, данный на рисунке, представляет собой такой личный график отдельного наблюдателя. Допустим далее, что при исследовании данного вещества, например песка для оптического стекла, лаборант сделал не одну, а десять проб, причем положительная реакция наблюдалась в двух случаях, а отрицательная в восьми. Тогда, используя график, можно сделать вывод, что в 10 мл испытуемого раствора содержится  $\sim 0,5$   $\mu\text{г}$  железа, и оценить, таким образом, содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в песке гораздо точнее, чем при использовании единственной предельной пробы.

Очевидно, что в подобных случаях надо предварительными пробами наметить область неустойчивой реакции для исследуемого объекта и лишь после этого начинать определение вероятности положительной реакции.

### Выводы

1. Предложен рациональный метод оценки чувствительности химических реакций, основанный на изучении постепенного повышения вероятности получения положительного результата в области ненадежной реакции, по мере повышения концентрации открываемого вещества.

2. Показана возможность выражения чувствительности любой реакции с помощью двух чисел:  $\bar{C}$  — среднего открываемого минимума и  $r$  — вероятного отклонения, характеризующего устойчивость найденных результатов по отношению ко всем внешним воздействиям.

3. Приведен пример расчета величин  $\bar{C}$  и  $r$ , а также надежно открываемой концентрации для случая обнаружения  $\text{Fe}^{3+}$  иона с помощью роданида калия.

4. Даны практические указания относительно использования предложенного метода в различных случаях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Файгль—Капельный анализ. ОНТИ (1937), 20.
2. Ф. Тредвелл—В. Голл—Качественный анализ, Госхимтехиздат, ОНТИ (1933), 93.
3. "The Specifications for Analytical Reagent chemicals recommended by the Committee on Analytical Reagents", American Chemical Society, from 1924 to 1931. Industrial and Engineering Chemistry.
4. "Химические реактивы". Справочник под редакцией А. М. Зильберберга, Е. С. Пржевальского и М. С. Рождественского, ОНТИ (1935), 7—23.
5. "Реактивы", Изд. "Стандартизация и рационализация" (1934), 104 стандарта на реактивы.
6. F. Feigl—Mikrochemie 1, 4 (1923).
7. F. L. Hahn—Mikrochemie 8, 75 (1930).
8. K. Heller—Mikrochemie 8, 141 (1930).
9. F. Etmich—Liebigs Annal. 351, 426 (1906).
10. И. М. Коренман—Микрорентгенография. Госхимиздат, 1947 г. стр. 9—24.
11. "Химические реактивы", т. 1, стр. 9—10.
12. F. Etmich—Ber. 43, 10 (1919).
13. Ф. Файгль—Капельный анализ, ОНТИ (1937), 24.
14. Schoogl—Ztschr. analyt. Chem. 46, 658 (1907).
15. Д. Скарборо—Численные методы математического анализа, Гостехизд., (1934), 282—321.
16. В. А. Унковский—Теория стрельбы и ее приложение к стрельбе корабельной артиллерии. Воениздат (1939), 112—15.
17. Е. Янке и Ф. Эмде—Таблицы функций, ОНТИ (1934), 37—42.
18. Я. Н. Шильрейн—Таблицы специальных функций. ГТТИ (1933), 19—22.
19. А. Виньерон—Обработка результатов физикохимических наблюдений. ОНТИ—Госхимтехиздат, 1934, стр. 86—92.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### Сообщение II. Реакция на сульфат-ион с барий-ионом

Н. П. Комарь, В. В. Кисилевский и Е. Т. Туранова

Реакция на сульфат-ион, основанная на появлении мути сульфата бария, широко используется в качестве предельной пробы на серу в самых разнообразных случаях. Сведений о чувствительности реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$  ион при добавлении к сульфатсодержащим растворам раствора хлорида бария в литературе нет. Горский [1] приводит лишь данные о чувствительности реакции на  $\text{Ba}^{2+}$  ион, найденные тремя различными авторами при добавлении раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к раствору  $\text{BaCl}_2$ . Значения чувствительности реакции на  $\text{Ba}^{2+}$  ион, приведенные в сводке Горского:  $9 \cdot 10^{-5}$  м/л по Пикерингу,  $8,6 \cdot 10^{-5}$  м/л по Гинтцу и  $1,1 \cdot 10^{-5}$  м/л по Фрезениусу, хорошо совпадают друг с другом, но не могут быть использованы без проверки в качестве величин, характеризующих чувствительность реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$  ион.

Учитывая практическую важность предельной пробы на  $\text{SO}_4^{2-}$  ион\*, мы избрали эту реакцию в качестве первого примера качественной реакции, основанной на появлении мути трудно растворимого вещества.

В качестве исходного вещества для приготовления исследуемых растворов был взят сульфат калия. Он был очищен двукратной кристаллизацией из воды и проверен по ГОСТ 5119. Основной раствор содержал 2,177 г этого  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или 1 мг  $\text{SO}_3$  в 1 мл. Анализ раствора [2] подтвердил его состав. Из основного раствора путем последующего разбавления были получены растворы, содержащие 0,1 и 0,01 мг  $\text{SO}_3$  в 1 мл. Разбавление производилось с помощью прокальброванной измерительной посуды, причем ошибка при изготовлении растворов не могла превышать 0,2%.

В качестве реактива использовался 0,5 н раствор химически чистого хлорида бария.

Все растворы готовились на дважды перегнанной воде, которая сохранялась в склянках, закрытых стеклянными колпачками. Для проверки качества воды 200 мл ее выпаривали до объема  $\sim 20$  мл и прибавляли равный объем 0,5 н раствора  $\text{BaCl}_2$ . Вода считалась годной, если она при этом испытании не давала заметной мути.

Растворы фильтровались несколько раз через плотные фильтры и сохранялись в хорошо закупоренных склянках.

\* Проба на  $\text{SO}_4^{2-}$  ион при определении качества химических реактивов является одной из важнейших. См. справочник "Химические реактивы". ОНТИ НКТП СССР, 1935 г.

Наблюдения производились в пробирках одинакового наружного диаметра, бесцветного стекла, без царапин, свиелей и пузырьков. Для окончательного отбора в каждую из таких пробирок было отмерено по 10 мл воды и при дальнейших испытаниях использовались только те пробирки, в которых вода находилась на одинаковом уровне. Это последнее испытание гарантировало примерно одинаковый внутренний диаметр и толщину стенок у всех пробирок.

Конечный объем раствора во всех опытах был равен 10 мл. Раствор хлорида бария прибавлялся за пять минут до начала наблюдения,

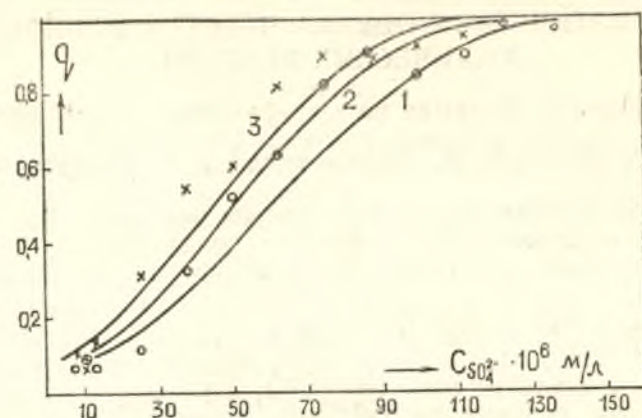


Рис. 1.

1 — вероятность появления муты  $BaSO_4$  при добавлении равного объема 0,5 н  $BaCl_2$  к раствору  $K_2SO_4$ ;

$$\bar{C} = 6,10 \cdot 10^{-5}, r = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/л.}$$

2 — то же в растворе, содержащем  $10^{-3}$  м/л  $HCl$

$$\bar{C} = 5,10 \cdot 10^{-5} \text{ м/л, } r = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ м/л.}$$

3 — то же в растворе, содержащем 0,7 н  $HCl$  на литр

$$\bar{C} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/л, } r = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ м/л.}$$

○ — экспериментально найденные вероятности положительной реакции для растворов  $K_2SO_4$   
 × — то же для растворов  $K_2SO_4$  в присутствии 0,7 н  $HCl$  на литр.

так как по литературным данным [3], [4] появление муты в разбавленных растворах сульфатов происходит обычно не сразу, из-за склонности  $BaSO_4$  к образованию пересыщенных растворов. Наблюдения производились в проходящем дневном свете на черном фоне, т. е. в обычных лабораторных условиях. Наблюдатели были изолированы друг от друга и считали реакцию положительной, если раствор казался им мутным, и отрицательной, если раствор казался прозрачным. Наблюдатели не знали и концентрации  $SO_4^{2-}$  иона в том растворе, который они рассматривали. Таким образом, учитывались лишь результаты независимых наблюдений.

Предварительные опыты показали, что область ненадежной реакции лежит в пределах концентраций от 0,006 мг до 0,13 мг  $SO_3$  в 10 мл. Все опыты по изучению чувствительности реакции на  $SO_4^{2-}$  ион по появлению муты  $BaSO_4$  были поставлены именно на этом интервале концентраций. Расчеты производились по способу, указанному в сообщении I. На основании 2044 опытов, проведенных вышеуказанным способом, были найдены средний открываемый минимум  $\bar{C}$  и вероятное отклонение  $r$  для реакции на  $SO_4^{2-}$  ион, при условии приливания 5 мл 0,5 н раствора  $BaCl_2$  к 5 мл раствора  $K_2SO_4$ , который не содержал других веществ.

Было найдено, что  $\bar{C} = 6 \cdot 10^{-5}$  молей  $SO_4^{2-}$  и  $r = 2,5 \cdot 10^{-5}$  молей  $SO_4^{2-}$  в литре. Эти данные были использованы для построения графика распределения вероятности положительной реакции на  $SO_4^{2-}$  ион в зависимости от концентрации  $SO_4^{2-}$  иона в 1 литре смеси (рис. 1). На том же графике нанесены отдельные точки, относящиеся к различным сериям опытов.

Прежде всего следует отметить, что чувствительность реакции, указанная Пикерингом, т. е.  $9,10 \cdot 10^{-5}$  м/л, отвечает вероятности положительной реакции 0,78, цифре Гинца, т. е.  $8,6 \cdot 10^{-5}$  м/л соответствует  $q = 0,75$  и, наконец, результату Фрезениуса, т. е.  $1,1 \cdot 10^{-5}$  м/л  $q = 0,10$ . Таким образом, все эти авторы указали в качестве предельных те концентрации, которые лежат в области ненадежной реакции. В особенности это относится к цифре Фрезениуса, обеспечивающей вероятность положительной реакции лишь в 10% опытов.

Поскольку в данном случае  $\bar{C} + 4r = 1,6 \cdot 10^{-4}$  м/л, можно принять за предельную именно эту концентрацию  $SO_4^{2-}$  иона, так как она гарантирует положительную реакцию в 997 случаях из 1000. В. Г. Гуревич [3] пришел к выводу, что „точнее всего появление осадка наблюдается при содержании  $1,87 \cdot 10^{-4}$  м/л“.

Далее необходимо отметить, что экспериментальные точки, использованные для вычисления  $\bar{C}$  и  $r$ , довольно хорошо совпадают с вычисленной кривой по краям графика и несколько отходят от нее в средней части, причем вычисленная вероятность положительной реакции на этом участке графика всегда ниже найденной экспериментально.

Следующая группа опытов была поставлена для проверки влияния на чувствительность изучаемой реакции добавок соляной кислоты. Соляная кислота очищалась путем медленной однократной перегонки. Все другие испробованные нами методы очистки ее от сульфат-иона оказались недействительными. Проверка на сульфат-ион осуществлялась путем упаривания перегнанной кислоты в 10 раз и добавления равного объема 0,5 н раствора  $BaCl_2$ . Кислота считалась пригодной для работы, если полученная смесь оставалась прозрачной в течение получаса.

Первая серия опытов была поставлена со смесями, содержащими  $10^{-3}$  моля  $HCl$  на литр, причем во всех случаях соляная кислота вводилась в раствор сульфата калия до приливания к нему хлорида бария. В остальных отношениях порядок опыта остался неизменным. Обычными пересчетами на основании результатов 1324 наблюдений были найдены:  $\bar{C} = 5 \cdot 10^{-5}$  моля  $SO_4^{2-}$  и  $r = 2,2 \cdot 10^{-5}$  моля  $SO_4^{2-}$  на литр.

Вторая серия опытов была проведена в растворах, содержащих 0,7 моля  $HCl$  на литр, так как именно эта концентрация соляной кислоты рекомендуется нашим ОСТ при проведении предельной пробы на сульфат-ион. Пересчеты, проведенные в результате 900 независимых наблюдений, дали следующие значения:  $\bar{C} = 4,5 \cdot 10^{-5}$  моля  $SO_4^{2-}$  и  $r = 2,1 \cdot 10^{-5}$  моля  $SO_4^{2-}$  в литре.

Таким образом, в этом последнем случае растворы, содержащие  $1,3 \cdot 10^{-4}$  моля  $SO_4^{2-}$  иона на литр, должны давать положительную реакцию в 997 случаях из 1000.

Кривые вероятности положительной реакции на  $SO_4^{2-}$  ион в растворах, содержащих  $10^{-3}$  и 0,7 моля  $HCl$  на литр, приведены на рис. 1. Там же кружками изображены опытные данные для чистых растворов

$K_2SO_4$  и крестиками для тех же растворов, содержащих 0,7 моля  $HCl$  на литр.

Сопоставление опытных точек с графиками показывает, что закон Гаусса выполняется в данном случае не точно. В то время как при низких и высоких концентрациях  $SO_4^{2-}$  иона экспериментальные точки близко подходят к соответствующим графикам, в середине зоны ненадежной реакции они отходят от своих кривых систематически вверх. Таким образом, на этом участке фактические условия обнаружения мути  $BaSO_4$  благоприятнее вычисленных. Интересно отметить при этом, что результаты, полученные для чистых растворов  $K_2SO_4$ , содержащих  $3,75 \cdot 10^{-5}$ ,  $5,0 \cdot 10^{-5}$  и  $6,25 \cdot 10^{-5}$  молей  $SO_4^{2-}$  иона на литр, прекрасно выражаются графиком для системы, содержащей  $10^{-3}$  моля  $HCl$ . В то же время точки, соответствующие более высоким концентрациям:  $7,5 \cdot 10^{-5}$  и  $8,75 \cdot 10^{-5}$  моля на литр, расположены очень близко к кривой, выражающей вероятность положительной реакции для системы, содержащей 0,7 моля  $HCl$  в литре. Тот же характер имеет и расположение опытных точек относительно графика, отвечающего системам с 0,7 моля  $HCl$  в литре.

Таким образом, в присутствии соляной кислоты вероятность открытия сульфат-иона заметно возрастает, хотя понижение рН и возрастание ионной силы раствора должны сопровождаться повышением растворимости осадка. Это несоответствие отмечено уже давно [5]. Согласно указаниям Бехгольда и Хеблера [6], для растворов, содержащих взвешенные кристаллики сульфата бария, закон Релея выполняется не точно. Закон Релея

$$I = \frac{n v^2}{\lambda^4} k, \quad (1)$$

где

$I$  — интенсивность света, отклоненного взвешенными частицами;  
 $v$  — объем отдельной частицы;  
 $\lambda$  — длина волны падающего света;  
 $n$  — число частиц и  
 $k$  — фактор пропорциональности,

пригоден лишь в тех случаях, когда поперечник частиц мал по сравнению с длиной волны падающего света.

Опытные исследования показали, что для данного весового количества вещества величина  $I$ , характеризующая мутность раствора, снижается довольно резко как при возрастании, так и при снижении дисперсности. Для сульфата бария, например, максимум мутности наблюдается при частицах, поперечник которых равен примерно  $1 \mu = 10^{-4}$  см. В то же время мутность взвеси, частицы которой имеют в поперечнике 0,01  $\mu$ , в 1000 раз меньше мутности взвеси, содержащей то же абсолютное количество  $BaSO_4$ , если поперечник частиц равен 0,1  $\mu$ , хотя в первом случае частиц в 1000 раз больше. Отклонения от закона Гаусса, обнаруженные нами, связаны, повидимому, с вышеуказанными изменениями мутности.

В свое время Дандон и Мэк [7] показали, что растворимость трудно растворимых солей зависит от радиуса частиц осадка и может быть выражена формулой Томсона:

$$\lg \frac{L_r}{L} = \frac{0,8686 \sigma M}{RTd}, \quad (2)$$

где

$L_r$  — растворимость кристаллов, поперечник которых равен  $2r$ ;

$L$  — растворимость макрокристаллов, дальнейшее увеличение поперечника которых не отзывается на величине растворимости;  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе кристалл—раствор;  
 $M$  — молекулярный вес растворяемого вещества;  
 $R$  — газовая постоянная =  $8,313 \cdot 10^{-7}$  э/град.  
 $T$  — абсолютная температура раствора;  
 $r$  — радиус кристалла в сантиметрах;  
 $d$  — плотность растворяемого вещества.  
 Потенцируя формулу Томсона, получаем:

$$L_r = L \cdot 10^{\frac{0,8686 \sigma M}{RTd} \cdot \frac{1}{r}} \quad (3)$$

Для  $BaSO_4$  и подобных ему солей произведение растворимости  $P = L^2$ . Возводя уравнение (3) в квадрат, находим для подобных случаев

$$P_r = P \cdot 10^{\frac{1,74 \sigma M}{RTd} \cdot \frac{1}{r}}, \quad (4)$$

где

$P_r$  — произведение растворимости трудно растворимого вещества, если кристаллы его, находящиеся в равновесии с раствором, имеют поперечник  $2r$ ;

$P$  — произведение растворимости макрокристаллов того же соединения.

Для сульфата бария  $P = 10^{-10}$ ,  $\sigma = 3000$  э/см<sup>2</sup>,  $M = 233$  г,  $d = 4,5$ . Если принять, что  $T = 293^\circ$ , то для  $BaSO_4$

$$P_r = 10^{-10} \cdot 10^{\frac{1,1 \cdot 10^{-5}}{r}}$$

или

$$\lg P_r = -10 + \frac{1,1 \cdot 10^{-5}}{r}. \quad (5)$$

Во всех наших опытах начальная концентрация  $Ba^{2+}$  иона была равна 0,125 м/л, начальная же концентрация  $SO_4^{2-}$  иона изменялась от  $7,5 \cdot 10^{-6}$  до  $1,625 \cdot 10^{-4}$  м/л. В первом случае произведение начальных концентраций равно  $9,4 \cdot 10^{-7}$ . Если подставить эту величину в уравнение (5) в качестве  $P_r$ , то окажется, что этот раствор должен находиться в равновесии с кристаллами  $BaSO_4$ , поперечник которых равен  $5,5 \cdot 10^{-6}$  см. Во втором случае произведение начальных концентраций равно  $2,03 \cdot 10^{-5}$  и соответствующий поперечник кристалла  $4,1 \cdot 10^{-6}$  см.

Таким образом, в обоих крайних случаях наши растворы будут ненасыщенными относительно кристаллов, поперечник которых меньше соответственно 0,055 и 0,041  $\mu$ . Однако, как не трудно подсчитать, для образования даже меньшего из этих кристаллов необходимо, чтобы в одном месте одновременно сошлись  $8 \cdot 10^5$   $Ba^{2+}$  ионов и такое же количество  $SO_4^{2-}$  ионов. Очевидно, что даже при высокой скорости агрегации, которая присуща таким полярным соединениям, как  $BaSO_4$ , процесс образования кристаллов такого размера требует времени. Общее число таких кристаллов в растворе зависит от степени пересыщения, т. е. отношения

$$\frac{Q-L}{L},$$

где

$Q$  — фактическая концентрация выпадающего вещества и  
 $L$  — его растворимость в данных условиях.

В нашем случае величины относительного пересыщения на краях области ненадежной реакции на  $BaSO_4$  различаются не очень сильно, а это значит, что число первичных кристаллов во всех случаях почти одинаково. Но тогда, при последующем выделении избытка сульфата бария на поверхности первичных кристаллов, величина их в растворах с более высокой начальной концентрацией сульфат-иона будет возрастать сильнее, чем в растворах более разбавленных. В то же время, по мере роста кристаллов, будет возрастать и их способность рассеивать свет. В результате мутность будет расти быстрее, чем следует, вызывая отмеченное нами небольшое отклонение опытных

данных от распределения Гаусса.

Очевидно, что повышение чувствительности реакции на  $SO_4^{2-}$  ион в растворах, содержащих  $HCl$ , связано как раз с увеличением растворимости  $BaSO_4$ . Небольшое повышение растворимости снижает величину относительного пересыщения, а значит и число центров кристаллизации. В результате последующего обрастания этих микрокристаллов выделяющимся сульфатом бария размеры их обеспечивают максимальное рассеяние света, и осадок  $BaSO_4$ , масса которого меньше, чем при осаждении в нейтральной среде, становится гораздо более заметным.

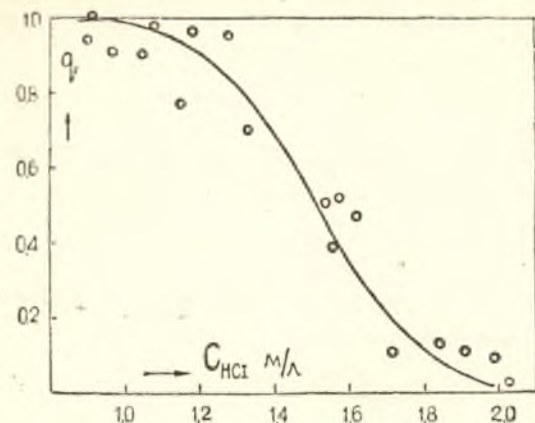


Рис. 2. Зависимость между вероятностью положительной реакции на  $SO_4^{2-}$  ион и концентрацией  $HCl$  в исследуемом растворе. Начальная концентрация  $SO_4^{2-}$  иона во всех опытах  $1,6 \cdot 10^{-4}$  м/л.

Следующая серия опытов была поставлена с целью определения предельной концентрации  $HCl$ , так как предварительные опыты показали, что чрезмерное увеличение ее может повести к отрицательной реакции на  $SO_4^{2-}$  ион. Все опыты этой серии проводились при начальной концентрации  $SO_4^{2-}$  иона, равной  $1,6 \cdot 10^{-4}$  м/л, обеспечивающей положительную реакцию в 997 случаях из 1000. Концентрация  $HCl$  изменялась от 0,89 до 2,36 м/л, так как именно на этом интервале концентраций было отмечено заметное влияние  $HCl$  на чувствительность реакции. Результаты этих опытов даны на рис. 2. Подсчеты показали, что в этих условиях  $\bar{C} = 1,51$  моля  $HCl$  и  $r = -0,16$  моля  $HCl$  на литр.

Таким образом, при концентрации  $HCl$  равной  $\bar{C} + 4r = 0,86$  м/л, можно открыть  $1,6 \cdot 10^{-4}$  моля  $SO_4^{2-}$  иона в 1 л в 99,7% случаев. Очевидно, что рекомендуемая нашим ОСТ концентрация  $HCl$ , равная 0,7 моля  $HCl$  в литре, подобрана удовлетворительно.

Наконец, учитывая значительное затормаживание реакции на  $SO_4^{2-}$  ион в присутствии  $FeCl_3$ , которое отметил В. Г. Гуревич, мы поставили ряд опытов в присутствии  $FeCl_3$ . Исследовались системы, содержащие 0,01 и 0,1 грамм-эквивалента  $FeCl_3$  в литре. Каждый из них

содержал 0,001 моля  $HCl$  на литр. Концентрация  $Fe^{3+}$  иона определялась после восстановления в  $Fe^{2+}$  ион с помощью перманганата.

Содержание  $SO_4^{2-}$  иона в растворе  $FeCl_3$  было определено после предварительного осаждения  $Fe^{3+}$  иона в виде  $Fe(OH)_3$  по Тананаеву [8]. При осаждении раствор  $FeCl_3$  приливался к раствору аммиака, чтобы понизить возможность адсорбции  $SO_4^{2-}$  ионов. Фильтрат после отделения  $Fe(OH)_3$  подкисляли, выпаривали и испытывали 0,5 н раствором  $BaCl_2$ . Оказалось, что фильтрат, полученный после осаждения  $Fe(OH)_3$ , содержал  $SO_4^{2-}$  иона не больше, чем аммиак и остальные реактивы, применявшиеся при анализе  $FeCl_3$ .

Опыты проводились точно так же, как при изучении чувствительности реакции на  $SO_4^{2-}$  ион в растворах  $K_2SO_4$ , не содержащих по-

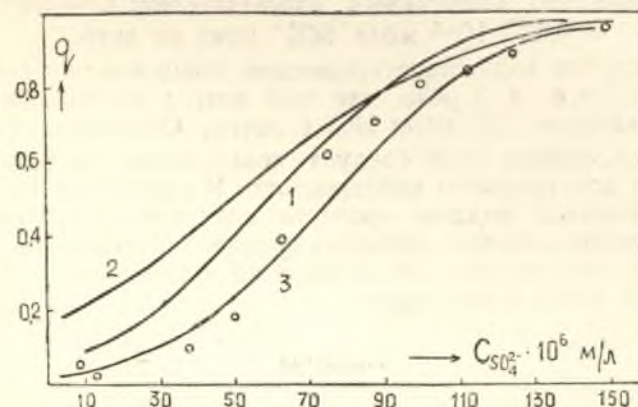


Рис. 3.

- 1 — вероятность появления муты  $BaSO_4$  при добавлении раствора  $BaCl_2$  к раствору  $K_2SO_4$   
 $\bar{C} = 6 \cdot 10^{-5}$ ,  $r = 2,5 \cdot 10^{-5}$  м/л.  
 2 — то же в растворе, содержащем 0,01 н  $FeCl_3$  и 0,001 н  $HCl$  на литр  
 $\bar{C} = 5 \cdot 10^{-5}$ ,  $r = 3,4 \cdot 10^{-5}$  м/л.  
 3 — то же в растворе, содержащем 0,1 н  $FeCl_3$  и 0,001 н  $HCl$  на литр  
 $\bar{C} = 7,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $r = 2,5 \cdot 10^{-5}$  м/л.  
 ○ — опытные данные, относящиеся к кривой 3.

сторонних веществ, но все растворы содержали постоянную концентрацию  $FeCl_3$ ; в одной группе опытов 0,01 н, а в другой 0,1 н  $FeCl_3$  и сверх того 0,001 моля  $HCl$  на литр.

Результаты, приведенные на рис. 3, показывают:

1. В присутствии 0,01 н  $FeCl_3$  и 0,001 моля  $HCl$  в результате 2503 наблюдений найдены:  $\bar{C} = 5 \cdot 10^{-5}$  моля  $SO_4^{2-}$  и  $r = 3,4 \cdot 10^{-5}$  моля  $SO_4^{2-}$  на литр. В этом случае, следовательно, средний открываемый минимум тот же, что и в растворах, содержащих 0,001 моля  $HCl$ , вероятное же отклонение гораздо выше. В результате концентрации, обеспечивающая положительную реакцию в 99,7% случаев, возрастает до  $1,86 \cdot 10^{-4}$  м/л.

2. В присутствии 0,1 н  $FeCl_3$  и 0,001 моля  $HCl$  на литр в результате 950 наблюдений найдены:  $\bar{C} = 7,6 \cdot 10^{-5}$  моля  $SO_4^{2-}$  иона и  $r = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моля  $SO_4^{2-}$  иона на литр. Таким образом, в этом случае снижается чувствительность реакции, устойчивость же ее остается практически неизменной. Снижение чувствительности происходит, по видимому, за счет поглощения  $FeCl_3$  коротковолновой части спектра.

В этих условиях среднее значение  $\lambda$  в уравнении (1) возрастает и интенсивность рассеиваемого света, а значит и кажущаяся мутность раствора, падает. Есть также основания ожидать понижения концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  ионов за счет комплексообразования.

И в этих опытах, как видно из экспериментальных точек, нанесенных на рис. 3, заметно некоторое отклонение от нормального закона Гаусса.

Все описанные опыты были поставлены при участии целого коллектива наблюдателей, без предварительной проверки остроты зрения. Таким образом, полученные данные могут считаться результатами „среднего наблюдателя“. Результаты отдельных наблюдателей с хорошим зрением могут оказаться значительно лучше. Для примера приводим значения, полученные из специальной серии опытов, проведенной со специально отобранным наблюдателем:  $\bar{C} = 1,9 \cdot 10^{-5}$  моля  $\text{SO}_4^{2-}$  иона и  $r = 0,62 \cdot 10^{-5}$  моля  $\text{SO}_4^{2-}$  иона на литр.

В этом случае надежно открываемая концентрация снижается до  $4,4 \cdot 10^{-5}$  м/л, т. е. в 3 раза, так как опыты проводились с растворами, содержащими 0,7 моля  $\text{HCl}$  в литре. Очевидно, что в случае проведения отдельных проб следует пользоваться значениями  $\bar{C}$  и  $r$ , полученными для среднего наблюдателя. В случае же работы постоянной, наблюдатель должен провести предварительное самоисследование и установить личные значения среднего открываемого минимума и вероятного отклонения для каждой из предельных реакций, которыми он пользуется повседневно.

### Выводы

1. Изучена чувствительность реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$  ион по появлению муты  $\text{BaSO}_4$  и влияние на чувствительность этой реакции примесей  $\text{HCl}$  и  $\text{FeCl}_3$ .
2. Установлено, что вероятность положительной реакции в зависимости от концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  иона достаточно хорошо выражается законом Гаусса.
3. Найдены следующие значения  $\bar{C}$  и  $r$ :
  - а) Раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$  не содержит других веществ:  
 $\bar{C} = 6 \cdot 10^{-5}$  м  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $r = 2,5 \cdot 10^{-5}$  м  $\text{SO}_4^{2-}$  на литр.
  - б) Раствор содержит 0,001 м  $\text{HCl}$  на литр:  
 $\bar{C} = 5 \cdot 10^{-5}$  м  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $r = 2,2 \cdot 10^{-5}$  м  $\text{SO}_4^{2-}$  на литр.
  - в) Раствор содержит 0,7 м  $\text{HCl}$  на литр:  
 $\bar{C} = 4,5 \cdot 10^{-5}$  м  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $r = 2,1 \cdot 10^{-5}$  м  $\text{SO}_4^{2-}$  на литр.
  - г) Раствор содержит 0,01 м  $\text{FeCl}_3$  и 0,001 м  $\text{HCl}$  на литр:  
 $\bar{C} = 5 \cdot 10^{-5}$  м  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $r = 3,4 \cdot 10^{-5}$  м  $\text{SO}_4^{2-}$  на литр.
  - д) Раствор содержит 0,1 м  $\text{FeCl}_3$  и 0,001 м  $\text{HCl}$  на литр:  
 $\bar{C} = 7,6 \cdot 10^{-5}$  м  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $r = 2,5 \cdot 10^{-5}$  м  $\text{SO}_4^{2-}$  на литр.
4. Установлено, что при высоких начальных концентрациях  $\text{HCl}$  чувствительность реакции падает, причем

$$\bar{C}_{\text{HCl}} = 1,51 \text{ и } r_{\text{HCl}} = -0,16 \text{ м/л.}$$

Эти опыты показали, что рекомендуемая ОСТ начальная концентрация  $\text{HCl}$ , равная 0,7 м/л, не снижает чувствительности реакции, если принять предельную концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$  иона для „среднего наблюдателя“ за  $1,3 \cdot 10^{-4}$  м/л.

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Gorski—Zeitschr. anorg. u. allg. Chem., 81, 315 (1935).
2. И. М. Кольтроф и Е. Б. Сендэл—Количественный анализ, Госхимтехиздат., 1948, 356.
3. В. Г. Гуревич. Украинский химический журнал, 1, № 4, 585 (1925).
4. J. M. Kolthoff—Ztschr. analyt. Chem., 86, 34 (1931).
5. W. Böttger—Zeitschr. angew. Chem., 25, 992 (1912).
6. H. Bechhold u. H. Hebler—Zeitschr. anal. Chem., 79, 57 (1930).
7. M. L. Dundon u. E. Mack—Journ. Americ. Chem. Soc., 45, 2479, 2658, (1923).
8. Н. А. Тананаев—Весовой анализ, ОНТИ. Свердловск—Москва, 1938, стр. 124.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙСообщение III. Реакция на  $Fe^{3+}$  ион с роданидами*Н. П. Комарь, В. В. Кисилевский и Р. М. Бехер*

Качественная проба на  $Fe^{3+}$  ион с помощью роданида чрезвычайно часто используется как предельная проба при исследовании чистоты химических реактивов. Согласно нашим подсчетам, по частоте использования она занимает в ОСТ второе место после пробы на присутствие веществ, нерастворимых в воде.

Чувствительность реакции на  $Fe^{3+}$  ион была определена различными авторами, но в разных условиях. Были найдены следующие значения в молях на литр: с помощью капельной пробы  $9 \cdot 10^{-5}$  м/л [1]; путем пробы в водном растворе в пробирке (условия наблюдения не указаны)  $1,1 \cdot 10^{-5}$  м/л [2]; в тех же условиях при объеме 10 мл  $4,3 \cdot 10^{-6}$  м/л [3], и, наконец, в случае извлечения окрашенного комплекса 10 мл смеси изоамилового спирта и эфира  $1,8 \cdot 10^{-6}$  м/л [4].

Эти цифры, конечно, определяют порядок значения чувствительности, но не дают никакого представления о расхождениях, которые могут возникнуть между результатами отдельных наблюдений. Нет, наконец, и точных указаний о длине слоя раствора, при которой производилось наблюдение, а в данном случае это особенно важно, так как фактически дело идет об оценке оптической плотности окрашенного раствора, которая во всех случаях пропорциональна длине слоя.

В качестве исходных веществ в нашем исследовании применялись хлорное железо и роданид калия. Концентрация основного раствора хлорного железа была установлена с помощью перманганата. Растворы  $FeCl_3$ , применявшиеся непосредственно при постановке опытов, готовились путем разбавления, причем ошибка за счет измерения не могла превышать 0,2%. Для приготовления всех растворов применялась дважды перегнанная вода. Перегонка производилась в аппарате, изображенном на рис. 1. Вода из большой склянки 1 перетекает по сифонной трубке 2 в воронку 3 перегонного аппарата.

Как только уровень воды в воронке 3 и колбе 4 достигает линии АВ, закрывают зажим Мора 5, перекрывающий доступ воздуха в склянку 1 через короткую стеклянную трубку 6. В этот момент вода полностью заполняет теплообменник перегонного аппарата 7.

С помощью электрического нагревателя 8 вода в колбе 4 доводится до кипения, ее пары попадают через трубку 9 в теплообменник 7, где подогревают воду, поступающую из воронки 3, а затем окончательно конденсируются в холодильнике 10. Убыль воды в колбе 4 пополняется из склянки 1 автоматически.



Как только уровень воды в колбе 4 и воронке 3 упадет ниже линии АВ, по сифонной трубке 2 переливается некоторое количество воды, а подогретая в теплообменнике вода попадает через трубку 11 в колбу 4. Раз отрегулированный аппарат работает автоматически до полного вытекания воды из сосуда 1.

Вода, полученная таким способом, собиралась и хранилась в склянках иенского стекла.

Соляная кислота, служившая для подкисления раствора, получалась очень медленной перегонкой постоянно кипящей смеси HCl с водой из реторты в круглодонную колбу. Колба охлаждалась проточной водой. Полученная таким способом соляная кислота не содержала даже следов  $Fe^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$  ионов, тогда как многие другие способы, испытанные нами, не дали удовлетворительных результатов.

Проверка кислоты и воды на содержание в них  $Fe^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$  ионов производилась после предварительного упаривания в 10 раз.

Для открытия железа применялась реакция с диметилглиоксимом, предложенная Чугаевым и Орелкиным [5].

Исследуемый раствор восстанавливали фенилгидразином, прибавляли раствор аммиака, диметилглиоксим и нагревали. В присутствии  $Fe^{2+}$  ионов остывший раствор окрашивается в красный цвет. Реакция эта значительно чувствительнее реакции с роданидом, и мы широко использовали ее для контроля воды и всех реактивов, применявшихся в работе.

Раствор аммиака очищался путем перегонки.

Раствор KCNS, содержащий 0,125 моля на литр, был приготовлен из препарата, проверенного анализом.

Пробирки, в которых проводились все наблюдения, отбирались так, как это описано в предыдущем сообщении.

Наружный диаметр всех пробирок был равен 16 мм.

Наблюдения проводились при дневном свете, на фоне куса белой фильтровальной бумаги. Наблюдатели не знали концентрации  $Fe^{3+}$  иона в растворе, окраску которого они оценивали, не имели возможности совещаться друг с другом и не знали оценки, которую дали наблюдатели, видевшие раствор до них. Таким образом, результаты наблюдений были независимы друг от друга, причем каждый наблюдатель

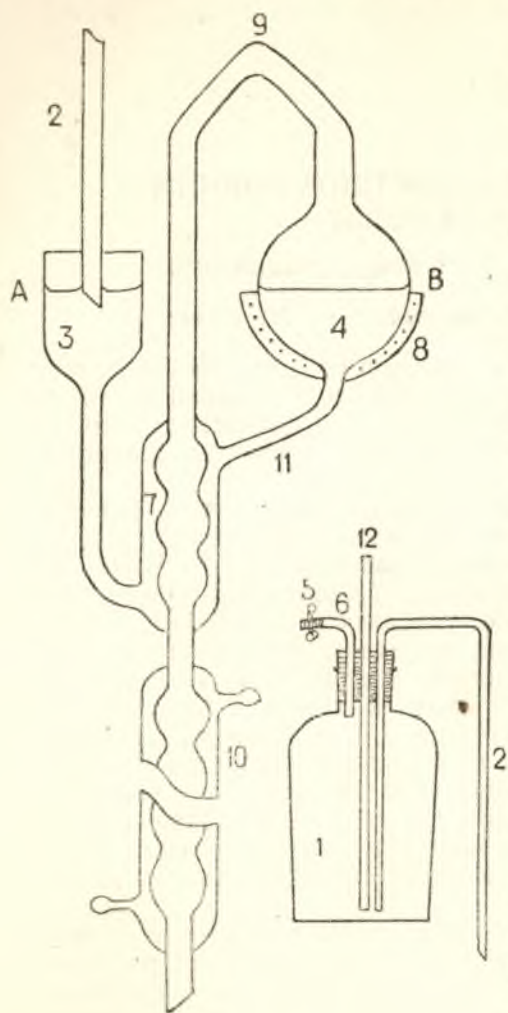


Рис. 1.

считал реакцию положительной, если раствор в пробирке казался ему розовым.

Порядок приготовления смесей во всех случаях был один и тот же: в пробирку пипетировали 5 мл раствора  $FeCl_3$  данной концентрации, 1 мл 0,2 м раствора HCl и непосредственно перед опытом 4 мл 0,125 м раствора KCNS. Для сохранения во всех опытах одинаковой кислотности, растворы  $FeCl_3$  разбавлялись во всех случаях 0,01 м раствором HCl, так как исходный раствор  $FeCl_3$  также был приготовлен на кислоте этой концентрации.

Предварительные опыты показали, что область неустойчивой реакции лежит в интервале концентраций от  $6 \cdot 10^{-7}$  до  $4 \cdot 10^{-6}$  моля  $Fe^{3+}$  иона на литр. В этой примерно области концентраций и проводилась вся последующая работа. Первая серия опытов была поставлена с растворами, содержащими  $FeCl_3$  и HCl. Концентрация соляной кислоты во всех опытах была постоянной и обеспечивала  $pH = 1,6$  соответственно указаниям А. К. Бабко [6], который установил, что оптимальная кислотность раствора при проведении реакции на  $Fe^{3+}$  ион определяется неравенством  $1 < pH < 2$ .

На основании 1096 наблюдений, проведенных коллективом наблюдателей, состоявшим из 15 человек, было установлено, что при открытии  $Fe^{3+}$  иона в растворах, не содержащих посторонних веществ,  $\bar{C} = 2,7 \cdot 10^{-6}$  моля  $Fe^{3+}$  иона и  $r = 7,3 \cdot 10^{-7}$  моля  $Fe^{3+}$  иона на литр.

Эти данные позволили построить кривую, выражающую зависимость вероятности положительной реакции от начальной концентрации  $Fe^{3+}$  иона (кривая 1, рис. 2). Экспериментальные точки, приведенные на том же графике, показывают, что для реакции между  $Fe^{3+}$  и  $CNS^-$  ионами закон Гаусса выполняется гораздо лучше, чем это было найдено для осаждения  $SO_4^{2-}$  иона в виде сульфата бария (сообщение II).

Для выяснения характера кривой вероятности отдельного наблюдателя были поставлены два ряда опытов, причем в каждой группе опытов все наблюдения проводились одним и тем же лицом. В результате обычных подсчетов было найдено:

для первого наблюдателя  $\bar{C} = 3,04 \cdot 10^{-6}$ ,  $r = 3,2 \cdot 10^{-7}$  м/л;

для второго наблюдателя  $\bar{C} = 2,92 \cdot 10^{-6}$ ,  $r = 2,7 \cdot 10^{-7}$  м/л.

Эти цифры показывают, что для обоих случайно выбранных наблюдателей средний открываемый минимум несколько выше аналогичной величины, найденной коллективом. В то же время величина вероятного отклонения в обоих случаях значительно меньше найденной коллективом. В результате кривая (кривая 2, рис. 2), построенная по данным наблюдений первого наблюдателя, показывает, что для одного

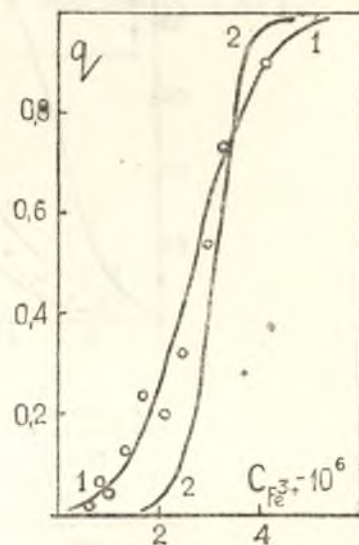


Рис. 2

1 — вероятность обнаружения розовой окраски при добавлении равного объема 0,125 м раствора KCNS к раствору  $FeCl_3$

$\bar{C} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ ,  $r = 7,3 \cdot 10^{-7}$  м/л.

Наблюдения проводились коллективом наблюдателей.

2 — то же для одного случайного наблюдателя

$\bar{C} = 3,04 \cdot 10^{-6}$  м/л,  $r = 3,2 \cdot 10^{-7}$  м/л.

○ — экспериментальные результаты наблюдений, проведенных коллективом наблюдателей.

изолированного наблюдателя область неустойчивой реакции на  $\text{Fe}^{3+}$  ион гораздо уже, чем для „среднего“ наблюдателя.

Очевидно, что в случае ответственной работы полезно поручать все определения одному наблюдателю, после того как специальными опытами будут определены его личные постоянные.

Согласно литературным данным  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{CNS}^-$  ионы образуют в водных растворах ряд комплексов [6], причем в тех случаях, когда речь идет об определении следов железа, доминирующую роль играет  $\text{Fe}(\text{CNS})_5^{2-}$  ион [6]. Коэффициент молярного погашения, найденный для

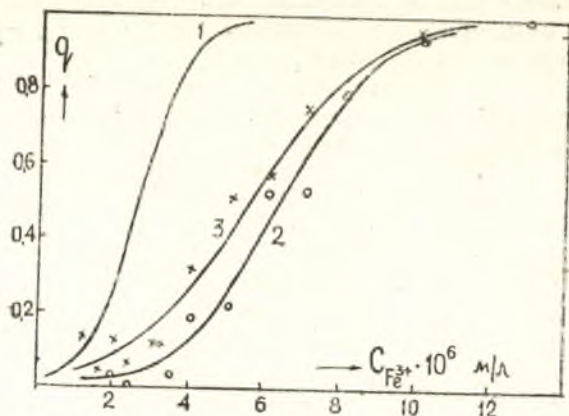


Рис. 3

- 1—вероятность обнаружения розовой окраски при добавлении равного объема 0,125 м раствора  $\text{KCNS}$  к раствору  $\text{FeCl}_3$   $\bar{C} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ ,  $r = 7,3 \cdot 10^{-7}$  м/л.  
 2—то же и в растворе, содержащем 0,1 м  $\text{NaAc}$  в литре  $\bar{C} = 6,4 \cdot 10^{-6}$ ,  $r = 1,4 \cdot 10^{-6}$  м/л.  
 ○—экспериментальные результаты для „среднего“ наблюдателя.  
 3—то же в растворе, содержащем 0,05 м  $\text{SO}_4^{2-}$  иона в литре  $\bar{C} = 5,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $r = 1,7 \cdot 10^{-6}$  м/л.  
 ×—экспериментальные результаты для „среднего“ наблюдателя.

этого иона А. К. Бабко, равен  $10^4$ . Очевидно в таком случае, что очень приближенно оцененная оптическая плотность растворов  $\text{Fe}(\text{CNS})_5^{2-}$  ионов, окраску которых распознает 997 наблюдателей из 1000, равна  $D = 10^4 \cdot 5,6 \cdot 10^{-6} \cdot 1,5 \sim 0,09$ , так как соответствующая концентрация ионов равна  $5,6 \cdot 10^{-6}$  м/л, а наибольшая толщина слоя 1,5 см. Согласно нашим измерениям, коэффициент молярного погашения железороданидного комплекса в максимуме поглощения, т. е. при  $\lambda = 460$  м $\mu$ , не превышает  $3 \cdot 10^3$ . Если учесть, что при остальных длинах волн коэффициенты поглощения еще ниже, то условная оптическая плотность раствора, которую еще способен обнаружить средний наблюдатель, значительно ниже вычисленной по данным Бабко.

Дальнейшие опыты были поставлены с целью изучения чувствительности железороданидной реакции в присутствии ацетат-, сульфат- и фторид-ионов.

Предварительной проверкой по указаниям ОСТ [7] было установлено, что использованный нами ацетат натрия железа не содержит. Дальнейшие опыты были проведены с растворами, содержащими 0,1 м ацетата натрия в литре, причем для сохранения прежнего значения  $\text{pH} = 1,6$  пришлось соответственно повысить начальную концентрацию

$\text{HCl}$ . Первые же ориентировочные опыты показали, что в присутствии ацетата область неустойчивой реакции на  $\text{Fe}^{3+}$  ион резко расширяется. Наблюдения, проведенные на этом расширенном интервале концентраций, показали, что в растворах, содержащих 0,1 моля ацетата на литр,  $\bar{C} = 6,4 \cdot 10^{-6}$  м/л и  $r = 1,4 \cdot 10^{-6}$  м/л. Таким образом, в присутствии 0,1 моля ацетата на литр чувствительность реакции на  $\text{Fe}^{3+}$  ион снижается примерно в 2,5 раза при одновременном расширении области ненадежной реакции для среднего наблюдателя в два раза.

График, выражающий вероятность положительной реакции на  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии 0,1 моля  $\text{NaAc}$  на литр, полученный на основании 648 независимых наблюдений, представлен в виде кривой 2 на рис. 3.

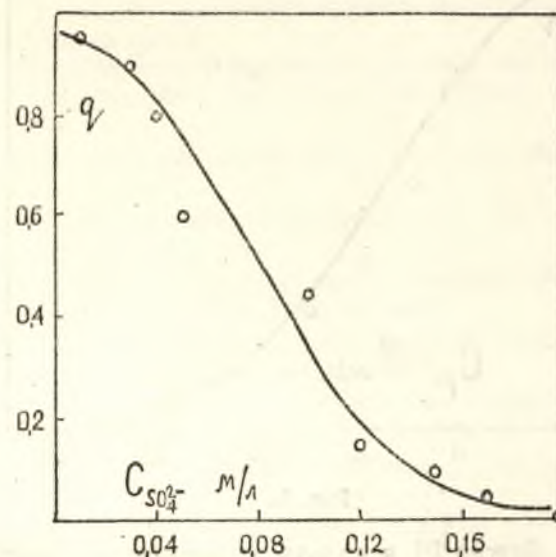


Рис. 4.

Как видно из расположения экспериментальных точек, распределение вероятностей в этом случае достаточно хорошо выражается законом Гаусса.

Значения  $\bar{C}$  и  $r$  и графики, приведенные на рис. 3, показывают, что в присутствии ацетата чувствительность реакции на  $\text{Fe}^{3+}$  ион резко понижается. Повидимому, в этих условиях, часть  $\text{Fe}^{3+}$  ионов образует комплекс с ацетат-ионами. Согласно нашим измерениям, проведенным на спектродензографе, коэффициент молярного погашения железо-ацетатного комплекса  $[\text{Fe}_3\text{Ac}_6(\text{OH})_6]^+$  не превышает 100 при  $\lambda = 460$ . В этом случае оптическая плотность раствора, содержащего  $5 \cdot 10^{-6}$  моля  $\text{FeCl}_3$  на литр, не может превышать при толщине слоя 1,5 см

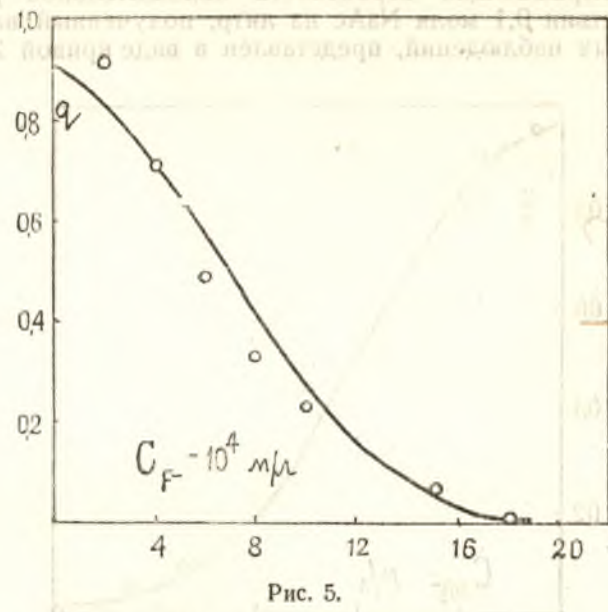
$$\frac{5 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot 100 \cdot 1,5 = 2,5 \cdot 10^{-4},$$

а растворы с такой оптической плотностью практически бесцветны.

Для проверки влияния  $\text{SO}_4^{2-}$  использовались растворы, содержащие 0,05 м  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в литре, при том же  $\text{pH} = 1,6$ . Было сделано всего 1047 независимых наблюдений. Найденны  $\bar{C} = 5,5 \cdot 10^{-6}$  м/л и  $r = 1,7 \cdot 10^{-6}$  м/л.

Кривая 3 на рис. 3 изображает соответствующее распределение вероятностей. Значения вероятностей, найденные опытным путем, равномерно распределяются вдоль этой кривой, что лишний раз подтверждает возможность использования для этих систем закона Гаусса.

Смещение кривой распределения вероятности, наблюдаемое в присутствии сульфата калия, связано, по видимому, с образованием бесцветных сульфато-ферри-ионов [8]. Следует отметить, что в большинстве руководств по качественному анализу это обстоятельство не учи-



тывается и лишь Бетгер [9] вскользь упоминает о помехах, которые может вызвать сульфат натрия.

Следующая группа опытов была поставлена при постоянной концентрации  $Fe^{3+}$  ионов, равной  $\bar{C} + 4r = 5,6 \cdot 10^{-6}$  м/л. Концентрация  $SO_4^{2-}$  иона изменялась от 0,01 до 0,2 м/л. Были найдены:  $\bar{C} = 0,08$  м/л и  $r = -0,03$  м/л.

Соответствующий график приведен на рис. 4. Он показывает зависимость между концентрацией  $SO_4^{2-}$  иона и вероятностью положительной реакции на  $Fe^{3+}$  ион для концентрации последнего, обеспечивающей надежную реакцию в обычных условиях.

Влияние фторид-иона изучалось при постоянной концентрации  $Fe^{3+}$  иона, равной  $5,6 \cdot 10^{-6}$  м/л. Концентрация фторида натрия изменялась от опыта к опыту. Количество  $HCl$  во всех опытах сохранялось постоянным и обеспечивало  $pH = 1,6$ . Всего было сделано 336 независимых наблюдений. Обычные пересчеты дали  $\bar{C} = 6,9 \cdot 10^{-4}$  м/л и  $r = -3,5 \cdot 10^{-4}$  м/л.

Кривая распределения вероятностей, построенная по этим значениям, приведена на рис. 5. Очевидно, что уже при начальной концентрации фторида, равной  $2,1 \cdot 10^{-3}$  м/л, положительная реакция на  $Fe^{3+}$  ион становится мало вероятной. И в этом случае окраска родано-ферри-ионов обесцвечивается из-за образования более прочного, но бесцветного  $FeF^{2+}$  иона, константа нестойкости которого по данным Бабко и Клейнера [10] равна  $5 \cdot 10^{-6}$ .

Приведенные данные показывают, что использованный нами метод вполне подходит для определения чувствительности цветных реакций. В то же время он обеспечивает возможность объективной оценки всех изменений чувствительности различных реакций при воздействии на них среды. Следует особо оговорить возможность использования данных, приведенных на рис. 3, для выяснения условий распределения комплексообразующего иона между двумя комплексами и для вычисления констант соответствующих равновесий. Работа в этом направлении продолжается.

### Выводы

1. Изучена чувствительность реакции на  $Fe^{3+}$  ион, основанной на образовании красного родано-комплекса, и влияние на нее ацетат-, сульфат- и фторид-ионов.

2. Установлено, что вероятность положительной реакции в зависимости от концентрации  $Fe^{3+}$  иона достаточно хорошо выражается законом Гаусса.

3. Найдены следующие значения  $\bar{C}$  и  $r$  для среднего наблюдателя при длине слоя 1,5 см:

а) посторонние ионы отсутствуют:  $\bar{C} = 2,7 \cdot 10^{-6}$  моля,  $r = 7,3 \cdot 10^{-7}$  моля  $Fe^{3+}$  иона на литр;

б) раствор содержит 0,1 моля ацетата натрия на литр:  $\bar{C} = 6,4 \cdot 10^{-6}$  моля,  $r = 1,4 \cdot 10^{-6}$  моля  $Fe^{3+}$  иона на литр;

в) раствор содержит 0,05 моля  $SO_4^{2-}$  иона на литр:  $\bar{C} = 5,5 \cdot 10^{-6}$  моля,  $r = 1,7 \cdot 10^{-6}$  моля  $Fe^{3+}$  иона на литр.

4. Изучено влияние  $SO_4^{2-}$  и  $F^-$  иона на окраску родано-ферри-иона в растворах, содержащих надежно открываемую концентрацию  $Fe^{3+}$  иона, равную  $5,6 \cdot 10^{-6}$  м/л, и переменные концентрации  $SO_4^{2-}$  и  $F^-$  ионов.

5. Найдены следующие значения  $\bar{C}$  и  $r$  для „среднего“ наблюдателя:

а) в случае  $SO_4^{2-}$  иона:  $\bar{C} = 0,08$  моля,  $r = -0,03$  моля  $SO_4^{2-}$  иона на литр;

б) в случае  $F^-$  иона:  $\bar{C} = 6,9 \cdot 10^{-4}$  моля,  $r = -3,5 \cdot 10^{-4}$  моля  $F^-$  иона на литр.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Файгль—Капельный анализ. ОНТИ, Москва, 1937, стр. 266.
2. Л. Кертман—Курс качественного анализа. ОНТИ, Москва, 1937, стр. 231.
3. Караогланов—С. I, 3420 (1939).
4. Е. С. Пржевальский—Труды VI Всесоюзного межделевского съезда, II, стр. 311.
5. Г. В. Хлопин—Методы санитарного исследования, стр. 142.
6. А. К. Бабко—ЖОХ 16, 1549 (1946).
7. Стандарт реактивов ОСТ 4960.
8. Ф. Эфраим—Неорганическая химия, Госхимтехиздат, 1933, II, стр. 56 и сл.
9. В. Бетгер—Основы качественного анализа. ОНТИ, Москва—Ленинград, 1931 г., стр. 271.
10. А. К. Бабко и К. Е. Клейнер—ЖАХ 1, № 2, 106 (1946).

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### Сообщение IV. Реакция на $\text{NH}_4^+$ ион по запаху $\text{NH}_3$

*Н. П. Комарь, В. В. Кисилевский и Б. А. Эренброд*

Качественная проба на  $\text{NH}_4^+$  ион по запаху  $\text{NH}_3$  применяется довольно часто. Мы остановились на исследовании этой реакции, как на одном из многочисленных примеров использования обоняния в аналитической химии. Физико-химические основы обонятельной аналитической химии недавно подробно изложены Е. В. Алексеевским [1], у него же приведены примеры и литература по этому вопросу. Интересный пример использования обоняния для определения упругости пара некоторых летучих веществ приводит Тамман [2].

Впервые чувствительность реакции на  $\text{NH}_4^+$  ион по запаху  $\text{NH}_3$  была определена Бухнером [3] более ста лет тому назад. Он установил, что положительная реакция получается при концентрации аммиака или  $\text{NH}_4^+$  иона равной 0,0146 м/л. Это значение чувствительности было использовано нами в первой фазе работы, когда пришлось устанавливать зону неустойчивой реакции.

Первые опыты были поставлены с чистыми водными растворами аммиака различной концентрации, затем была изучена чувствительность реакции на  $\text{NH}_4^+$  ион по запаху  $\text{NH}_3$  в присутствии раствора щелочи и, наконец, была поставлена серия опытов с целью выяснения чувствительности реакции в присутствии посторонних ионов.

Исходный раствор аммиака был получен перегонкой сульфата аммония со щелочью. Концентрация этого раствора устанавливалась по соляной кислоте, титр которой был определен иодометрически.

Исходный раствор хлорида аммония был приготовлен из точной навески твердого химически чистого  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

В качестве реактива применялся 3 м раствор едкого кали, причем во всех без исключения опытах к исследуемому раствору прибавлялся равный объем реактива.

Все растворы готовились из исходных путем разбавления, причем операции разбавления были подобраны так, что относительная ошибка за их счет не превышала ни в одном случае 0,3%.

Разбавленные растворы аммиака готовились из более концентрированных в пробирках, закрытых пропарафинированными пробками. Полученные растворы переносились в стаканчики с помощью пипетки Мора емкостью 10 мл. Таким образом, объем раствора, в котором наблюдатели обнаруживали аммиак по запаху, был всегда равен 10 мл и в то же время исключались ошибки за счет захвата

газовой фазы, находящейся в равновесии с более концентрированным исходным раствором аммиака.

Стаканчики, над которыми наблюдатели определяли наличие  $\text{NH}_3$  по запаху, были приблизительно одинаковой формы и размера, причем расстояние от верхнего края стаканчика до поверхности жидкости составляло  $\sim 2$  см.

На основании 1800 независимых наблюдений были получены следующие значения среднего открываемого минимума  $\bar{C}$  и дисперсии  $r$  для растворов чистого аммиака:

$$\bar{C} = 0,0106 \text{ м NH}_3 \text{ в 1 л,}$$

$$r = 0,0074 \text{ м NH}_3 \text{ в 1 л.}$$

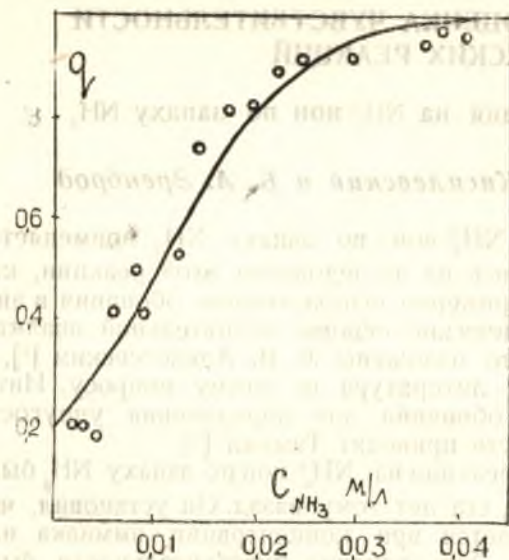


Рис. 1.

Вероятность обнаружения запаха аммиака над растворами аммиака различной концентрации.

коллектива наблюдателей можно лишь недостаточной чистотой лабораторного воздуха.

Следующая группа опытов была проведена со смесями равных объемов 3 м раствора  $\text{KOH}$  и растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  разной концентрации. Опыты производились при нагревании испытуемого раствора на водяной бане и на холоду.

Предварительные измерения показали, что раствор в стаканчике, погруженном в кипящую водяную баню, нагревается через 2 минуты до  $81,4^\circ$ , через 5 минут — до  $92,4^\circ$  и через 10 минут — до  $93,1^\circ\text{C}$ . Предварительные опыты и обычные вычисления (сообщение I) дали следующие значения среднего открываемого минимума и дисперсии:

при 2-минутном нагреве	$\bar{C} = 0,0130 \text{ м/л}$ и $r = 0,0085 \text{ м/л}$ ,
5-минутном	$\bar{C} = 0,0171 \text{ м/л}$ и $r = 0,0090 \text{ м/л}$ ,
10-минутном	$\bar{C} = 0,0147 \text{ м/л}$ и $r = 0,0089 \text{ м/л}$ .

Найденные значения различаются не очень сильно, но все же показывают, что при продолжительном нагревании возникают потери аммиака, несколько понижающие величину среднего открываемого минимума. Поэтому в дальнейшем наблюдения проводились после 2-минутного нагревания смеси растворов в кипящей водяной бане.

Новые подсчеты, проведенные на основании нескольких сотен независимых наблюдений, дали окончательно для этого случая:

$$\bar{C} = 0,0156 \text{ молей NH}_4^+ \text{ иона на литр и}$$

$$r = 0,0097 \text{ м NH}_4^+ \text{ иона на литр.}$$

И здесь, как видно из рис. 2, результаты наблюдений удовлетворительно выражаются с помощью закона Гаусса и снова сказывается наличие постоянных загрязнений в воздухе лаборатории. Определение  $\text{NH}_4^+$  иона оказалось менее чувствительным и устойчивым, чем распознавание  $\text{NH}_3$  в его непогретых растворах. Было решено в связи с этим проверить реакцию на  $\text{NH}_4^+$  ион по запаху аммиака на холоду. Опыты проводились точно так же, но без предварительного нагревания на кипящей водяной бане. Расчеты, произведенные по результатам 610 независимых наблюдений, дали следующие значения:

$$\bar{C} = 0,0190 \text{ молей NH}_4^+ \text{ иона в 1 л,}$$

$$r = 0,0086 \text{ молей NH}_4^+ \text{ иона в 1 л.}$$

Таким образом, в этом случае средний открываемый минимум стал выше, т. е. чувствительность реакции понизилась, но зато одновременно снизилась величина вероятного отклонения и результаты стали устойчивее. Очень возможно, что при определении запаха  $\text{NH}_3$  над горячими растворами на слизистой оболочке носа конденсируются пары воды, а в результате понижается чувствительность восприятия [2].

На рис. 2 кривая 2 выражает значения вероятностей открытия  $\text{NH}_4^+$  иона на холоду по закону Гаусса. Опытные данные, нанесенные в виде крестиков, выражаются этим законом с достаточным приближением. Поскольку графики обеих кривых практически совпадают при высоких значениях вероятности положительной реакции, можно утверждать, что реакцию на  $\text{NH}_4^+$  ион можно проводить на холоду с таким же успехом, как и при нагревании, так как надежно открываемые концентрации  $\text{NH}_4^+$  иона и в том и в другом случае практически одинаковы:

при нагревании	$\bar{C} + 4r = 0,054$ моля $\text{NH}_4^+$ иона в 1 л,
без нагревания	$\bar{C} + 4r = 0,053$ моля $\text{NH}_4^+$ иона в 1 л.

Дальнейшие опыты были проведены в присутствии растворов хлоридов бария или хлорида цинка. Наблюдения проводились в тех же условиях, что и раньше, но вместо раствора хлорида аммония бралась смесь растворов хлорида аммония с хлоридом бария или

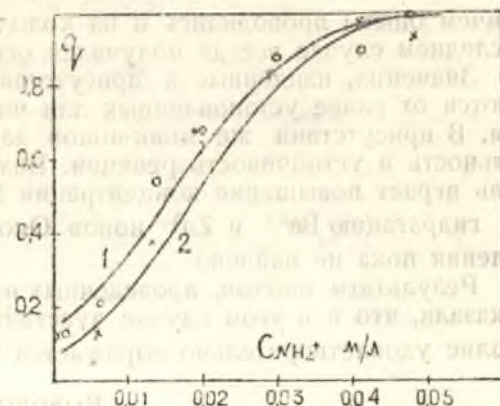


Рис. 2.

Вероятность обнаружения запаха аммиака над растворами хлорида аммония различной концентрации в смеси с равным объемом 3 м раствора едкого натра.

1—смесь нагревалась 2 минуты на кипящей водяной бане;  
2—запах определялся над холодной смесью;  
O—вероятности, полученные на опыте для случая 1;  
x—то же для случая 2.

хлоридом цинка. Смеси эти готовились так, что после прибавления к ним равного объема 3 м раствора едкого натра начальная концентрация барий-иона, отнесенная ко всему объему, была во всех случаях равна 1 молю на литр, а концентрация цинк-иона в тех же условиях составляла всегда 0,4 моля на литр.

На основании 620 независимых наблюдений было найдено, что в присутствии хлорида бария

$$\bar{c} = 0,017 \text{ м NH}_4^+ \text{ иона на литр и}$$

$$r = 0,008 \text{ м NH}_4^+ \text{ иона на литр.}$$

В то же время в присутствии цинк-ионов

$$\bar{c} = 0,014 \text{ м NH}_4^+ \text{ иона на литр и}$$

$$r = 0,0055 \text{ м NH}_4^+ \text{ иона на литр,}$$

причем опыты проводились и на холоду и при нагревании. В этом последнем случае всегда получался осадок гидроокиси цинка.

Значения, найденные в присутствии хлорида бария, мало отличаются от ранее установленных для чистых растворов хлорида аммония. В присутствии же цинк-ионов заметно повышаются и чувствительность и устойчивость реакции. Возможно, что при этом основную роль играет повышение концентрации  $\text{NH}_4^+$  иона за счет расхода воды на гидратацию  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  ионов. Окончательное объяснение этого явления пока не найдено.

Результаты опытов, проведенных в присутствии посторонних солей, показали, что и в этом случае чувствительность реакции на  $\text{NH}_4^+$  ион вполне удовлетворительно выражается законом Гаусса.

### Выводы

- Изучена чувствительность реакции на  $\text{NH}_4^+$  ион по запаху:
  - в чистых водных растворах аммиака;
  - в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , в присутствии избытка щелочи при нагревании и на холоду.
- Оказалось, что для растворов аммиака:
  - $\bar{c} = 0,0106$  м  $\text{NH}_3$  в 1 л и  $r = 0,0074$  м  $\text{NH}_3$  в 1 л; для растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при нагревании с равным объемом 3 м раствора  $\text{NaOH}$ :
  - $\bar{c} = 0,0156$  м  $\text{NH}_4^+$  в 1 л и  $r = 0,0097$  м  $\text{NH}_4^+$  иона в 1 л; для тех же смесей на холоду:
  - $\bar{c} = 0,0190$  м  $\text{NH}_4^+$  в 1 л и  $r = 0,0086$  м  $\text{NH}_4^+$  иона в 1 л; в присутствии 1 моля  $\text{BaCl}_2$  на 1 л смеси:
  - $\bar{c} = 0,017$  м  $\text{NH}_4^+$  в 1 л и  $r = 0,0081$  м  $\text{NH}_4^+$  иона в 1 л; в присутствии 0,4 моля  $\text{ZnCl}_2$  на 1 л смеси:
  - $\bar{c} = 0,014$  м  $\text{NH}_4^+$  в 1 л и  $r = 0,0055$  м  $\text{NH}_4^+$  иона в 1 л.
- Установлено, что реакция на  $\text{NH}_4^+$  ион на холоду дает те же результаты, что и при нагревании.

### ЛИТЕРАТУРА

- Е. В. Алексеевский—Труды Ленинградского Краснознаменного института, 10, 116 (1941).
- G. Gammann, W. Eisen—Zeitschr. anorg. Chem., 172, 407 (1928).
- Buchner—Pharmaceutisches Zentralblatt, 2, 786 (1836).
- Н. П. Комарь—Сообщение I

### СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
И. Я. Шаферштейн, Д. С. Шун. Применение сульфаминовой кислоты при колориметрическом определении сульфаниламида . . . . .	5
Л. П. Адамович. Хинализарин-бериллиевый комплекс и возможности его аналитического определения . . . . .	9
Л. П. Адамович, П. В. Старченко. О реакции цинка с метилвиолетом . . . . .	23
Л. П. Адамович, Э. Ю. Новик. О реакции открытия кадмия с помощью <i>n</i> -нитробензодиазоаминоазобензола („кадион“) . . . . .	29
Н. П. Комарь. Спектрофотометрия многокомпонентных смесей. Сообщение II. Определение состава окрашенных соединений . . . . .	37
Н. П. Комарь. Спектрофотометрия многокомпонентных смесей. Сообщение III. Определение коэффициентов молярного погашения и констант равновесия окрашенных соединений . . . . .	43
Н. П. Комарь. Спектрофотометрия многокомпонентных смесей. Сообщение IV. Определение коэффициентов молярного погашения в системах, содержащих одно новое окрашенное соединение и окрашенный реактив или два новых окрашенных соединения . . . . .	51
Н. П. Комарь. Спектрофотометрия многокомпонентных смесей. Сообщение V. Определение коэффициентов молярного погашения и константы диссоциации реактива, если он ведет себя как индикатор . . . . .	57
Н. П. Комарь. Спектрофотометрия многокомпонентных смесей. Сообщение VI. Определение коэффициентов молярного погашения и константы диссоциации реактива, если он ведет себя как индикатор, безбуферным способом . . . . .	61
В. Н. Толмачев. Новый вариант расчета констант равновесия реакций комплексообразования, имеющих значение в колориметрии . . . . .	65
В. Н. Толмачев. Расчет констант равновесия колориметрических реакций при переменных внешних условиях . . . . .	71
В. Н. Толмачев. Применение спектродезграфа для прямых измерений оптической плотности . . . . .	75
Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев, Г. Ю. Новик. Исследование комплексных соединений кобальта, имеющих аналитическое значение. Сообщение II. Диоксимин-бензидин-кобальти-ион. . . . .	81
Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев, З. А. Коробка. Исследование комплексных соединений кобальта, имеющих аналитическое значение. Сообщение III. Роданопентааквокобальто- и тетрароданокобальтоат-ионы . . . . .	87
М. П. Комарь, В. Н. Толмачев. Исследование окрашенных соединений кобальта, имеющих аналитическое значение. Сообщение IV. Комплексное соединение с нитрозо-Р-солью . . . . .	95
Н. П. Комарь. Расчет оптимальных условий осаждения осадков, растворимых в избытке реактива осадителя . . . . .	103
Н. П. Комарь. Определение сульфат-иона по методу Эндрюса . . . . .	111
Н. П. Комарь, И. У. Мартыненко. Систематический ход анализа анионов . . . . .	119
Н. П. Комарь. Образование окислов азота при ацетиленовой сварке . . . . .	129
Н. П. Комарь, В. И. Михельсон. К вопросу об открытии нитрат-иона в присутствии нитритов . . . . .	133

	Стр.
<i>Н. П. Комарь.</i> Математическая оценка чувствительности химических реакций. Сообщение I. . . . .	143
<i>Н. П. Комарь, В. В. Кисилевский, Е. Т. Туранова.</i> Математическая оценка чувствительности химических реакций. Сообщение II. Реакция на сульфат-ион с барий-ионом . . . . .	149
<i>Н. П. Комарь, В. В. Кисилевский, Р. М. Бехер.</i> Математическая оценка чувствительности химических реакций. Сообщение III. Реакция на $Fe^{3+}$ ион с роданидами . . . . .	159
<i>Н. П. Комарь, В. В. Кисилевский, Б. А. Эренброд.</i> Математическая оценка чувствительности химических реакций. Сообщение IV. Реакция на $NH_4^+$ ион по запаху $NH_3$ . . . . .	167

Техредактор *М. И. Лиманова*

Корректор *Б. М. Кромида*

---

БЦ 00046. Сдано в набор 29/VIII-50 г. Подписано к печати 12/III-51 г. Бумага 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. листов. 10<sup>3</sup>/<sub>4</sub>. Учет.-изд. листов 16<sup>3</sup>/<sub>4</sub>. Зак. 1978. Тираж 500. Цена 10 руб.

4 типография Угдетехиздата. Харьков, ул. Энгельса, 11.