

LATVIJAS  
ŪNIVERSITĀTES RAKSTI  
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

---

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

TOM. I. SĒJUMS  
№ 4—6  
FASC. 2. BURTNĪCA

---

R Ī G Ā, 1 9 2 9

PLU  
THK

8

L. U. ZINÄTNISKĀ  
BIBLIOTĒKA  
93-3369

## Fosforskābes atdališana kvantitatīvā analizē bismūta fosfāta veidā

Saīsināta doktordisertācija  
Privātdocents A. Kešāns

### Vēsturisks pārskats.

Fosforskābes atdališanas jautājums ķīmiskā analizē ir jau veselu gadsimteni vecs. Praktiska vajadzība atdalīt fosforskābi no metaliem un to kvantitatīvi noteikt radās vispirms 19. g. s. sākumā sakarā ar fosforu saturošu minerālu analīzi. Jau tad ķīmiķi mēcēja nogulsnēt un kvantitatīvi noteikt fosforskābi kā sudraba, kalcijs vai svina fosfātu no neitrāliem šķīdumiem, kuņos kā kationi bija tikai  $K'$ ,  $Na'$  vai  $NH_4'$ . Bet šie paņēmieni nedereja, ja fosforskābe bija kopā ar citu metālu kationiem, un sevišķas grūtības radās, ja tā bija kopā ar alumīniju vai dzelzi. Pirmo priekšrakstu fosforskābes atdališanai no alumīnija publicējis J. N. Fuch's<sup>1)</sup> 1818. g. Viņš ieteica izšķīdināt alumīnija fosfātu kalija hidroksidā, alumīniju no šķīduma nogulsnēt ar šķidru kalija silikātu un tad šķīdumā palikušo fosforskābi noteikt kvantitatīvi, iepriekš atdalot kramskābi. Līdzīgu atdališanas paņēmīnu, tikai sausā ceļā, izstrādājis 1819. g. J. J. Berzelius's<sup>2)</sup>, karsējot alumīnija fosfātu ar sasmalcinātu kramskābi un natrija karbonātu līdz saķepēšanai un maisījumu pēc tam šķīdinot ūdenī. Zīmīgi, ka abi šie fosforskābes atdališanas paņēmieni publicēti jau 10—15 gadus pirms tam, kad noskaidrojās, ka no fosfora pieckābļa  $P_2O_5$  ar ūdeni rodas nevis viena, bet trīs dažādas fosforskābes ar dažādām ķīmiskām īpašībām.

Laikmets starp 1830. un 1860. g. bija ļoti ražīgs ar jauniem fosforskābes atdališanas un kvantitatīvās noteikšanas paņēmīniem, kas vedams sakarā ar J. v. Liebig'a mācību par mākslīgu zemes mēslošanu, jo radās vajadzība kvantitatīvi noteikt fosforskābi augu pelnos un

augsnē un mākslīgos mēslos. 1832. g. F. J. Otto<sup>3)</sup> atrada, ka fosforskābi var atdalīt no alumīnija un dzelzs, ja šos kationus saista kompleksos savienojumos ar vīnskābi. Šinī laikmetā radies arī tagad lietojamais fosforskābes atdalīšanas paņēmieni ar trīsvērtīgas dzelzs chlorīda un nātrija acetāta palīdzību. Šo paņēmieni izstrādājuši vairāki autori. Gay-Lussac's<sup>4)</sup> jau 1832. g. ieteicis trīsvērtīgo dzelzi kā reaģentu fosforskābes atdalīšanai; galīgi šo paņēmieni izstrādājis H. Wackenroder's<sup>5)</sup> un publicējis to pirmoreiz 1838. g. un vēlāk vēlreiz 1848. g. Neatkarīgi no šiem pētniekiem F. F. Schulze<sup>6)</sup> 1840. g. ieteica līdzīgu fosforskābes atdalīšanas paņēmieni, ko vēlāk 1848. un 1849. g. pārlaboja C. R. Fresenius's<sup>7)</sup> un A. Müller's<sup>8)</sup>. Tai pašā 1849. g. H. Rose<sup>9)</sup> nāca klajā ar savu fosforskābes atdalīšanas paņēmieni, lietojot par reaģentu metalisku Hg. Bez šiem galveniem, ap 1850. g. bija pazīstama vēl vesela rinda citu fosforskābes atdalīšanas paņēmieni, ko varēja lietot dažos speciālos gadījumos; bet nebija vēl neviena paņēmiena, ar ko varētu fosforskābi atdalīt no visiem kationiem bez izņēmuma.

1851. g. radās divi jauni fosforskābes atdalīšanas un kvantitatīvās noteikšanas paņēmieni, kas bija derīgi visos gadījumos. A. Reynoso<sup>10)</sup> ieteica ņemt par reaģentu tīru metalisku alvu, oksidējot to karstā koncentrētā slāpekļskābē par  $\text{SnO}_2$ , pie kam fosforskābe nogulsnējās kopā ar alvas dioksīdu. Šo paņēmieni drīz vien pārlaboja W. Reissig's<sup>11)</sup> un A. Girard's<sup>12)</sup>, un diezgan plaši lietoja to arī 20. g. simtenī. Otrs visos gadījumos derīgs atdalīšanas paņēmieni bija F. L. Sonnenschein'a<sup>13)</sup> pārveidotā L. F. Svanberg'a un H. Struve's<sup>14)</sup> reakcija uz fosforskābi ar amonija molibdātu. Šo teicamo reakciju vēlāk E. Richters's<sup>15)</sup>, Fr. Hundeshagen's<sup>16)</sup>, C. Meinecke<sup>17)</sup>, Woy's<sup>18)</sup> u. c. pamazām izveidoja par priekšzīmīgāko fosforskābes kvantitatīvās noteikšanas paņēmieni skābos šķīdumos. Tikai tad, kad kvantitatīvi jānoteic arī tie kationi, no kuriem fosforskābe tiek atdalīta, šai paņēmienā rodas grūtības tai ziņā, ka pieliktā molibdāta pārākuma atdalīšana veicama diezgan sarežģītā kārtā. Pēdējais apstākļi laikam bijis par iemeslu tam, ka G. Chancel's<sup>19)</sup> 1860. g. nācis klajā ar vēl vienu fosforskābes atdalīšanas paņēmieni, lietojot par reaģentu bismūta nitrātu. Arī tas bija domāts lietošanai visos gadījumos. Bet drīz vien izradījās, ka chlorīdam un sulfātam klātesot, šis paņēmieni pēc Chancel'a priekšraksta dod nederīgus rezultātus un tādēļ tika atmests, galīgi vēl neizstrādāts un zinātniski neizpētīts.



Visu 19. gadsimteņa otro pusi jauni fosforskābes atdalīšanas paņēmieni, kā liekas, nav publicēti. Tikai 20. g. simteņa sākumā atkal tiek veltīti zinātniski darbi šim jautājumam, galvenā kārtā kvalitatīvās analīzes prasībām, jo vecās darba metodes bija par gausām. W. Mecklenburg's<sup>20)</sup> 1913. g., pamatojoties uz novērojumiem, ka iepriekš pagatavota alvasskābe tik tad spēj saistīt fosforskābi, ja tā iegūta zemā temperatūrā, ieteica fosforskābi atdalīt ar attiecīgi pagatavotu alvasskābes gelu; ar to bija panākama laika ietaupīšana. L. Gattermann's un H. Schindhelm's<sup>21)</sup> 1916. g. ieteica par reaģentu svaigi pagatavotu kristalizētu alvas tetrachlorida šķīdumu, kas vāji skābā vidē, karstumā hidrolizēdamies, pārvēršas par alvasskābes gelu un nogulsnejas kopā ar fosforskābi. D. Balarew's<sup>22)</sup> atdalīja fosforskābi ar svina acetātu etiķskābā šķīdumā. Visi šie paņēmieni bija vecu ideju jauns iemiesojums. Tāpat šā darba autors<sup>23)</sup> kvalitatīvā analīzē izmantoja G. Chancel'a ideju, atdalīt fosforskābi bismūta fosfāta veidā, lietojot par reaģentu sausu bismūta oksinitrātu. Pilnīgi jauns ir L. J. Curtman'a<sup>24)</sup> un līdzstrādnieku fosforskābes atdalīšanas paņemiens — arī kvalitatīvā analīzē — ar Fr. Oberhauser'a<sup>25)</sup> pārlabojumu. Kvantitatīvā analīzē 20. g. simtenī publicēts tikai viens fosforskābes atdalīšanas paņemiens, ko izstrādājuši L. Moser's un A. Brukl's<sup>26)</sup>, kas lietojams atsevišķos gadījumos, kad fosforskābe jāatdala no dzelzs vai alumīnija, saistot šos kationus kompleksā savienojumā ar sulfosalicilskābi.

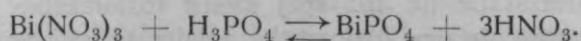
Veselu gadsimteni fosforskābes atdalīšana bijusi viens no visdzīvākiem ķīmiskās analīzes jautājumiem. Lielajā darbu skaitā, kas tam veltīta, atrisināta tikai šā uzdevuma viena puse, proti: pašas fosforskābes kvantitatīvā noteikšana. Uzdevuma otra puse — to kationu kvantitatīvā noteikšana, no kuriem fosforskābe tiek atdalīta, vēl tagad veicama tik ar lielām grūtībām.

Šinī darbā izmantota G. Chancel'a ideja, atdalīt fosforskābi bismūta fosfāta veidā kvantitatīvā analīzē, lietojot par reaģentu sausu bismūta oksinitrātu. Pie tam izpētīti atdalīšanas apstākļi tikai attiecībā uz kationiem: Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Mn, Co, Ni, Al, Cr un Fe, t. i., tiem, kas analītiskā praksē visbiežāk sastopami.

## I.

**FOSFORSKĀBES NOGULSNĒŠANA BISMŪTA FOSFĀTA VEIDĀ.**

Fosforskābes nogulsnešanu slāpekļskābes šķīdumā ar bismūta nitrātu var izteikt ar šādu nolīdzinājumu:



Reakcija apgriezeniska, jo  $\text{BiPO}_4$  šķīst slāpekļskābē. Pēc darbīgo masu likuma

$$[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3] \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4] = K \cdot [\text{BiPO}_4] \cdot [\text{HNO}_3]^3,$$

un nenogulsnētās fosforskābes daudzums

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = K \cdot \frac{[\text{BiPO}_4] \cdot [\text{HNO}_3]^3}{[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]}.$$

Nogulsnešanas pilnīgums tādā kārtā atkarīgs: 1) no  $\text{BiPO}_4$  šķīstamības slāpekļskābē un brīvās skābes koncentrācijas šķīdumā; 2) no pieliktā bismūta daudzuma, resp. reaģenta pārākuma analizē. Jo lielāka ir  $\text{BiPO}_4$  šķīstamība un jo vairāk brīvās skābes šķīdumā, jo vairāk fosforskābes paliek nenogulsnēts, un otrādi: pilnīgāku fosforskābes nogulsnešanos var panākt, palielinot bismūta nitrāta daudzumu šķīdumā, vai pamazinot brīvās skābes koncentrāciju. Bez tam, nogulsnešanās pilnīgums vēl atkarīgs 3) no dažu anionu klātbūtnes, kas reaģē ar bismūtionu, un 4) no dažu kationu klātbūtnes, kas reaģē ar fosforskābi.

**1. Bismūta fosfāta šķīstamība atšķaidītā slāpekļskābē.**

G. Chancel's<sup>19)</sup> izstrādāja savu fosforskābes nogulsnešanas paņēmienu, būdams tai pārliecībā, ka bismūta fosfāts nešķīst pat diezgan koncentrētā slāpekļskābē. K. Birnbaum's un C. Chojnaki<sup>27)</sup>, kas šo paņēmienu pārlaboja, novērojuši, ka karstā slāpekļskābē bismūta fosfāts tomēr šķīstot, bet aukstā nē, un tādej ieteic pirms filtrēšanas analīzi atdzesēt. Nekādus pierādījumus šiem apgalvojumiem minētie autori nedod. S. Sendhoff's<sup>28)</sup> 1904. g. ar mēģinājumiem pierādīja, ka bismūta fosfāta šķīstamība slāpekļskābē lielā mērā atkarīga no skābes koncentrācijas, un ja pēdējā lielāka par 0,6—0,9 n (d. 1,02—1,03), tad arī šķīstamība jau vērā ņemama. Skaitliski bismūta fosfāta šķīstamību dažādās slāpekļskābes koncentrācijās 1924. g.

noteikuši L. Kürthy un H. Müller's<sup>29)</sup>. Viņi skalojuši bismūta fosfātu ar karstu normētu slāpekļskābi 30 minūtes, likuši 24 stundas stāvēt, filtrējuši un 10 ccm-os filtrāta noteikuši šķīdumā pārgājušā bismūta daudzumu pēc kāda šo autoru pašu izstrādāta tilpumanalitiska paņēmiena. Sekošā tabulā sakopoti viņu iegūtie skaitļi, kas pārreķināti  $P_2O_5$  mg/litrā:

$HNO_3$ n =	2	1,6	1,2	0,8	0,4
$P_2O_5$ mg/litrā	673	326	183	75	28

Tai pašā laikā, nezinādams par minēto pētnieku mēģinājumiem, arī šā darba autors<sup>23)</sup> noteica bismūta fosfāta šķīstamību atšķaidītā slāpekļskābē. Karstumā ar bismūta fosfātu piesātinātu 5 n slāpekļskābi atšķaidīja ar noteiktu daudzumu ūdens, lika 24 stundas stāvēt, filtrēja un filtrāta noteica šķīdumā pārgājušās fosforskābes daudzumu ar amonija molibdātu pēc Woy'a. Tādā ceļā iegūti sekoši skaitļi:

$HNO_3$ n =	0,25	0,40	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0
$P_2O_5$ mg/litrā	15,5	27,6	40,0	120	570	1320	2170

Ja šinīs tabulās sakopotos skaitļus izteic šķīstamības līknēs, tad top redzams, ka autora iegūtie skaitļi diezgan stipri atšķiras no L. Kürthy'a un H. Müller'a datiem. Lai noskaidrotu šo starpību, 1926. g. tika izvesta jauna mēģinājumu rinda, noteicot bismūta fosfāta šķīstamību slāpekļskābē divejādi: 1) izejot no nepiesātinātiem šķīdumiem un 2) izejot no pārsātinātiem šķīdumiem. Izrādījās, ka tiklab autors, kā arī augšā minētie pētnieki bija pielaiduši metodisku kļūdu, uzskatīdami pārsātinātu bismūta fosfāta šķīdumu, kas 24 stundas mierā stāvējis, par pilnīgi izkristalizējušos, un tādēļ iegūtie skaitļi stipri par lieliem. Patiesībā visas bismūta sāļi kristalizējas ļoti lēni, un pat tik maz šķīstoša sāls kā bismūta fosfāts no pārsātināta šķīduma atšķaidītā slāpekļskābē kristalizējas nedēļām ilgi. To pierāda šāds mēģinājums: 2 n slāpekļskābe, kas karstumā bija piesātināta ar bismūta fosfātu, tika atšķaidīta ar ūdeni līdz 0,5 n un atstāta mierā istabas temperatūrā. Katru dienu šķīdums ar nogulsniem tika labi sakalots. Laiku pa laikam tika ņemti paraugi (100 ccm) un ar amonija molibdātu noteikts šķīdumā esošās fosforskābes daudzums.

Laiks	1 stunda	14 st.	2 dienas	8 d.	14 d.
$P_2O_5$ mg/100 ccm	10,25	5,38	3,70	2,95	2,67

Bet arī pēc 14 dienām izkristalizēšanās vēl nebija pilnīga: kratāmā mašīnā, skalojot šķīdumu kopā ar nogulsnēm,  $P_2O_5$  daudzumu izdevās vēl pamazināt līdz 2,35 mg 100 ccm-os šķīduma.

No šā mēģinājuma redzams, ka šķīstamības noteikšana ar pārsātinātu mierā stāvošu šķīdumu izkristalizēšanu velkas nedeļām ilgi un dod nedrošus rezultātus. Daudz ātrāk tiek pie mērķa, ja bismūta fosfātu šķīdina noteiktas koncentrācijas skābē, skalojot kratāmā mašīnā. Konstantu  $P_2O_5$  daudzumu šķīdumā tad atrod jau pēc 6—8 stundām. Sekošā tabulā sakopoti bismūta fosfāta šķīstamības noteikšanas rezultāti aukstā slāpekļskābē, kas iegūti ar kratāmās mašīnas palīdzību, izejot tiklab no nepiesātinātiem kā pārsātinātiem šķīdumiem. Šķīdumā pārgājušās fosforskābes daudzums noteikts divējādi: iztvaicējot noteiktu šķīduma tilpumu, sauso atlikumu izkarsējot un no dabūtā  $BiPO_4$  svara aprēķinot  $P_2O_5$  daudzumu; un noteicot šķīdumā pārgājušo fosforskābi ar amonija molibdātu pēc Woy'a<sup>18)</sup>. Tabulā uzņemti videjie skaitļi. Mēģinājumi izvesti 20—25° temperatūrā.

### 1. tabula.

$BiPO_4$  šķīstamība aukstā  $HNO_3$ -skābē.

$HNO_3$ n	Analizētais šķīduma daudzums ccm	100 ccm-os šķīduma atrasts $P_2O_5$	
		ar piesātinā- šanu mg	ar izkristalli- zēšanu mg
0,25	200	0,58	0,59
0,50	100	2,35	2,40
1,0	50	9,30	9,35
1,5	20	25,25	—
2,0	20	42,65	43,10

Šķīstamību karstā slāpekļskābē izdevās noteikt, karsējot normētu slāpekļskābi ar bismūta fosfātu kolbā zem atpakaļplūstoša dzesētāja verdošā ūdens vannā, pie kam kolbas saturs diezgan bieži tika saskalots. Konstantu  $P_2O_5$  daudzumu šķīdumā atrod jau pēc 6—8 stundām.



2. tabula.

BiPO<sub>4</sub> šķīstamība karstā atšķaidītā HNO<sub>3</sub>-skābē.

HNO <sub>3</sub> koncentrācija n	Analizētais šķīduma daudzums ccm	100 ccm-os šķīduma atrasts:	
		ar piesātinā- šanu P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg	ar izkristalli- zēšanu P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg
0,25	200	0,74	0,76
0,50	100	2,59	2,70
1,0	50	10,80	10,75
2,5	20	25,95	—
2,0	20	48,2	50,48

No šiem mēģinājumiem redzams, ka bismūta fosfāta šķīstamība slāpekļskābē pieaug ātrāk nekā skābes koncentrācija. Posmā starp 0,25 n līdz 1 n šķīstamība aukstā slāpekļskābē pieaug proporcionāli skābes koncentrācijas kvadrātam. Šķīstamība karstā slāpekļskābē tikai par 10—15% lielāka nekā aukstā.

## 2. Bismūta fosfāta šķīstamības palielināšanās cēloņi dažu anionu klātbūtnē.

Pie anioniem, kas palielina bismūta fosfāta šķīstamību atšķaidītā slāpekļskābē, pieder chlorions un citi halogenīdi un arī sulfātions. Viņu klātbūtnē fosforskābes nogulsnešanās nav pilnīga, un tādēļ, pēc G. Chancel'a priekšraksta, šie anioni iepriekš bija jānogulsnē ar sudraba un barija nitrātu. Šo anionu lomu pie fosforskābes nogulsnešanas ar bismūta nitrātu var iedomāties divejādu: 1) tie veido kompleksus savienojumus ar bismūtionu, pie kam pēdējais pazūd no šķīduma. Tādā kārtā bismūta fosfāta šķīstamības reizinājumā

$$[\text{Bi}'''] \cdot [\text{PO}_4'''] = K$$

pirmais reizinātājs pamazinās, bet otrs pieaug. 2) Šie anioni vāji skābos šķīdumos nogulsnē Bi'''-ionu, veidodami baziskus bismūta halogenīdus un sulfātus. Arī šinī gadījumā pirmais reizinātājs pamazinās, bet otrs pieaug.

Kā skābos šķīdumos var rasties kompleksi bismūta halogenīdu anioni BiX'<sub>4</sub> vai BiX''<sub>5</sub> tipa, uz to norāda vairāki autori. Ameriķaņi Noyes, Hall's un Beattie<sup>30)</sup> novērojuši skābu bismūta chlorīda šķī-

dumu elektrovadišanas spēju un nakuši pie slēdziena, ka tādās šķīdumos bismūts pa daļai esot saistīts kompleksos  $\text{HBiCl}_4$  un  $\text{H}_2\text{BiCl}_5$ . K. Schaefer's un F. Hein's<sup>31)</sup>, spriežot pēc bismūta bromīda šķīduma gaismas absorbcijas, domā, ka pastāvot komplekss savienojums —  $\text{H}_2\text{BiBr}_5$ . K. Jellinek's un W. Kühn's<sup>32)</sup> arī pielaiž bismūta chlorīda kompleksu iespēju. L. Kürthy un H. Müller's<sup>29)</sup> ar mēģinājumiem pierāda, ka ūdenī nešķīstošais  $\text{BiPO}_4$  ievērojamā daudzumā šķīst neitrālā nātrija chlorīda šķīdumā un izskaidro šo parādību ar bismūta chlorīda kompleksu rašanos. B. Hepner's<sup>33)</sup> novērojis, ka bismūta nitrāts  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ar nātrija chlorīdu dod molekularus savienojumus, kas ūdenī nehidrolizējas. Beidzot, bismūta jodīds un sulfāts kristalizējas ar citu metālu jodīdiem un sulfātiem par labi pazīstamām divkārsām sālim, kas taču arī uzskatāmas par kompleksiem savienojumiem.

Bet tādi nepastāvīgi kompleksi var rasties tikai koncentrētos šķīdumos. Atšķaidītos šķīdumos, kādus lieto kvantitatīvā analizē, viņu nozīme, jādūmā, ir niecīga. Tādēļ te vairāk ticama otra varbūtība: ka bismūta fosfāta šķīstamības palielināšanās halogenīdu un sulfāta klātbūtnē izskaidrojama ar to, ka šie anioni nogulsnē  $\text{Bi}^{III}$ -ionu kā bazisku bismūta halogenīdu, resp. sulfātu. No vāji skābiem bismūta nitrāta šķīdumiem ar ūdenī šķīstošiem halogenīdiem vai sulfātiem bismūtu var nogulsnēt kvantitatīvi. G. Luff's<sup>34)</sup> uz šā pamata izstrādājis bismūta kvantitatīvas noteikšanas un atdalīšanas paņēmieni no citiem metāliem oksichlorīda un baziskā sulfāta veidā un pašā pēdējā laikā arī R. Strebinger's un W. Zins's<sup>35)</sup> oksijodīda veidā. Ka bismūta fosfāta šķīstamības palielināšanās atšķaidītā slāpekļskābē halogenīdu un sulfātu klātbūtnē galvenā kārtā izskaidrojama ar šo otro varbūtību, to pierāda arī sekošie mēģinājumi.

**Metodika.** Noteiktas koncentrācijas slāpekļskābē, kas saturēja zināmu daudzumu  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KBr}$  vai  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , tika sajaukta ar 2—5 gr bismūta fosfāta, maisījums karsēts uz ūdens vannas vai skalots kratāmā mašīnā, filtrēts un pēc tam analizēts šķīdrās fāzes sastāvs.

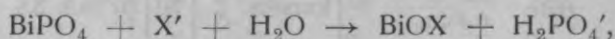
**Priekšmēģinājumi.** 1) Maisījums 108 ccm 0,5 n  $\text{HNO}_3$ -skābes, 12 ccm 0,5 n  $\text{HCl}$ -skābes un 2 gr  $\text{BiPO}_4$  tika karsēts 2 stundas uz ūdens vannas un pēc 2 dienām filtrēts; 50 ccm filtrāta pēc iztvaicēšanas un izkarsēšanas deva 11,4 mg sausa atlikuma, kas saturēja 5,3 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

2) Tāpat kā iepriekšējā mēģinājumā sagatavots maisījums tika karsēts uz ūdens vannas 4 stundas, karsts filtrēts un filtrāts analizēts: 50 ccm filtrāta deva 22,3 mg sausa atlikuma, kas saturēja 12,0 mg  $P_2O_5$ .

No iegūtiem skaitļiem redzams, ka  $P_2O_5$  saturs sausā atlikumā pirmā gadījumā bija 46,8%, bet otra — 53,9%. Tīrs bismūta fosfāts satur tikai 23,37%  $P_2O_5$ . Tā tad sausā atlikumā bija daudz brīvas fosforskābes, kas varēja būt cēlusies tikai no  $BiPO_4$  sadalīšanās zem  $Cl'$ -ionu iespaida. Lai noskaidrotu šo reakciju mehānismu, tika izvesta vesela rinda sistematisku mēģinājumu, kvantitatīvi noteicot šķidrās fāzes sastāvu pirms un pēc reakcijas.

No 3. tabulā sakopotiem mēģinājumiem redzams, ka halogenīdu un sulfātu klātbūtnē  $BiPO_4$  sadalās: šķīdumā pārgājušā  $Bi_2O_3$  daudzums, kur tas ir ticis noteikts, neatrodas ekvivalentu attiecībās ar  $P_2O_5$  daudzumu; pēdējā ir daudz vairāk. Sakarā ar to halogenīdu klātbūtnē fosforskābes pāriet šķīdumā 30—70 reiz vairāk kā tīrā slāpekļskābē. Tikai sulfationa klātbūtnē  $BiPO_4$  šķīstamība slāpekļskābē palielinājusies mazā mērā, par kādiem 15—20%.

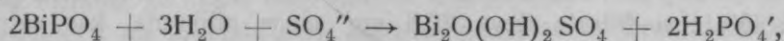
Šo reakciju raksturs starp halogen- un sulfationiem no vienas un bismūta fosfātu no otras puses noskaidrojas 4. tabulā, kur iepriekšējos mēģinājumos Nr. 3—8 iegūtie skaitļi izteikti miligram-ekvivalentos.  $Cl'$  un  $Br'$  0,25 n — 0,5 n slāpekļskābē reaģē galvenā kārtā pēc shēmas



pie kam katrs nogulsnētais  $Cl'$  vai  $Br'$  ekvivalents atbrīvo trīs fosforskābes ekvivalentus. Jodions, turpretī, aukstā šķīdumā nogulsnējas par  $BiJ_3$ , pie kam atbrīvo sev ekvivalentu fosforskābes daudzumu. Kā darbojas jodions karstā šķīdumā, nebija iespējams izsekot, jo karstumā jodions pa daļai oksidējas par brīvu  $J_2$ , kas garaiņu veidā atdalās no šķīduma.

Kāda reakcija norit starp  $SO_4''$ -ioniem un  $BiPO_4$ , par to no mēģinājuma skaitļiem grūti spriest, jo te apmainīti samērā niecīgi vielu daudzumi. Šā jautājuma noskaidrošanai tika nogulsnēts  $SO_4''$ -ions vāji skābā šķīdumā ar sausu  $BiONO_3$  un iegūtās nogulsnes analizētas. Pēc sava sastāva tās bija ļoti līdzīgas vielai, kādu iegūst, ja kvantitatīvi noteic bismūtu pēc G. Luff'a<sup>34</sup>) priekšraksta baziska bismūta sulfāta  $Bi_2O_3 \cdot SO_3 \cdot H_2O$  veidā. Tas liek domāt, ka

arī bismūta fosfāts atšķaidīta slāpekļskābē karstumā ar sulfātiem reaģē šādā kārtā:



t. i., šī reakcija analogiska tai, kāda norit starp bismūta fosfātu un Cl' un Br' ioniem. Tādā gadījumā arī katrs nogulsnētais sulfāta ekvivalents atbrīvo trīs ekvivalentus fosforskābes.

No šiem mēģinājumiem izriet slēdziens, ka halogenīdu un sulfātu klātbūtne fosforskābes nogulsnešanai kaitīga tikai tādā mērā, kādā šie anioni saista pielikto bismūta nitrātu, un ka viņu iespaidu var paralizēt, pieliekot analīzei tādu reaģenta daudzumu, ka šie

## 3. tabula.

BiPO<sub>4</sub> šķīstamības palielināšanās Cl', Br', J' un SO<sub>4</sub>'' klātbūtnē.

Nr.	Maisījuma sastāvs			Apstrādāšanas			Pēc reakcijas atrasts			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> uz 100 ccm. šķīduma mg
	HNO <sub>3</sub> ccm n	Piedevas ccm vai mg	BiPO <sub>4</sub> gr	veids	laiks st.	Analizētais daudzums ccm	X' mg	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mg	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg	
3	$\frac{216 \text{ ccm}}{0,25 \text{ n}}$	HCl $\frac{24 \text{ ccm}}{0,25 \text{ n}}$	5	kratīts	6	100	Cl' 83,4	0,6	9,5	9,5
4	$\frac{216 \text{ "}}{0,25 \text{ n}}$	HCl $\frac{24 \text{ "}}{0,25 \text{ n}}$	2	karsēts	2	100	Cl' 77,8	0,7	24,5	24,5
5	$\frac{54 \text{ "}}{0,5 \text{ n}}$	HCl $\frac{6 \text{ "}}{0,5 \text{ n}}$	2	karsēts	2	50	Cl' 70,7	0,7	39,9	79,8
6 <sup>1)</sup>	$\frac{108 \text{ "}}{0,5 \text{ n}}$	HBr $\frac{12 \text{ "}}{0,403 \text{ n}}$	2	karsēts	2	30	Br' 88,9	3,8	9,7	32,3
7	$\frac{200 \text{ "}}{0,25 \text{ n}}$	KJ 830 mg	2	kratīts	6	30	J' 25,8	0,2	12,2	40,7
8	$\frac{135 \text{ "}}{0,5 \text{ n}}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\frac{15 \text{ ccm}}{0,5 \text{ n}}$	2	karsēts	8	45	—	2,5	1,9	4,2
9 <sup>2)</sup>	$\frac{216 \text{ "}}{0,25 \text{ n}}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\frac{24 \text{ "}}{0,25 \text{ n}}$	2	karsēts	4	100	—	—	0,9	0,9
10	$\frac{120 \text{ "}}{0,5 \text{ n}}$	NH <sub>4</sub> Cl 160,6 mg	1	karsēts	3 $\frac{1}{2}$	50	Cl' 38,0	—	14,7	29,4
11	$\frac{120 \text{ "}}{0,5 \text{ n}}$	KBr 357 mg	1	karsēts	1	30	Br' 55,8	—	5,2	17,3
12 <sup>3)</sup>	$\frac{200 \text{ "}}{0,5 \text{ n}}$	KJ 830 mg	2	karsēts	1 $\frac{1}{2}$	50	J' 28,1	—	4,2	8,4
13	$\frac{200 \text{ "}}{0,5 \text{ n}}$	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 436 mg	2	karsēts	8	50	—	—	1,4	2,8

<sup>1)</sup> Br' normālītāte noteikta gravimetriski. <sup>2)</sup> Izejot no pārsātināta šķīduma. <sup>3)</sup> J' pašā oksidējās par J<sub>2</sub>↑



## 4. tabula.

Apmainīto vielu ekvivalentu attiecības.

Mēģinājuma №	Šķidrā fazē sākumā at- radās X <sub>1</sub> mg-ekv.	Pēc reakcijas atrasts:			Pārmaiņa:	
		X <sub>2</sub> mg-ekv.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mg-ekv.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg-ekv.	Zudums X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub> mg-ekv.	starpība P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mg-ekv.
3	Cl' 2,35	Cl' 2,35	0,01	0,40	0,15	0,39
4	Cl' 2,50	Cl' 2,19	0,01	1,03	0,31	1,02
5	Cl' 2,50	Cl' 1,99	0,01	1,68	0,51	1,67
6	Br' 1,21	Br' 1,11	0,05	0,41	0,10	0,36
7	J' 0,75	J' 0,20	0	0,52	0,55	0,52
8	SO <sub>4</sub> " 2,25	—	0,03	0,08	—	0,05

anioni tiktu nogulsnēti kopā ar fosforskābi. Daudzums, kas nepieciešams šo kaitīgo anionu nogulsnešanai, aprēķināms, kā uz katru Cl', Br' vai SO<sub>4</sub>" ekvivalentu vajadzīgi vismaz trīs ekvivalenti bismūta. Ja par reaģentu lieto bazisko bismūta nitrātu, t. s. „Bismutum subnitricum“, kas satur 80% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tad no šās vielas ņemami šādi daudzumi:

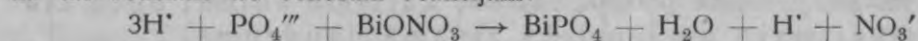
1 mg Cl'	nogulsnešanai	8,2 mg
1 „ Br'	„	3,7 „
1 „ SO <sub>4</sub> ''	„	6,1 „
1 „ PO <sub>4</sub> '''	„	3,1 „
1 „ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	„	4,1 „

Viena miligrama sulfātona nogulsnešanai vajaga divreiz un 1 mg chloriona gandrīz trīsreiz vairāk bismūta nitrāta nekā 1 mg fosfātona atdalīšanai. Tā tad vajadzīgs ļoti liels reaģenta pārākums, lai chlorīdu un sulfātu klatbūtne panāktu pilnīgu fosforskābes nogulsnešanu, vai arī jāuzstāda prasība, lai šie kaitīgie anioni būtu klat tikai mazā un iepriekš zināmā daudzumā.

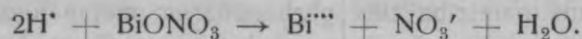
Šāda slēdziena pareizība tika pārbaudīta ar mēģinājumiem. Ar aprēķinātu bismūta nitrāta daudzumu izdodas nogulsnēt fosforskābi kopā ar Cl', Br', J' un SO<sub>4</sub>'' -ioniem tikpat labi, kā tad, kad šo anionu nav klat.

### 3. Reaģents, viņa sastāvs un ķīmiskās īpašības.

Fosforskābes nogulsnešanai slāpekļskābā šķīdumā G. Chancel's lietoja bismūta nitrāta šķīdumu, kas 1 litrā saturēja 68,45 gr  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  un 1,15 ekvivalentus brīvas slāpekļskābes, izejot no noteikuma, lai 1 ccm reaģenta nogulsnētu 10 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ , un lai šķīdums nehidrolizētos no atšķaidīšanas ar ūdeni un vārīšanas. Ka brīvās slāpekļskābes daudzumam analizē arī varētu būt kāds iespaids uz fosforskābes nogulsnešanās pilnīgumu, to Chancel's vērā neņem, jo pēc viņa uzskatiem  $\text{BiPO}_4$  atšķaidītā slāpekļskābē praktiski nešķīst. Tādēļ viņa priekšrakstā nekas nav teikts par pielaižamās brīvas slāpekļskābes daudzumu analizē pie bismūta fosfāta nogulsnešanas. Patiesībā  $\text{BiPO}_4$  šķīst diezgan ievērojamā daudzumā pat ļoti atšķaidītā slāpekļskābē, un tikai stipri liela bismūta nitrāta pārākuma klātbūtnē šī šķīstamība pamazinās līdz kvantitatīvā analizē pielaižamai robežai. Ja uzstāda prasību, lai nenogulsnētās fosforskābes daudzums nepārsniegtu, piem. 1 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  litrā, tad arī brīvās slāpekļskābes koncentrācija nedrīkstētu būt lielāka par 0,5 n. Chancel'a reaģents izpilda gan arī šo prasību. Taču citi apstākļi spiež atteikties no šādas reaģenta un skābes koncentrācijas. No vienas puses, lai izvairītos no dažu kationu līdzraušanas  $\text{BiPO}_4$  nogulsnēs, dažos gadījumos nepieciešama liela brīvās skābes koncentrācija un sakarā ar to ļoti mazs analīzes tilpums; no otras puses, chlorīda un sulfāta klātbūtnē analizē jāievēd liels bismūta daudzums. Lai kopā ar reaģentu neievestu analizē daudz brīvas skābes, autors par reaģentu izvēlējās sausu bazisko bismūta nitrātu, t. s. „Bismutum subnitricum“ jeb „Magisterium bismuti“. Starp citiem Bi-preparātiem, ko sausā veidā arī varētu lietot fosforskābes nogulsnešanai, šim savienojumam dodama priekšroka, jo to laiž tirgū ļoti tīrā veidā un viņa sastāvu kontrolē pēc daudzu farmakopēju priekšrakstiem. Šis reaģents, ja to pieliek analīzei arī ļoti lielā daudzumā, ne tikai neievēd šķīdumā brīvu skābi, bet pat pamazina jau analizē esošo skābes koncentrāciju, kā tas redzams no sekošām reakcijām:



un



Autora lietotam E. Merck'a preparātam bija šāds ķīmiskais sastāvs:

$\text{Bi}_2\text{O}_3$	79,9%	jeb	6,00 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,
$\text{N}_2\text{O}_5$	15,3%	„	5,07 $\text{N}_2\text{O}_5$ ,
$\text{H}_2\text{O}$	4,8%	„	9,33 $\text{H}_2\text{O}$ .

Analizētais Bismutum subnitricum pēc sava ķīmiskā sastāva ļoti tuvu stāv vidējam tirgus paraugam, kas pēc Gmelin'a<sup>36)</sup> satur 80,1%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 15,5%  $\text{N}_2\text{O}_5$  un 4,4%  $\text{H}_2\text{O}$  un kas atbilst formulai  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Turpmāk šā darba tekstā Bismutam subnitricum latviski nosaukts par „bazisko bismūta nitrātu“ vai „bismūta oksinitrātu“ un vienkāršības labad apzīmēts ar formulu  $\text{BiONO}_3$ .

Bismūta oksinitrāts labi šķīst slāpekļskābē. Citās stiprās skābēs tas šķīst tikai tad, ja skābe lielā pārkumā. Turpreti, ja pārkumā ir bismūta oksinitrāts, tad skābes anions pāriet nogulsnēs, bet nitrātions šķīdumā pēc reakcijas



Tādā kārtā no vāji skābiem šķīdumiem ar pietiekoši lielu bismūta oksinitrāta daudzumu var nogulsnēt anionus:  $\text{PO}_4''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ <sup>37)</sup>,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{S}''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{CNŠ}'$ ,  $\text{JO}_3'$ ,  $\text{AsO}_4''$  u. c., jo šo anionu baziskās vai neitrālās bismūta sālis nešķīst slāpekļskābē, ja tā piesātināta ar bismūtioniem. Raksturīgi, ka šādas apmaiņas reakcijas norit ļoti lēni; dažos gadījumos šķīdums ar nogulsnēm jākarsē 6—8 stundas, līdz kamēr iestājas līdzsvars. Bet arī vāji sārmainos šķīdumos bismūta oksinitrāts reaģē ar daudzām ūdenī šķīstošām sālīm. Tā anioni  $\text{S}''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ ,  $\text{CrO}_4''$  u. c. pilnīgi pazūd no šķīduma, ja to ilgaku laiku vāra ar pietiekošu daudzumu bismūta oksinitrāta. Vāji amoniakālā šķīdumā pat  $\text{BaSO}_4$  sadalās diezgan lielā daudzumā, ja to vāra ar bismūta oksinitrātu, pie kam barijs pāriet šķīdumā kā nitrāts, bet sulfāts nogulsnēs kā bazisks bismūta sulfāts.

D. F. Smith's<sup>38)</sup> izpētījis bismūta oksinitrāta šķīstamību atšķaidītā slāpekļskābē pie 25°. Analizējot piesātinātu šķīdumu, viņš atradis šādus skaitļus, kas apzīmē gr-atomus Bi un gr-ekvivalentus  $\text{NO}_3'$ -ionu 1 litrā šķīduma:

$\text{HNO}_3$ $d_{25}$	1,0005	1,0067	1,0228	1,0422	1,0643	1,0912
Bi gr.at./l.	0,002713	0,01449	0,04944	0,09956	0,1592	0,2354
$\text{NO}_3'$ ekv./l.	0,1027	0,2168	0,4485	0,6969	0,9537	1,2547.

Ja šos skaitļus pārreķina par gramiem  $\text{BiONO}_3$  litrā un brivas skābes koncentrāciju izteic ar n ekvivalentiem litrā, pieņemot, ka bismūta oksinitrāts satur 79,9%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  un 15,3%  $\text{N}_2\text{O}_5$  (jeb 6,00  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  un 5,07  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), tad dabūjam šādu tabulu:

$\text{HNO}_3$ n =	0,1004	0,2146	0,4067	0,6113	0,8192	1,0558
$\text{BiONO}_3$ gr/l.	0,7912	4,226	14,41	29,03	46,42	68,65

Šķīstamība karstā slāpekļskābē stipri mazāka. Autors to noteica, karsējot 6—8 stundas bismūta oksinitrātu ar normētu slāpekļskābi verdošā ūdens vannā. Filtrētu šķīdumu pēc tam iztvaicēja sausu, izkarēja un atlikumu svēra kā  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :

$\text{HNO}_3$ n =	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0
$\text{BiONO}_3$ gr/l.	2,3	4,0	6,4	9,8	33,6	137,8.

#### 4. Fosforskābes nogulsnešanas pilnīgums un ātrums bismūta fosfāta veidā.

Bismūta fosfāta šķīstamība pat ļoti atšķaidītā slāpekļskābē tālu pārsniedz to šķīstamības robežu, kāda parasta kvantitatīvā analizē. Tādēļ kvantitatīva fosforskābes nogulsnešana ar bismūta oksinitrātu var būt lietderīga tikai tad, ja pēc darbīgo masu likuma izdodas pamazināt bismūta fosfāta šķīstamību zem zināma pielaižama lieluma, kas nepārsniedz parastās kvantitatīvās analīzes kļūdu robežas.

No bismūta fosfāta šķīstamības reizinājuma

$$[\text{PO}_4^{'''}] \cdot \text{B}[\text{i}^{''}] = k$$

redzams, ka šķīstamības pamazināšanos var panākt, ievēdot šķīdumā 1) fosfationus vai 2) bismūtionus. Pirmais gadījums attiecas uz bismūta nogulsnešanu ar fosfātu, bet otrs uz fosforskābes nogulsnešanu ar bismūtioniem. Pirmais gadījums ķīmiskā analizē jau sen tiek izmantots, kā piem. bismūta kvantitatīvā noteikšana pēc L. Moser'a<sup>39)</sup> un atdalīšana no citiem II. un III. analītiskās grupas kationiem pēc G. Luff'a<sup>40)</sup> priekšraksta. Bismūta fosfāta šķīstamība slāpekļskābē fosfāta pārkuma klātbūtnē tiešām tik maza, ka nepārsniedz parastās kļūdu robežas. No tā tomēr nevar spriest, ka tikpat labi varētu nogulsnēt arī fosforskābi ar bismūta nitrāta pārkumu, jo abi šie gadījumi nav līdzvērtīgi.

Ja nogulsnē bismūtu ar kāda ūdenī šķīstoša fosfāta pārkumu, tad brīvās skābes koncentrācija no fosfāta pārkuma strauji pamazinās, jo  $\text{H}^+$  un  $\text{PO}_4^{'''}$  ioni savienojas par samērā maz disociētu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Abi noteicošie apstākļi, reaģenta pārkums un brīvās skābes koncentrācijas pamazināšanās, darbojas vienā virzienā — pamazina bismūta fosfāta šķīstamību. Pavisām citāds stāvoklis rodas, ja nogulsnē fosforskābi ar bismūta nitrātu: ja grib palielināt bismūta pārkumu analizē, tad jāpalielina arī brīvās skābes koncentrācija, jo vāji skābos šķīdumos bismūta nitrāts šķīst niecīgā daudzumā. Šinī



gadījumā abi noteicošie apstākļi darbojas viens otram pretī. Vai vispār atrodama tāda slāpekļskābes koncentrācija, kuŗā bismūta nitrāta šķīstamība būtu pietiekoši liela, lai pamazinātu bismūta fosfāta šķīstamību šajā skābē līdz pielaižamo kļūdu robežai, to vajadzēja noskaidrot ar mēģinājumiem.

**Fosforskābes nogulsnešana.** Nogulsnešanas mēģinājumi tika izvesti 0,25 n un 0,5 n slāpekļskābes šķīdumos. Vajākus par 0,25 n skābes šķīdumus nevar lietot tādēļ, ka bismūta ionu koncentrācija pēc absolūtā lieluma tādos šķīdumos būtu ļoti maza, bet skābākus par apm. 0,5 n nav ieteicams lietot aiz tā iemesla, ka tad šķīdumā būtu jāieved ļoti liels bismūta nitrāta pārākums, kuŗa atdalīšana un izmazgāšana turpmākā analīzes gaitā sagādātu daudz grūtību. Bez tam, skābes koncentrācijai pieaugot, bismūta fosfāta šķīstamība palielinās daudz ātrāk, kā bismūta oksinitrāta šķīstamība slāpekļskābē.

**Metodika.** Fosfāti tika pielikti analīzei otrējā amonija fosfāta  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  veidā, bet par reaģentu lietots sauss  $\text{BiONO}_3$  iepriekš aprēķinātā un nosvērtā daudzumā. Kaitīgie anioni  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  un  $\text{SO}_4''$  analīzē tika ievesti noteiktā daudzumā skābes veidā un viņu nogulsnešanai vajadzīgais bismūta oksinitrāts aprēķināts pēc proporcijas: 3 ekvivalenti bismūta uz 1 ekvivalentu  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  vai  $\text{SO}_4''$  iona. Reaģents mazām porcijām tika mests karstā analīzes šķīdumā, pēdējo spēcīgi skalojot. Tā kā bismūta fosfāts kristalizējas ļoti lēni, tad pēc galvenās nogulsnešanas, kas nobeidzās ar reaģenta pielikšanu analīzei, pilnīgāka fosforskābes atdalīšana tika veicināta ar pēcnogulsnešanu, šķīdumu kopā ar nogulsnēm karsējot uz ūdens vannas, kratot mašīnā vai atstājot stāvēt. Pēc noteikta laika tika ņemti paraugi — 100 ccm filtrēta šķīduma — un šīnī tilpumā noteikts nenogulsnētā  $\text{P}_2\text{O}_5$  daudzums.

**Mazu fosforskābes daudzumu kvantitatīva noteikšana.** Parastais fosforskābes kvantitatīvās noteikšanas paņēmiens pēc Woy'a<sup>18)</sup> priekšraksta, kas prasa, lai analīzējamā šķīduma tilpums būtu taisni 50 ccm, šīnī gadījumā bija jāpārveido, jo izrādījās, ka ļoti mazi fosforskābes daudzumi šādā tilpumā nedod visnogulsnes, bet pārsātinātu šķīdumu dzeltēnā krāsā. Lai nerastos tādi metastabili šķīdumi, izrādījās par lietderīgu samazināt analīzes tilpumu, ņemtus paraugus, pēc bismūta nogulsnešanas ar  $\text{H}_2\text{S}$ , sakoncentrējāt līdz 10 vai 15 ccm. Šādā samazinātā tilpumā ar to pašu fosforskā-

bes daudzumu iznāk lielāks pārsātinājums un t. s. „indukcijas periods“, t. i. laiks no reaģenta pielikšanas līdz kristālizēšanās sākumam pēc W. M. Fischer'a<sup>41)</sup> teorijas daudz isāks. Par reaģentiem tika lietoti Woy'a ieteiktie šķīdumi: 10 ccm 30%-īga amonija nitrāta tika samaisīti ar analīzi, maisījums sakarsēts līdz viršanai un tad caur piltuvi, kuņas kātiņš bija izvilktas par tievu kapillāri, analīzei tika piepilināti 10 ccm karsta 3%-īga amonija molibdāta. Visos gadījumos, kad analīzē bija tikai dažas simtdaļas mg  $P_2O_5$ , nogulsnes radās tūlīt pēc reaģenta pielikšanas. Kontroles analīzes, kas tika izvestas ar 0,21, 0,10 un 0,06 mg  $P_2O_5$ , rezultātā deva 0,19, 0,10 un 0,05 mg  $P_2O_5$ .

Fosforskābes atdalīšanas mēģinājumi. Sekoša tabulā sakopotie mēģinājumi izvesti šādos apstākļos: 1) fosforskābes daudzums apm. 100—500 mg  $P_2O_5$  100 ccm-os šķīduma; 2) galvenā nogulsnēšana izvesta karstumā; 3) pēcnogulsnēšana izvesta dažādi: karsējot, kratot mašīnā vai liekot stāvēt, lai varētu spriest, kads no viņas veidiem derīgs vai nederīgs.

5. tabula.

Fosforskābes nogulsnēšanas pilnīgums.

Nr.	Analīzes sastāvs:					Pēcnogulsnēšanas veids pirmās 8 stnd.	Atrasts 100 ccm-os filtrāta			
	$HNO_3$	Tilpums	$P_2O_5$	X'	$BiONO_3$		$P_2O_5$	$P_2O_5$	$P_2O_5$	$BiONO_3$
	n	ccm	mg	mg	gr		pēc 1 st. mg	pēc 8 st. mg	pēc 24 st. mg	pārāk 100 ccm gr
1	0,5	500	100	—	5,0	karsēts	0,14	0,11	0,09	0,6
2	0,5	500	508	—	3,5	karsēts	0,16	0,15	0,14	0,3
3	0,5	400	400	—	4,0	kratīts	0,10	0,06	—	0,6
4	0,5	500	503	—	5,0	stāvēt istabas t. <sup>o</sup>	0,16	0,09	0,06	0,6
5	0,25	560	500	—	3,7	karsēts	0,06	0,05	0,04	0,3
6	0,25	200	200	$SO_4$ " 240	2,9	karsēts	0,06	0,07	—	0,3
7	0,25	200	200	Cl' 178	2,9	karsēts	0,06	0,06	—	0,3
8	0,25	200	200	Br' 400	2,9	karsēts	0,05	0,07	—	0,3

No šiem mēģinājumiem redzams, ka 24 stundās 0,5 n slāpekļskābes šķīdumos pie apm. 0,5 gr  $BiONO_3$  pārākuma  $P_2O_5$  daudzums samazinās līdz 0,1 mg  $P_2O_5$  100 ccm-os šķīduma. Analīzes atšķaidīšana ar ūdeni līdz 0,25 n nekādu priekšrocību nedod. Visi

trīs izmēģinātie pēcnogulsnešanas veidi labi, bet sevišķi ieteicama kratīšana.

Bet nogulsnešanās ātrums, resp. pilnīgums noteiktā laika sprīdī atkarīgs arī no fosforskābes daudzuma analizē. Jo vairāk rodas nogulšņu pa galvenās nogulsnešanas laiku, jo lielāka arī kristalizējošo centru virsma, un jo ātrāka vielas izkristalizēšanas no pārsātināta šķīduma. No 6. tabulas mēģinājumiem redzams, ka mazi fosforskābes daudzumi lielā analīzes tilpumā nemaz nenogulsnejas vai nogulsnejas nepilnīgi. Nogulsnes pēc W. M. Fischer'a<sup>41)</sup> nerodas tad, kad pārsātinājums ļoti mazs: tādi šķīdumi (ar daudzvērtīgiem izšķīdušās vielas ioniem) kristalizējas tik tad, ja tie nāk sakarā ar kristallu kodoliem, pie kam pēdējie aug lielāki, bet jauni kristalli nerodas. Bet arī tad, kad pārsātinājumam pieaugot, šķīdums nav vairs stabils, un kristalli rodas paši no sevis, piem. kad fosforskābes koncentrācija ir ap 10 mg  $P_2O_5$  100 ccm-os šķīduma, nogulsnešanās nav diezgan pilnīga, jo kristalizācijas kodolu virsma par mazu, lai noteiktā laikā sprīdī uzņemtu visu vielu no pārsātinātā šķīduma. Fosforskābes nogulsnešanas šādos apstākļos norit pārāk lēni. Tikai sākot ar 20 mg  $P_2O_5$  100 ccm-os analīzes fosforskābes atdalīšana 8 stundas praktiski jau pabeigta.

6. tabula.

Fosforskābes nogulsnešanās atkarība no daudzuma.

Nr.	Analīzes sastāvs:					Pēcnogulsnešanas veids pirmās 8 stnd.	Ātrums 100 ccm-os filtrāta		
	HNO <sub>3</sub> n	Tilpums ccm	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg	X <sup>1</sup> mg	BiONO <sub>3</sub> gr		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pēc 1 st. mg	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pēc 2 st. mg	BiONO <sub>3</sub> pārāk. 100 ccm gr
9	0,25	200	2	—	0,6	karsēts	nekristalizējas		0,3
10	0,50	200	2	—	1,0	karsēts	nekristalizējas		0,5
11	0,50	200	20	SO <sub>4</sub> "240	3,0	karsēts	2,56	—	0,7
12	0,50	200	20	Cl' 178	3,0	karsēts	0,37	—	0,7
13	0,50	100	20	—	0,6	karsēts	—	0,12	0,5
14	0,50	200	537	—	3,4	karsēts	0,08	0,08	0,6
15	0,50	100	538	—	2,8	karsēts	—	0,07	0,6

Mazu fosforskābes daudzumu atdalīšana. Ja analizē fosforskābes tik maz, ka no reaģenta pielikšanas nogulsnes nerodas

vai arī rodas ļoti mazā daudzumā, tad atdalīšanu var izvest sekmīgi tik ar maksīgi pagatavotiem kristalizācijas kodoliem. Pēdējos iegūst, ja salej kopā bismūta nitrāta un amonija fosfāta šķīdumus apmēram ekvivalentās attiecībās: tad rodas ļoti sīki bismūta fosfāta kristalliņi ar lielu kristalizācijas virsmu. To pašu var panākt, pieliekot analīzei, kas jau sajaukta ar reaģentu, dažus pilienus koncentrēta amonija fosfāta šķīduma. Sekošie četri mēģinājumi izvesti šādā kārtā: šķīdumiem, ik pa 100 ccm, kas bija ņemti no 6. tabulā aprakstītiem 9., 10., 11. un 12. mēģinājumiem un kuņu sastāvs bija noteikti zināms, tika pielikti kristalizācijas kodoli: pirmiem diviem ik pa 20 mg  $P_2O_5$ , kā  $(NH_4)_2HPO_4$  šķīdums 1 ccm ūdens, bet pēdējiem diviem nogulsnes, kas radās no 0,1 gr  $BiONO_3$ , izšķīdināta 1 ccm 2 n slāpekļskābes un sajaukta ar 1 ccm ūdens šķīduma, kas saturēja 20 mg  $P_2O_5$ . Analīzes pēc tam tika karsētas 8 stundas uz ūdens vannas un atstātas aukstas līdz nakošai dienai, tad filtrētas un filtrātā noteikts nenogulsnētā  $P_2O_5$  daudzums.

7. tabula.

Mazu fosforskābes daudzumu atdalīšana.

Nr.	Analīzes sastāvs:						Pēnogulsnēšanas veids pirmās 8 stnd.	Atrasts 100 ccm filtrātā	
	$HNO_3$ n	Tilpums ccm	$P_2O_5$ mg	X' mg	$BiONO_3$ gr	Kristalizācijas kodoli mg		$P_2O_5$ mg	$BiONO_3$ gr. pārāk.
16	0,25	100	1,0	—	0,3	$P_2O_5$ 20 mg	karsēts	0,06	0,3
17	0,5	100	1,0	—	0,5	$P_2O_5$ 20 „	karsēts	0,13	0,5
18	0,5	100	2,6	$SO_4$ 120 mg	1,5	$BiPO_4$ 80 „	karsēts	0,19	0,7
19	0,5	100	0,4	Cl' 90 mg	1,5	$BiPO_4$ 80 „	karsēts	0,08	0,7

Resultātu novērtējums. Šajā nodaļā aprakstītie rezultāti rāda, ka nenogulsnētās fosforskābes daudzums pēc 8 stundas ilgas karsēšanas uz ūdensvannas caurmera ir 0,15 mg  $P_2O_5$  100 ccm-os 0,5 n-slāpekļskābes šķīdumā. Šāds niecīgs daudzums laikam gan nereaģētu arī baziskā šķīdumā ne ar vienu no tiem kationiem, no kuņiem fosforskābe tiek atdalīta ar nolūku, noteikt šos kationus kvantitatīvi. Ja šis daudzums arī neietilptu šķīstamības reizinājuma robežās, tad, domājams, rastos nevis nogulsnes, bet pārsātināts šķīdums. Ja tomēr



rastos nogulsnes, piem. nevietā izkristu magnijs, tad zudumā gājušā magnija daudzums būtu tikai 0,03 mg. Maz ticams, ka nevietā varētu nogulsnēties kāds cits kations no sārnu zemes metaliem. Ja minētais fosforskābes daudzums izkristu kopā ar alumīnija, chroma vai dzelzs hidroksīdiem, tad, noteicot šo kationu svaru, kļūda būtu tikai 0,08—0,1 mg, kas pilnīgi ietilpst parastajās svara analīzes kļūdu robežās. Tāpat nenozīmīgs būtu nātrijs un kalija svara pieaugums, ja šie kationi pēc fosforskābes atdalīšanas tiktu noteikti kā sulfāti. Ņemot vērā, ka fosforskābe tiek atdalīta tik tādēļ, lai pēc tam pareizi noteiktu kationu daudzumu analīzē, varētu teikt, ka nenogulsnētās fosforskābes daudzums varētu būt pat divreiz tik liels, t. i. 0,3 mg  $P_2O_5$  100 ccm šķīdumā, un arī tad tas neatstātu jūtamu iespaidu uz kationu noteikšanas pareizību.

Tādēļ fosforskābes nogulsnešanas pilnīgums bismūta fosfāta veidā pilnīgi pietiekošs un apmierina visas kvantitatīvas analīzes prasības.

## II.

### FOSFORSKĀBES ATDALĪŠANA NO KATIONIEM.

Kvantitatīvā analīzē fosforskābes atdalīšana tik tad lietderīga, ja tā abpusēji pilnīga: ja fosforskābe vērā ņemamā daudzumā nepaliek filtrātā pie kationiem un, otrādi, ja kationi vērā ņemamā daudzumā netiek līdzrauti bismūta fosfāta nogulsnēs.

Nepilnīgai atdalīšanai varētu būt šādi cēloņi:

1) Kations veido ar šķīdumā esošiem ioniem dotos apstākļos kādu maz šķīstošu savienojumu un tādēļ pa daļai nogulsnējas kopā ar bismūta fosfātu;

2) kations tiek mehāniski līdzrauts un nelielā daudzumā ietilpst visā kristallu masā (oklūzija);

3) kations veido vairāk vai mazāk šķīstošus kompleksus savienojumus ar fosforskābi un pēdējā pa daļai paliek kationu filtrātā.

Lai temats neizvērstos pārāk plaši, klātesošo anionu skaits bija jāierobežo, noskaidrojot tikai chlorīda un sulfāta iespaidu uz atdalīšanas gaitu. Tādā kārtā izpētāmās sistēmās ietilpa tikai fosfāts, bismūts, pētāmais kations un bez tam vēl chlorīds vai sulfāts. Tāpat bija jāierobežo arī darbīgo vielu daudzums. Mēģinājumos lietotais vidējais daudzums bija apm. 100 mg pētāmā kationa uz 100 ccm analīzes.

Sulfata, chlorida un fosfāta daudzumi ņemti tādi, lai nepieciešamais reaģenta daudzums nepārsniegtu apm. 3 gr sausa bismūta oksinitrāta.

Priekšmēģinājumos noskaidrojās, ka daži kationi, sevišķi  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$  un  $\text{Ba}^{++}$ , tiek līdzrauti bismūta fosfāta nogulsnēs atkarībā no  $\text{HNO}_3$ -skābes koncentrācijas analizē galvenās nogulsnešanas laikā: skābākos šķīdumos mazāk nekā atšķaidītos. Tādēļ mēģinājumi tika izvesti sistematiskā kārtībā, ar nolūku, atrast katram kationam tās vielu koncentrāciju robežas, kurās iespējama sekmīga fosforskābes atdalīšana, lai pēc tam no iegūtiem datiem izlobītu vienu visiem kationiem kopēju atdalīšanas paņēmieni.

Metodika. Fosforskābes galvenā nogulsnešana tika izvesta dažādos apstākļos: 1) karstumā pie  $90-100^\circ$ , 2) istabas temperatūrā, 3) koncentrētā apm. 4 n un 4) atšķaidītā apm. 0,5 n slāpekļskābē. Ja fosforskābe tika atdalīta koncentrētā slāpekļskābē, tad galvenās nogulsnešanas laikā viss analīzes tilpums bija tikai 12,5--15 ccm apm. 4 n slāpekļskābes, kas pēc tam tika atšķaidīts ar ūdeni līdz 100 vai 150 ccm. Pēc nogulsnešanai parasti pietika ar 6--8 st. karsešanu uz ūdens vannas; bez tam daudzkreiz, sevišķi sulfātam klātesot, analīze vēl stāvēja aukstā līdz otrai dienai. Bismūta fosfāta nogulsnes visos mēģinājumos tika mazgātas ar 50 ccm silta mazgājama šķīduma (1 gr  $\text{BiONO}_3$  izšķīdināts 5 ccm-os konc.  $\text{HNO}_3$ -skābes d. 1,4 un pēc tam atšķaidīts ar 400 ccm destilēta ūdens).

Atdalīšanas pilnīgums noteikts šādā kārtā. Fosforskābei: filtrāts pēc fosforskābes atdalīšanas piesātināts ar  $\text{H}_2\text{S}$ , lai nogulsnētu Bi pārākumu, tad filtrāts un koncentrāts līdz 10 vai 15 ccm tilpumam. Neatdalītas fosforskābes daudzums noteikts ar amonija molibdatu, kā I. daļā aprakstīts. Kationiem:  $\text{BiPO}_4$  nogulsnes izšķīdinātas 3--4 ccm konc.  $\text{HCl}$ -skābes, šķīdums piesātināts ar  $\text{H}_2\text{S}$ , pie tam atšķaidot ar ūdeni līdz apm. 50 ccm tilpumam, filtrāts un iztvaicēts sauss uz ūdens vannas. Atlikums izšķīdināts 1--2 ccm ūdens vai atšķaidītas skābes un šini šķīdumā noteikts līdzrautā kationa daudzums. No šāda atdalīšanas pilnīguma kontroles veida, kam autors piešķir galveno un noteicošo nozīmi, pa daļai bija jāatsakās, kontrolējot Na un K. Līdztekus šāda tipa mēģinājumiem ar katru kationu tika izvestas arī vairākas kvantitatīvas analīzes, noteicot kationa daudzumu filtrātā pēc fosforskābes atdalīšanas. Tas darīts ne tik daudz nolūkā noteikt atdalīšanas pilnīgumu, bet vairāk tādēļ, lai pilnīgāk noskaidrotu kvantitatīvas analīzes gaitas sīkumus pēc fosforskābes atdalīšanas. Šinī gadījumā kationu filtrāts aukstumā tika piesātināts

ar  $H_2S$  gāzi, atstāts vismaz 4 st. miera, tad filtrēts,  $Bi_2S_3$  nogulsnes izmazgātas ar 70—100 ccm  $H_2S$  saturoša ūdens un tālāk šis otrs filtrāts apstrādāts, kā pie kuļa kationa bija vajadzīgs.

Lai gūtu salīdzināmus rezultātus, visos mēģinājumos  $BiONO_3$  pārākums izvēlēts apm. 0,5—0,6 gr uz 100 ccm analizes.

Visas lietotas sāļi bija ņemtas no Kahlbaum'a ar atzīmi „für analytische Zwecke“ vai arī paša autora tīrītas ar 3 vai četrreizēju pārkristalizēšanu.

### 1. Fosforskābes atdalīšana no natrija.

Natrija atdalīšanas pilnīguma kontroli ļoti apgrūtināja tas apstākļi, ka Na-ionam nav nevienas labas kvalitatīvas reakcijas, ar kuļu varētu arī kvantitatīvi novērtēt Na daudzumu; bez tam Na sastopams

8. tabula.

Fosforskābes atdalīšana no natrija.

Nr.	Analizes sastāvs				Reāģents		Galvenās nogulsnes veids	Pēcnogulsnesšanas laiks		Atdalīšanas pilnīgums	
	$HNO_3$	Na Cl	$P_2 O_5$	X'	$BiONO_3$	$H_2O$		k.	a.	Līdzrauts Na	Nenogulsnēts $P_2 O_5$
	ccm n	mg	mg	mg	gr	ccm		st.	st.	mg	mg
1	12,5 4n	250	107	Cl' 152	2,2	90	k**	7	17	[0,2]	0,10
2	100 0,5n	250	107	Cl' 152	2,2	0	k	7	18	[0,2]	0,13
3	12,5 4n	250	107	Cl' 152	2,2	90	a	6	12	[0,2]	—
4	100 0,5n	250	107	Cl' 152	2,2	0	a	7	12	[0,2]	—
5*	12,5 4n	250	107	$SO_4''$ 192	2,2	90	k	6	48	daudz	0,14
6	25 2n	250	107	$SO_4''$ 192	2,2	75	k	8	72	2,6	0,11
7	100 0,5n	250	107	$SO_4''$ 192	2,2	0	k	6	48	0,9	0,10
8	12,5 4n	250	107	$SO_4''$ 192	2,2	90	a	2	40	daudz	—
9	100 0,5n	250	107	$SO_4''$ 192	2,2	0	a	2	40	1,3	—

\*) Sulfāts visos gadījumos ievests šķīdumā, karsējot NaCl ar 2 ccm 2 n  $H_2SO_4$  līdz HCl smakas izzušanai.

\*\*\*) Šīni un nākošās tabulās k. nozīmē karstumā pie 80—100° un a. aukstumā, t. i. istabas temperatūrā.

ka piemaisījums, kaut arī niecīgā daudzumā, gandrīz visās laboratorijā lietojamās vielās un iekļūst analizē arī no gaisa, kopā ar putekļiem. Šo iemeslu dēļ līdzrautā Na konstatēšanai  $\text{BiPO}_4$  nogulsnes autors izvēlējās šādu ceļu: nogulsnes izšķīdināja 10–15 ccm-os konc. (d. 1,4)  $\text{HNO}_3$ -skābes un šķīdumu uz ūdens vannas pamazām iztvaicēja sausu.  $\text{BiPO}_4$  pie tam lēni izkristalizējas, un līdzrautais Na pa lielākai daļai paliek atsālī un, pēdējam izžūstot, atrodas šķīstošā veidā. Ja nogulsnes tagad izvelk ar apm. 0,5 n  $\text{HNO}_3$ -skābi, kuņā izšķīdināts mazliet bismūta, tad Na pāriet šķīdumā. No šā šķīduma, pēc bismūta nogulsnešanas ar amonija karbonātu, Na var noteikt kā  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrātu iztvaicējot sausu un atlikumu izkarsējot ar dažiem pilieniem atšķaidītas sērskābes. Šāds kontroles veids tomēr bija nepilnīgs. Izrādījās, ka arī tad, kad analizē nemaz nebija dots Na, mī nētā kārtā apstrādātās  $\text{BiPO}_4$  nogulsnes deva 0,4–0,6 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , kas atbilst 0,13–0,2 mg Na. Šādu rezultātu 8. tabulā autors apzīmēja ar [0,2], gribēdams ar to izteikt, ka atrastais Na daudzums nav cēlies no analizē dotā, bet radies no kāda cita avota nelabvēlīgu darba apstākļu dēļ.

## 9. tabula.

Na kvantitatīva noteikšana pēc  $\text{PO}_4^{3-}$  atdalīšanas.

Nr.	Analizes sastāvs				Reaģents		Galvenās nogulsnešanas veids	Pēnogulsnešanas laiks		Na	
	$\text{HNO}_3$	Na Cl	$\text{P}_2\text{O}_5$	X'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k.	a.	Atrasts	Vajaga būt
	ccm n	mg	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	mg	mg
10	$\frac{12,5}{4n}$	249,0	108	Cl' 152	2,2	90	k	7	17	99,0	98,0
11	$\frac{100}{0,5n}$	246,0	107	Cl' 150	2,2	0	k	7	18	97,8	96,8
12	$\frac{25}{2n}$	224,3	270	Cl' 136	2,8	75	a	1	12	88,8	88,3
13	$\frac{25}{1n}$	159,1	145	Ce' 97	1,7	75	a	1	12	62,8	62,6
14	$\frac{100}{0,5n}$	247,7	107	$\text{SO}_4''$ 192	2,2	0	k	6	48	97,2	97,5
15	$\frac{25}{2n}$	252,8	108	$\text{SO}_4''$ 192	2,2	75	k	8	72	97,7	99,5
16	$\frac{100}{0,5n}$	256,2	108	$\text{SO}_4''$ 192	2,2	0	a	2	40	99,3	100,8
17	$\frac{25}{2n}$	223,1	270	$\text{SO}_4''$ 96	2,2	75	a	1	12	87,9	87,8

Natrija kvantitatīvai noteikšanai pēc fosforskābes atdalīšanas ar kationu filtrātu tika izvestas šādas operācijas. 1) Koncentrēts līdz mazam tilpumam un pārņemts porcelāna tīgelī. 2) Pielikts apm. 4 ccm 2 n sērskābes, un gaisa vannā iztvaicēts sauss un izkarsēts. 3) Sadalīts bisulfāts, karsējot ar ammonija karbonātu. 4) Atlikums izšķīdināts 3—4 ccm ūdens, un nogulsnētas Fe un Ca zīmes ar ammonija karbonātu un šķīdums filtrēts. 5) Filtrāts iztvaicēts sauss, izkarsēts un atlikums nosvērts kā  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

No šiem mēģinājumiem redzams, ka Na tiek līdzrauts  $\text{BiPO}_4$  nogulsnēs, ja analizē klāt sulfātiens, pie tam no koncentrētiem šķīdumiem vairāk, kā no atšķaidītiem. Tas izskaidrojams ar to, ka pazīstama kāda divkārsa sāls  $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , kas grūti šķīst natrija un bismūta pārākumā. Šā savienojuma veidā H. Behrens's<sup>42</sup>) noteic natrija klātbūtni mikroķīmiskā analizē, ja natrijs atrodas kopā ar kaliju.

Visos gadījumos, kad fosforskābe atdalīta chlorīda klātbūtnē, natrija kvantitatīvās noteikšanas rezultāti par lieliem. Tas liecina, ka analizē kopā ar putekļiem vai citādā ceļā mazā daudzumā bus varējis iekļūt Na. Tadu uzskatu apstiprināja arī 2 kontrolanalizes, kurās Na nebija dots, bet kas pēc fosforskābes atdalīšanas rezultāta deva: I. — 0,55 mg un II. — 0,65 mg Na.

**Slēdzieni.** Fosforskābes atdalīšana no natrija ir abpusēji pilnīga slāpekļskābes koncentrāciju robežās starp 0,5 n līdz 4 n tiklab karstos šķīdumos, kā istabas temperatūrā. Chlorīda klātbūtne rezultātus neiespaido, bet sulfāta klātbūtne natrijs tiek līdzrauts bismūta fosfāta nogulsnēs, pie tam koncentrētos šķīdumos vairāk nekā atšķaidītos.

## 2. Fosforskābes atdalīšana no kalija.

Kalija kvantitatīvā noteikšana pēc fosforskābes atdalīšanas un atdalīšanas pilnīguma kontrole tika izvesta gluži tāpat, kā pie natrija, vienīgi ar to starpību, ka sausais atlikums pēc  $\text{BiPO}_4$  nogulšņu analīzes, ko vajadzēja izmeklēt uz K klātbūtni, tika izšķīdināts 2 ccm-os atšķaidītas etiķskābes un pēc tam šķīdumā K tika meklēts, reaģējot ar  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ .



## 10. tabula.

## Fosforskābes atdališana no kalija.

Nr.	Analizes sastāvs				Reāģents		Galvenās no- gulsēšanas veids	Pēcnogulsnē- šanas laiks		Atdališanas pilnīgums	
	HNO <sub>3</sub>	Vielā	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	X'	BiONO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		k	a	līdzrauts	nenogulsnēts
	ccm n	mg	mg	mg	gr	ccm		st.	st.	K. mg	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg
1	12,5	KNO <sub>3</sub>	240	Cl' 107	2,4	90	k	8	12	nav atrasts	0,08
	4n	270									
2	100	KNO <sub>3</sub>	240	Cl' 107	2,4	0	k	4	12	nav atrasts	0,13
	0,5n	270									
3	12,5	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	270	SO <sub>4</sub> " 138	2,5	90	k	6	10	0,8	0,20
	4n	250									
4	100	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	270	SO <sub>4</sub> " 153	2,5	0	k	2	12	0,9	—
	0,5n	280									
5	100	KNO <sub>3</sub>	270	SO <sub>4</sub> " 96	2,2	0	k	7	12	0,5	0,08
	0,5n	280									
6	12,5	KNO <sub>3</sub>	240	Cl' 107	2,4	90	a	1	40	1,2	—
	4n	270									
7	100	KNO <sub>3</sub>	240	Cl' 107	2,4	0	a	1	40	1,4	—
	0,5n	270									
8	12,5	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	270	SO <sub>4</sub> " 148	2,5	90	a	1	12	6,4	—
	4n	270									
9	100	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	270	SO <sub>4</sub> " 165	2,6	0	a	3	10	3,3	—
	0,5n	300									
10	12,5	KNO <sub>3</sub>	240	—	1,5	90	a	8	20	3,5	—
	4n	270									
11	100	KNO <sub>3</sub>	240	—	1,5	0	a	8	12	1,3	—
	0,5n	270									

Mēģinājumi, kas sakopoti 10. un 11. tabulā, rāda, ka fosforskābi var atdalīt no K tikai karstā šķīdumā un ka sulfāta klātbūtne kaitīga. Sulfāta iespaids izskaidrojams ar to, ka veidojas kāda divkārsa sāls  $3K_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$ , kas grūti šķīst bismūta pārākumā. Šā savienojuma veidā H. Behrens's<sup>43)</sup> noteic K un arī Bi klātbūtni mikroķīmiskā analizē. Mazam sulfāta daudzumam (zem 100 mg SO<sub>4</sub>" 100 ccm-os analīzes) klātesot, līdzrautā K daudzums nav liels un var ietilpt parasto kļūdu robežās, turpretī lielāki SO<sub>4</sub>" daudzumi stipri kaitīgi. Kalija daudz tiek rausts līdzī arī tad, ja PO<sub>4</sub>" atdališanu izved aukstā šķīdumā un ja nav klāt ne Cl', ne SO<sub>4</sub>" ionu.

## 11. tabula.

K kvantitatīva noteikšana pēc  $\text{PO}_4'''$  atdalīšanas.

Nr.	Analīzes sastāvs				Reaģents		Galvenās nogulsnes veids	Pēcnogulsnesības laiks		K	
	$\text{HNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	X'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k.	a.	Atrasts	Vajaga būt
	ccm n	mg	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	mg	mg
12	$\frac{100}{0,5n}$	377,1	270	Cl' 142	2,8	0	k	8	12	146,1	145,8
13	$\frac{100}{0,5n}$	268,5	270	Cl' 107	2,5	0	k	8	12	104,7	103,8
14	$\frac{100}{0,5n}$	276,5	270	$\text{SO}_4''$ 96	2,2	0	k	7	12	106,9	106,9
15	$\frac{100}{0,5n}$	144,0	162	$\text{SO}_4''$ 77	1,7	0	k	8	10	56,0	55,7
16	$\frac{100}{0,5n}$	65,3	270	$\text{SO}_4''$ 96	2,2	0	k	8	12	25,9	25,3
17	$\frac{100}{0,5n}$	261,0	270	Cl' 107	2,5	0	k	8	12	101,4	100,9

Slēdziens. Fosforskābes atdalīšana no kalija abpusēji pilnīga tikai karstos un atšķaidītos šķīdumos. Chlorīda klātbūtne rezultātus neiespaido, bet sulfāta klātbūtne nav kaitīga tikai tad, ja tā daudzums mazāks par 100 mg  $\text{SO}_4''$  100 ccm-os atšķaidītas analīzes.

## 3. Fosforskābes atdalīšana no magnija.

Mēģinājumos lietotā  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sāls pilnīgi neatbilda savai formulai, kā to rāda analīzē iegūtie skaitļi.

Atrasts:	Aprēķināts:	
MgO	16,45% (= 9,92% Mg)	16,42%
$\text{P}_2\text{O}_5$	29,10%	28,94%
Karsējuma zudums	54,42%	54,64%
Kopā	99,97%	100,00%

$\text{P}_2\text{O}_5$  tika noteikts ar amonija molibdatu pēc Woy'a, bet MgO kā  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  pēc B. Schmitz'a<sup>44</sup>).

Atdalīšanas pilnīgums magnijam tika noteikts ar  $\text{NH}_4\text{OH}$  reakciju, fosforskābei klātesot. Tādos pat apstākļos izvestās kontroles analīzes ar 0,05 mg Mg katreiz deva labi saskatāmas nogulsnes.

12. tabula. Fosforskābes atdališana no magnija.

Nr.	Analizes sastāvs				Reaģents		Galvenās noguls- nēšanas veids	Pēc nogulsnē- šanas laiks		Atdališanas pilnīgums	
	HNO <sub>3</sub>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	X'	BiONO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		k	a	Līdz- rauts Mg	nenoguls- n. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	ccm n	mg	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	mg	mg
1	12,5 4n	1000	290	SO <sub>4</sub> " 120	2,4	90	k	4	16	z*	0,06
2	100 0,5n	1000	290	SO <sub>4</sub> " 120	2,5	0	k	5	0	0	—
3	12,5 4n	1000	290	Cl' 107	2,6	90	k	5	0	z	0,04
4	100 0,5n	1000	290	Cl' 107	2,6	0	k	4	0	0	—
5	12,5 4n	1000	290	SO <sub>4</sub> " 120	2,6	90	a	4	0	z	—
6	100 0,5n	1000	290	SO <sub>4</sub> " 120	2,6	0	a	8	0	0	0,20
7	12,5 4n	1000	290	Cl' 107	2,6	90	a	8	0	0	0,06
8	100 0,5n	1000	290	Cl' 107	2,6	0	a	8	0	z	—

13. tabula. Mg kvantitatīva noteikšana pēc PO<sub>4</sub>" atdališanas.

Nr.	Analizes sastāvs				Reaģents		Galvenās nogul- sēšanas veids	Pēc nogulsnē- šanas laiks		Mg	
	HNO <sub>3</sub>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	X'	BiONO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		k	a	Atrasts	v. būt.
	ccm n	mg	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	mg	mg
9	25 2n	1024,4	296	Cl' 107	2,6	75	k	6	0	101,7	101,6
10	50 1n	1006,0	291	Cl' 107	2,6	50	k	6	0	99,8	99,8
11	25 2n	1000,0	290	SO <sub>4</sub> " 120	2,5	75	k	6	0	99,1	99,2
12	50 2n	999,2	290	SO <sub>4</sub> " 120	2,5	50	k	6	0	99,2	99,1
13	75 0,67n	584,3	170	Cl' 71	1,8	25	a	6	0	58,0	58,1
14	100 0,5n	997,5	290	Cl' 107	2,6	0	a	6	0	98,9	99,0
15	75 0,67n	1011,9	293	SO <sub>4</sub> " 120	2,5	25	a	6	14	100,2	100,4
16	100 0,5n	1008,1	292	SO <sub>4</sub> " 120	2,5	0	a	5	10	99,9	100,0

\*) Ar „z” (zīmes) šini un nakošās tabulās apzīmēti daudzumi, mazāki par 0,05 mg.

Kvantitatīvi pēc fosforskābes atdalīšanas magnijs tika noteikts kā  $Mg_2P_2O_7$  pēc B. Schmitz'a.

12. un 13. tabulas mēģinājumi rāda, ka atdalot fosforskābi no magnija, nekādi sevišķi nosacījumi nav jāievēro.

Slēdziens. Fosforskābes atdalīšana no magnija abpusēji pilnīga slāpekļskābes koncentrāciju robežās starp 0,5 n līdz 4 n tiklab istabas temperatūrā, kā karstumā. Chlorīda un sulfāta klātbūtne rezultātus neiespaido.

#### 4. Fosforskābes atdalīšana no kalcija.

Atdalīšanas mēģinājumu izvešanu traucēja tas apstāklis, ka kalcijs mazā daudzumā iekļūst reaģentos no stikla traukiem un arī tieši analizē no gaisa ar putekļiem pa šķīdumu koncentrēšanas un iztvaicēšanas laiku. Lai noteiktu šā liekā kalcija daudzumu, divi mēģinājumi tika izvesti bez kalcija, ar reaģentiem vien; atrastie rezultāti 0,2 un 0,4 mg Ca 14. tabulā (1. un 2. mēģ.) atzīmēti iekavas.

Atdalīšanas pilnīguma noteikšanai filtrātu no  $BiPO_4$  nogulšņu sadalīšanas ar HCl un  $H_2S$  iztvaicēja sausu, atlikumu uzņēma 2 ccm ūdens, kas bija paskābināts ar dažiem pilieniem atšķ. HCl-skābes, šķīdumu atkal piesātināja ar  $H_2S$ , lai atdalītu Bi zīmes, filtrēja un filtrātā nogulsēja Ca kā oksalātu. Kvantitatīvi līdzrautā kalcija daudzumu noteica, nogulsnes sakrājot uz vates piciņas mazā piltuvītē, izžāvējot un nosverot kā  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ .

No 14. tabulas rezultātiem redzams, ka kalcijs tiek līdzrauts  $BiPO_4$  nogulsnes diezgan lielā daudzumā, pie tam koncentrētos  $HNO_3$ -skābes šķīdumos mazāk, nekā atšķaidītos. Chlorīda klātbūtne nav kaitīga, bet temperatūras maiņa bez jūtama iespaida. Iesvērumi ap 100 mg Ca un 100 ccm atšķaidītas analīzes par lieliem. Līdzrautā kalcija daudzums tikai tad var ietilpt analīzes kļūdu robežās, ja iesvērums nepārsniedz apm. 70 mg Ca un ja fosforskābes galveno nogulsnešanu izved konc. apm. 5 n slāpekļskābes šķīdumā.

Kalcija kvantitatīva noteikšana pēc fosforskābes atdalīšanas. Mēģinājumos tika lietotas 3 dažādas izejvielas: 1) konc.  $CaCl_2$  šķīdums, kas bija pagatavots no četrreiz pārkristalizēta  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  un kas 1 gr saturēja 18,72 mg Ca; 2)  $CaCO_3$ , kas bija sintezēts no  $CaCl_2$  šķīduma ar ammonija karbonātu un izžāvēts 200° karstumā; 3)  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  no Kahlbaum'a ar atzīmi

„für analytische Zwecke“. Šas pēdējas sāls kvantitatīvā analīze deva šādus rezultātus:

$P_2O_5$ (ar amonija molibdātu)	41,25%	(40,10%)
$H_2O$ (ar izkarsēšanu)	26,26%	(28,25%)
CaO (kā iztrūkums līdz 100%)	32,49%	(31,65%)

kas gluži neatbilst formulai  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (skaitļi iekavās), bet stāv tai diezgan tuvu.

14. tabula.  
Fosforskābes atdalīšana no kalcija.

Nr.	Analīzes sastāvs				Reāģents		Galvenās nogulsēšanas veids	Pēnogulsēšanas laiks		Atdalīšanas pilnīgums	
	$HNO_3$	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	$P_2O_5$	Cl'	$BiONO_3$	$H_2O$		k	a	līdzrauts Ca	nenogulsn. $P_2O_5$
	ccm n	mg	mg	mg	gr			st.	st.	mg	mg
1	12,5	0	180	107	2,2	90	k	8	0	[0,2]	—
	4n										
2	12,5	0	180	107	2,2	90	k	8	0	[0,4]	—
	4n										
3	12,5	440	180	107	2,2	90	k	8	0	0,6	0,09
	4n										
4	100	440	180	107	2,2	0	k	8	20	1,3	—
	0,5n										
5	12,5	440	180	107	2,2	90	a	8	20	0,2	—
	4n										
6	100	500	206	107	2,3	0	a	10	12	0,9	0,11
	0,5n										
7	12,5	CaCO <sub>3</sub> 250	120	107	1,9	90	k	8	12	0,6	—
	4n										
8	12,5	" 250	120	107	1,9	90	a	8	12	0,6	0,07
	4n										
9	12,5	" 250	120	107	1,9	90	k	8	0	0,7	—
	4n										
10	15	" 175	120	107	2,2	135	k	8	0	0,2	0,09
	4,8n										
11	15	" 175	120	107	2,2	135	k	8	0	0,1	—
	4,8n										

Kvantitatīvi kalcījs tika noteikts pēc L. W. Winklera<sup>45)</sup> priekšraksta. Ar filtrātu pēc Bi pārākuma atdalīšanas izveda šādas operācijas. 1) Koncentrēja to līdz 60—70 ccm tilpumam. 2) Neutralizēja to ar  $NH_4OH$  un metiloranžu kā indikatoru un filtrēja to. 3) Filtrātu uzpildīja līdz 100 ccm un paskābināja ar 10 ccm 1 n etiķskābes. 4) Analīze tika sakarsēta līdz viršanai un karstumā kalcījs nogulsnēts



ar 20 ccm 2,5%-īga ammonija oksalāta. 5) Otrā dienā nogulsnes tika savāktas nosvērtā Gooch'a tiģeli, izmazgātas ar 50 ccm auksta ūdens un izžāvētas 100° karstumā līdz pastāvīgam svaram. 7) Ca tika aprēķināts no  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  svara, ievēdot priekšrakstā noteiktās korektūras.

## 15. tabula.

Ca kvantitatīva noteikšana pēc  $\text{PO}_4'''$  atdalīšanas.

Nr.	Analīzes sastāvs				Reāģents		Galvenās noguls- nēšanas veids	Pēcnogulsnē- šanas laiks		Ca	
	$\text{HNO}_3$	Vielā	$\text{P}_2\text{O}_5$	Cl'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k	a	Atrasts	V. būt
	ccm n	mg	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	mg	mg
12	15* 4,8n	$\text{CaCl}_2$ -šķīd. 5,203	110	180	2,7	135	k	6	0	97,7	97,4
13	"	" 5,187	110	180	2,7	135	a	6	48	97,3	97,1
14	"	" 5,214	110	180	2,7	135	k	6	0	98,0	97,6
15	"	" 5,209	110	180	2,7	135	a	6	0	97,9	97,5
16	"	$\text{CaCO}_3$ 249,8	120	107	2,2	135	k	8	12	100,3	100,0
17	"	" 254,2	120	107	2,2	135	a	8	12	102,1	101,8
18	"	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 308,2	130	—	1,5	135	a	7	12	71,7	71,6
19	"	" 306,3	130	—	1,5	135	a	6	0	71,2	71,1

Slēdziens. Fosforskābes atdalīšana no kalcija abpusēji pilnīga tikai koncentrētos (apm. 5 n) slāpekļskābes šķīdumos, pie kam iesvērums nevar būt lielāks par 70 mg Ca uz 100 ccm atšķaidītas analīzes. Chlorīda klātbūtne un analīzes šķīduma temperatūra galvenās nogulsnēšanas laikā rezultātus neiespāido.

\*) 5 ccm  $\text{HNO}_3$  d. 1,4 + 10 ccm ūdens.

## 5. Fosforskābes atdališana no stroncija.

Meģinājumos lietotais  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  bija četrreiz pārkristalizēts un  $200^\circ$  karstumā izžāvēts. Atdališanas pilnīgums tika noteikts ar sērskābi un alkoholu pēc  $\text{BiPO}_4$  nogulšņu sadalīšanas un filtrāta apstrādes tāda pašā kārtā kā pie kalcija. Līdzrautā Sr daudzumu kvantitatīvi vareja noteikt kā  $\text{SrSO}_4$ . Nogulsnes uz maza bezpelnu filtra izmazgāja, tad, filtru sadedzinot, izkarsēja un nosvēra.

Stroncijs, tāpat kā kalcijs, diezgan lielā daudzumā tiek līdzrauts  $\text{BiPO}_4$  nogulsnes, ja fosforskābi atdala atšķaidītos slāpekļskābes šķīdumos, bet skābos (4 n — 5 n) šķīdumos līdzrautais daudzums jau tuvojas analīzes kļūdu robežai. Arī Sr iesvērumus ieteicams ņemt nevis 100 mg, bet tikai apm. 70 mg Sr uz 100 ccm analīzes.

16. tabula.

Fosforskābes atdališana no stroncija.

Nr.	Analīzes sastāvs				Reaģents		Galvenās nogulsnēšanas veids	Pēcnogulsnēšanas laiks		Atdališanas pilnīgums	
	$\text{HNO}_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	Cl'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k	a	Līdzrauts	Nogulsn.
	ccm n	mg	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	Sr mg	$\text{P}_2\text{O}_5$ mg
1	12,5 4n	250	120	107	1,9	90	k	8	0	0,2	0,22
2	100 0,5n	250	120	107	1,9	0	k	8	12	0,5	—
3	12,5 4n	250	120	107	1,9	90	a	8	12	0,3	0,10
4	100 0,5n	250	120	107	1,9	0	a	8	12	0,5	—
5	15 4,8	250	120	107	2,2	135	k	8	12	0,1	0,12
6	15 4,8	250	120	107	2,2	135	a	8	12	0,2	—

Stroncija kvantitatīva noteikšana pēc fosforskābes atdališanas. Ar filtrātu pēc Bi pārākuma atdališanas tika izvestas šādas operācijas. 1) Tas tika koncentrēts līdz apm. 100 ccm un nofiltrēts, lai atšķirtu atdalījušos sēru, tad iztvaicēts sauss uz ūdens vannas, lai aizdzītu brīvo skābi. 2) Atlikums tika izšķīdināts apm. 50 ccm ūdens. 3) Sr nogulsnēts ar 10 ccm 2 n sērskābes un 60 ccm alkohola. 4) Otrā dienā nogulsnes tika izmazgātas ar ūdeni, kas bija

paskābināts ar sērskābi un sajaukts ar alkoholu. 5) Nagulsnes tika izkarsētas, filtru sadedzinot, un nosvērtas.

## 17. tabula.

Sr kvantitatīva noteikšana pēc  $\text{PO}_4'''$  atdalīšanas.

Nr.	Analizes sastāvs				Reāģents		Galvenās noguls- nēšanas veids	Pēcnogulsnē- šanas laiks		Sr	
	$\text{HNO}_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	Cl'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k	a	Atrasts	V. būt
	ccm n	mg	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	mg	mg
7	15 4,8n	252,8	110	107	2,2	135	a	7	0	103,3	103,7
8	15 4,8n	250,4	110	107	2,2	135	a	7	0	102,6	102,7
9	15 4,8n	252,4	110	107	2,2	135	k	7	20	104,5	104,5
10	15 4,8n	252,1	110	107	2,2	135	k	7	0	104,7	104,4
11	15 4,8n	252,0	107	107	2,2	135	k	8	14	104,6	104,3
12	12,5 4n	249,5	107	107	1,9	90	k	7	12	103,2	103,3

Slēdzien s. Stroncijs mazā mērā vienmēr tiek līdzrauts  $\text{BiPO}_4$  nogulsnēs. Līdzrautais daudzums var ietilpt analizes kļūdu robežās, ja fosforskābes galveno nogulsnēšanu izved apm. 4 n vai 5 n slāpekļskābes šķīdumā, un ja iesvērums nepārsniedz apm. 70 mg Sr uz 100 ccm atšķaidītas analizes. Chlorīda klātbūtne nav kaitīga, bet temperatūras iespaids mazs. Atdalīšanai karstumā tomēr dodama priekšroka.

## 6. Fosforskābes atdalīšana no barija.

Atdalīšanas pilnīguma noteikšanai  $\text{BiPO}_4$  nogulsnes tika izšķīdinātas HCl-skābē, ar  $\text{H}_2\text{S}$  nogulsnēts Bi un ar filtrātu pēc tam izvestas sekošas operācijas. 1) Tas tika iztvaicēts uz ūdens vannas, līdz kamēr vairs nebija sajūtama HCl smaka. 2) Atlikums sajaukts ar atšķ. sērskābi, uzvārīts un filtrēts caur mazu bezpelnu filtru. 3) Nogulsnes tika izmazgātas, izkarsētas, filtru sadedzinot, un nosvērtas.

Vismazāk Ba tiek līdzrauts karstos un koncentrētos  $\text{HNO}_3$ -skābes šķīdumos. Skābes koncentrācijai pamazinoties, pavairojas līdz-

rautā Ba daudzums, bet arī 0,5 n šķīdumā tas vēl paliek parasto kļūdu robežās, ja fosforskābi atdala karstā šķīdumā. Ta pati parādība novērojama, ja atdalīšanu izved istabas temperatūrā, tikai ar to starpību, ka līdzrautā Ba daudzums tad daudz lielāks; tas var ietilpt parasto kļūdu robežās tik tad, ja istabas temperatūrā fosforskābi nogulsnē 4 n vai skābakā šķīdumā.

18. tabula.

Fosforskābes atdalīšana no barija.

Nr.	Analizes sastāvs				Reaģents		Galvenās noguls- nēšanas veids	Pēnogulsnē- šanas laiks		Atdalīšanas pilnīgums	
	HNO <sub>3</sub>	BaCl <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl'	BiONO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		k	a	Līdz- rauts Ba	Neno- gulsn. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	ccm n	mg	mg	mg	gr	ccm		st.	st.	mg	mg
1	12,5 4n	370	107	108	1,8	90	k	4	14	z.	0,10
2	16,5 3n	367	107	107	1,8	85	k	8	0	0,05	0,13
3	25 2n	360	107	105	1,8	75	k	6	0	0,2	—
4	50 1n	360	107	105	1,8	50	k	4	0	0,15	—
5	100 0,5n	365	107	106	1,8	0	k	6	0	0,2	—
6	100 0,5n	392*	107	—	1,0	0	k	6	0	0,2	—
7	12,5 4n	372	107	109	1,8	90	a	4	12	0,1	—
8	25 2n	364	107	106	1,8	75	a	4	14	0,4	0,09
9	100 0,5n	364	107	106	1,8	0	a	4	20	1,0	—

Barija kvantitatīvā noteikšana pēc PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> atdalīšanas. Mēģinājumiem labi nodereja četrcreiz pārkristalizēta un pie 200° izkarseta Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sāls. Visi mēģinājumi izvesti karstumā un apm. 4,8 n HNO<sub>3</sub> šķīdumā (5 ccm HNO<sub>3</sub> d. 1,4 + 10 ccm H<sub>2</sub>O; pēc galvenās nogulsnēšanas analīze tika atšķaidīta līdz 150 ccm tilpumam). Ba nogulsnēts un kvantitatīvi noteikts pēc L. W. Winkler'a<sup>46)</sup> priekšraksta, pie kam ar filtrātu pēc BiPO<sub>4</sub> nofiltrēšanas bija jāizved sekošas operācijas. 1) Filtrāts tika iztvaicēts sauss uz ūdens

\*) Mēģinājumā lietots Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

vannas un ar konc. HCl aizdzīta visa HNO<sub>3</sub>-skābe. 2) Atlikums izšķīdināts atšķ. HCl-skābe un ar H<sub>2</sub>S nogulsnēts Bi pārākums. 3) Filtrāts iztvaicēts sauss uz ūdens vannas, līdz kamēr vairs nebija sajūtama HCl smaka. 4) Sausais atlikums izšķīdināts 100 ccm H<sub>2</sub>O un paskābināts ar 2,5 ccm 0,1 n HCl-skābes. 5) Karstumā nogulsnēts Ba ar 0,5 gr Glaubera sāls, kas bija izšķīdināta 5 ccm ūdens. 6) Otrā dienā nogulsnes savāktas Gooch'a tīģeli, izmazgātas ar 25 ccm karsta un ar 25 ccm auksta ūdens, izkarsētas un svērtas. 7) Atrastais svars tika reizināts ar koeficientu 0,999. Salīdzināšanai pēc šā priekšraksta izvestās divas kontroles analīzes ar Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sāli, pārveršot to iepriekš par BaCl<sub>2</sub>, deva šādus rezultātus:

Iesvērums Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Atrasts BaSO <sub>4</sub>	Vajaga būt
237,1 mg	211,9 mg	211,8 mg
314,6 mg	281,0 mg	281,0 mg

19. tabula.

Ba kvantitatīvā noteikšana pēc PO<sub>4</sub>''' atdališanas.

Nr.	Analīzes sastāvs			Reaģents		Galvenās noguls- nēšanas veids	Pēcnogulsnē- šanas laiks		BaSO <sub>4</sub>	
	HNO <sub>3</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BiONO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		k	a	Atrasts	V. būt
	ccm n	mg	mg	gr	ccm		st.	st.	mg	mg
10	15	447,4	118	1,5	135	k	6	0	399,7	399,6
	4,8n									
11	15	349,4	118	1,5	135	k	4	20	312,7	312,0
	4,8n									
12	15	247,2	118	1,5	135	k	6	4	220,7	220,8
	4,8n									
13	15	147,0	118	1,5	135	k	6	2	131,4	131,3
	4,8n									
14	15	373,4	118	1,5	135	k	3	20	334,0	333,5
	4,8n									
15	15	66,9	118	1,5	135	k	6	2	59,6	59,7
	4,8n									
16	15	507,5	250	2,0	135	k	6	3	452,9	453,2
	4,8n									
17	15	25,6	570	3,5	135	k	4	3	23,1	22,9
	4,8n									

Slēdziens. Fosforskābes atdališana no barija vislabāk izve-  
dama karstos un stipri skābos šķīdumos (4 n vai vēl skā-  
bākos). Mazāk skābos šķīdumos iespējama Ba līdzrausana BiPO<sub>4</sub>



nogulsnēs, tomēr nelielā daudzumā, kas nepārsniedz pielaižamo kļūdu robežas, ja  $\text{HNO}_3$  koncentrācija vismaz 0,5 n. Istabas temperatūrā fosforskābes atdalīšana no barija nav ieteicama, bet izņēmuma gadījumos izvedama tikai 4 n vai vēl skābākos šķīdumos.

### 7. Fosforskābes atdalīšana no cinka.

Atdalīšanas pilnīgums cinkam tika noteikts ar  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  reakciju atšķ. HCl-skābes šķīdumā, pie kam ar  $\text{BiPO}_4$  nogulsnēm bija jāizved šādas operācijas. 1) Tās tika izšķīdinātas HCl-skābē. 2) Ar  $\text{H}_2\text{S}$  gāzi nogulsnēts Bi. 3) Filtrāts iztvaicēts uz ūdens vannas līdz HCl smakas izzušanai. 4) Atlikums izšķīdināts 2 ccm-os atšķ. HCl-skābes, piesātināts ar  $\text{H}_2\text{S}$  un vēlreiz filtrēts, lai atdalītu Bi zīmes. 5) Filtrāts sajaukts ar 1 ccm  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  šķīduma. 6) Resultāts salīdzināts ar kontroles analīzi, kas saturēja 0,05 mg Zn līdzīgos apstākļos.

20. tabula.

Fosforskābes atdalīšana no cinka.

Nr.	Analīzes sastāvs				Reaģents		Galvenās nogulsnes veids	Pēcnogulsnesšanas laiks		Atdalīšanas pilnīgums	
	$\text{HNO}_3$	ZnO	$\text{P}_2\text{O}_5$	X'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k	a	Līdzrauts Zn''	Nenogulsn. $\text{P}_2\text{O}_5$
	ccm n	mg	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	mg	mg
1	12,5 4n	130	107	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	90	k	4	0	0	--
2	100 0,5n	130	120	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	0	k	8	6	0	0,05
3	12,5 4n	130	120	Cl' 107	1,9	90	k	4	0	0	—
4	100 0,5n	130	120	Cl' 107	1,9	0	k	4	0	0,05	—
5	12,5 4n	130	120	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	90	a	8	14	z	0,18
6	100 0,5n	130	120	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	0	a	3	14	0	—
7	12,5 4n	130	120	Cl' 107	1,9	90	a	7	12	0	0,10
8	100 0,5n	130	120	Cl' 107	1,9	0	a	8	6	z	0,05

Cinka kvantitatīvai noteikšanai lietotais ZnO pirms sveršanas tika stipri izkarsēts. Filtrātu pēc fosforskābes atdalīšanas koncentrēja līdz 50 vai 60 ccm tilpumam, lai, atdalot Bi pārākumu, nenogulsnētos Zn kopā ar Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Pēc Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> atdalīšanas filtrāts tika iztvaicēts uz ūdens vannas, līdz kamēr vairs nebija sajūtama HNO<sub>3</sub>-skābes smaka, un atlikums izšķīdināts apm. 140 ccm ūdens. Tālāk Zn nogulsnešana noritēja pēc H. A. Fales'a un G. M. Ware'a<sup>47)</sup> priekšraksta ar H<sub>2</sub>S HCOOH šķīdumā, pie kam bija jāizved šādas operācijas. 1) Šķīdums nētrālīzēts ar NH<sub>4</sub>OH un metiloranžu kā indikatoru un sajaukts ar 20 ccm maisījuma, kas saturēja 15 molus HCOONH<sub>4</sub>, 8,6 molus HCOOH un 250 gr (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> litrā. 2) Maisījums slēgtā kolbā sakarsēts ūdens vannā līdz 100° un piesātināts ar H<sub>2</sub>S gāzi zem spiediena. 3) Nogulsnes nēfiltrētas caur cietinātu filtru (Schleicher u. Schüll, Nr. 589), izžāvētas un kopā ar filtru izkarsētas līdz filtra sadegšanai. 4) Atlikums izšķīdināts, vārot ar 5 ccm 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-skābes un šķīdumā ar H<sub>2</sub>S nogulsnētas Bi zīmes. 5) Filtrāts iztvaicēts sauss un atlikums izkarsēts gaisa vannā līdz pastāvīgam svaram. 6) No atrastā ZnSO<sub>4</sub> svara aprēķināts Zn.

21. tabula.

Zn kvantitatīvā noteikšana pēc PO<sub>4</sub>''' atdalīšanas.

Nr.	Analizes sastāvs				Reāģents		Galvenās noguls- nēšanas veids	Pēcnogulsnē- šanas laiks		Zn	
	HNO <sub>3</sub>	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	X'	Bi ONO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		k	a	Atrasts	V. būt
	ccm n	mg	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	mg	mg
9	$\frac{16,5}{3n}$	137,3	120	Cl' 107	1,9	85	k	3	12	110,5	110,3
10	$\frac{50}{1n}$	141,4	120	Cl' 107	1,9	50	a	12	12	113,5	113,6
11	$\frac{16,5}{3n}$	137,0	120	SO <sub>4</sub> '' 144	1,9	85	k	8	14	110,0	110,1
12	$\frac{50}{1n}$	138,4	120	SO <sub>4</sub> '' 144	1,9	50	a	8	12	111,5	111,2

Slēdziens. Fosforskābi var atdalīt no cinka plašās HNO<sub>3</sub>-skābes koncentrāciju robežās starp 0,5 n—4 n, tiklab karstumā, kā istabas temperatūrā. Ne chlorīda, ne sulfāta klātbūtne rezultātus neiespāido.

## 8. Fosforskābes atdalīšana no mangāna.

No četrreiz pārkristalizēta  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tika pagatavots koncentrēts šķīdums. Titra noteikšanai nosvērts šā šķīduma daudzums tika iztvaicēts un ar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -skābi gaisa vannā un izkarsēts līdz pastāvīgam svaram.

- 1) 5,7290 gr deva 1207,5 mg  $\text{MnSO}_4$  kas atbilst 76,67 mg Mn / 1 gr šķīduma;
- 2) 2,2844 gr deva 481,4 mg  $\text{MnSO}_4$  kas atbilst 76,66 mg Mn / 1 gr šķīduma.

1,25 ccm no šā šķīduma saturēja 110 mg jeb 2 mg atomus Mn. Šāds daudzums tika lietots visos atdalīšanas pilnīguma noteikšanas mēģinājumos. Sulfāts tika ieviests analizē, pieliekot 2 ccm 2 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -skābes un šķīdumu iztvaicējot uz ūdens vannas līdz HCl smakas izzušanai. Atdalīšanas pilnīgumu mangānam noteica ar  $\text{PbO}_2$  reakciju, sauso atlikumu pēc  $\text{BiPO}_4$  sadalīšanas un filtrāta iztvaicēšanas izšķīdinot  $\text{HNO}_3$ -skābē un vārot ar  $\text{PbO}_2$ .

22. tabula.

## Fosforskābes atdalīšana no mangāna.

Nr.	Analizes sastāvs				Reaģents		Galvenās nogulsēšanas veids	Pēcnogulsēšanas laiks		Atdalīšanas pilnīgums	
	$\text{HNO}_3$ ccm n	Mn <sup>..</sup> mg	$\text{P}_2\text{O}_5$ mg	X' mg	$\text{BiONO}_3$ gr	$\text{H}_2\text{O}$ ccm		k. st.	a. st.	Līdzrauts Mn <sup>..</sup> mg	Nenogulsēts $\text{P}_2\text{O}_5$ mg
1	12,5 4n	110	107	Cl' 142	2,2	90	k	8	20	0	0,09
2	100 0,5n	110	107	Cl' 142	2,2	0	k	6	0	z	—
3	12,5 4n	110	107	$\text{SO}_4$ '' 192	2,2	90	k	8	14	0	0,13
4	100 0,5n	110	107	$\text{SO}_4$ '' 192	2,2	0	k	6	12	0	—
5	12,5 4n	110	107	Cl' 142	2,2	90	a	8	20	0	0,08
6	100 0,5n	110	107	Cl' 142	2,2	0	a	6	0	0	—
7	12,5 4n	110	107	$\text{SO}_4$ '' 192	2,2	90	a	4	10	0	—
8	100 0,5n	110	107	$\text{SO}_4$ '' 192	2,2	0	a	8	18	0	0,14

23. tabula.

Mn kvantitatīva noteikšana pēc  $\text{PO}_4'''$  atdalīšanas.

Nr.	Analīzes sastāvs			Reāģents		Galvenās nogulsnes veids	Pēcnogulsnesības laiks		Mn	
	$\text{HNO}_3$ ccm n	Mn $\text{Cl}_2$ - šķīdums gr	$\text{P}_2\text{O}_5$ mg	$\text{Bi ONO}_2$ gr.	$\text{H}_2\text{O}$ ccm		k. st.	a. st.	Atrasts mg	Vajaga būt mg
9	15	2,3214	107	1,0	85	k	4	16	177,5	178,0
	3n									
10	15	2,2746	107	1,0	85	k	5	40	175,1	174,4
	3n									
11	15	2,2734	107	1,0	85	k	6	0	174,2	174,3
	3n									
12	25	2,2944	107	1,0	75	a	7	24	176,0	175,9
	2n									
13	25	2,3172	107	1,0	75	a	8	0	177,4	177,6
	2n									

Mangāna kvantitatīva noteikšana pēc fosforskābes atdalīšanas. Nosvērts  $\text{MnCl}_2$  šķīdums pēc  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  pielikšanas divreiz tika iztvaicēts ar 5 ccm  $\text{HNO}_3$ -skābes d. 1,4, lai atsvabinātos no  $\text{Cl}'$  klātbūtnes. Mn pie tam oksidējās par  $\text{MnO}_2$ ; pēdējais pārvests atkal šķīduma, reducējot ar  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Mangāna kvantitatīva noteikšana, pēc  $\text{PO}_4'''$  atdalīšanas un Bi pārākuma nogulsnesības, izvesta sekošā kārtā. 1) Mn nogulsnēts kā  $\text{MnO}_2$  ar  $\text{H}_2\text{O}_2$  un  $\text{NH}_4\text{OH}$ . 2) Nogulsnes izžāvētas un izkarsētas līdz pilnīgai filtra sadegšanai. 3) Atlikums izšķīdināts atšķ.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -skābē +  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . 4) Šķīdums iztvaicēts sauss un atlikums izkarsēts gaisa vannā līdz pastāvīgam svaram. 5) No  $\text{MnSO}_4$  svara aprēķināts Mn.

Slēdziens. Fosforskābi var atdalīt no mangāna ļoti dažādās  $\text{HNO}_3$ -skābes koncentrācijās, starp 0,5 n līdz 4 n, tiklab istabas temperatūrā, kā karstumā. Chlorīda un sulfāta klātbūtne rezultātus neiespaido.

### 9. Fosforskābes atdalīšana no kobalta.

Atdalīšanas mēģinājumiem tika lietots kobalta ammonija fosfāts  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Atdalīšanas pilnīguma noteikšanai  $\text{BiPO}_4$  nogulsnes izšķīdināja  $\text{HCl}$ -skābē, ar  $\text{H}_2\text{S}$  nogulsnēja Bi, filtrātu iztvaicēja sausu uz ūdens vannas un atlikumu izšķīdināja 3—4 ccm-os ļoti atšķaidītas

HCl-skābes. Fe zīmju saistišanai analizē tika ievests tartarāts un tad ar  $\text{NH}_4\text{CNS}$  un amilalkoholu izvesta Vogel'a reakcija uz Co. Resultāts katrreiz tika salīdzināts ar kontroles analīzi, kas līdzīgos apstākļos saturēja 0,05 mg Co.

Kobalta kvantitatīvai noteikšanai pēc  $\text{PO}_4'''$  atdalīšanas tika lietots koncentrēts kobalta nitrāta šķīdums, kas 1 ccm saturēja apm. 20 mg Co. Titra noteikšanai porcelāna tiģelī iesvērtu šķīdumu iztvaicēja ar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -skābi sausu un gaisa vannā izkarsēja līdz pastāvīgam svaram.

- 1) 4,141 gr deva 217,5 mg  $\text{CoSO}_4$ , kas atbilst 19,98 mg Co / 1 gr
- 2) 4,727 gr „ 247,8 mg „ „ „ 19,94 mg Co / 1 gr

Vidējais 19,96 mg Co / 1 gr

## 24. tabula.

## Fosforskābes atdalīšana no kobalta.

Nr.	Analīzes sastāvs				Reaģents		Galvenās noguls- nēšanas veids	Pēcnogulsnē- šanas laiks		Atdalīšanas pilnīgums	
	$\text{HNO}_3$	$\text{Co NH}_4$ $\text{PO}_4$ $\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	X'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k	a	Līdz- rauts Co	Neno- gulsn. $\text{P}_2\text{O}_5$
	ccm n	mg	mg	mg	gr	ccm		st.	st.	mg	mg
1	12,5 4n	350	130	Cl' 107	1,9	90	k	7	0	z	0,10
2	100 0,5n	350	130	Cl' 107	1,9	0	k	7	0	z	—
3	12,5 4n	350	130	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	90	k	4	14	0	—
4	100 0,5n	350	130	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	0	k	3	36	z	0,18
5	12,5 4n	350	130	Cl' 107	1,9	90	a	6	0	z	0,07
6	100 0,5n	350	130	Cl' 107	1,9	0	a	8	14	0	0,21
7	12,5 4n	350	130	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	90	a	8	16	0	—
8	100 0,5n	350	130	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	0	a	6	0	0	—

Kobaltu saturošais filtrāts, pēc Bi parākuma atdalīšanas ar  $\text{H}_2\text{S}$ , tika iztvaicēts un gaisa vannā izkarsēts ar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -skābi, līdz kamēr visa liekā skābe bija izgaissusi. Sausais atlikums izšķīdināts dažos ccm-os ūdens, kas bija paskābināts ar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  un šķīdums nofiltrēts. Filtrāts vēlreiz iztvaicēts sauss un gaisa vannā izkarsēts līdz pastāvīgam svaram. No atrastā  $\text{CoSO}_4$  svara aprēķināts Co.



25. tabula.

Co kvantitatīva noteikšana pēc  $\text{PO}_4'''$  atdalīšanas.

Nr.	Analizes sastāvs				Reaģents		Galvenās noguls- nēšanas veids	Pēcnogulsnē- šanas laiks		Co	
	$\text{HNO}_3$	Co- šķīdums	$\text{P}_2\text{O}_5$	X'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k	a	Atrasts	V. būt
	ccm n	gr	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	mg	mg
9	16,5 3n	5,191	120	Cl' 107	1,9	85	k	7	1	104,7	103,6
10	50 1n	5,223	120	Cl' 107	1,9	50	a	8	12	105,1	104,3
11	16,5 3n	5,207	120	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	85	k	8	14	105,0	103,9
12	50 1n	5,198	120	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	50	a	8	20	104,6	103,8

Slēdziens. Fosforskābi var atdalīt no kobalta tiklab koncentrētos 4 n, kā atšķaidītos 0,5 n slāpekļskābes šķīdumos. Ne šķīduma temperatūra, ne chlorīda vai sulfāta klātbūtne rezultātus neiespaido.

#### 10. Fosforskābes atdalīšana no niķeļa.

Atdalīšanas pilnīgums tika noteikts ar dimetilglioksima reakciju pēc  $\text{BiPO}_4$  nogulšņu izšķīdināšanas  $\text{HCl}$ -skābē, Bi nogulsnešanas ar  $\text{H}_2\text{S}$  un filtrāta izvaicēšanas uz ūdens vannas. Sausais atlikums tika izšķīdināts apm. 1—2 ccm-os atšķaidītas skābes un šķīdumam pieļikts  $\text{NH}_4\text{OH}$  un dimetilglioksims.

Niķeļa kvantitatīvai noteikšanai pēc fosforskābes atdalīšanas nodereja koncentrēts niķeļa nitrāta šķīdums, kas 1 ccm saturēja apm. 20 mg Ni. Divas kontroles analizes, nogulsnējot Ni ar dimetilglioksimu pēc O. Brunck'a<sup>48</sup>) priekšraksta, deva šādus rezultātus:

- 1) 3,113 gr šķīduma deva 295,6 mg  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ , kas atbilst 19,29 mg Ni / 1 gr šķīduma;
- 2) 3,104 gr šķīduma deva 295,0 mg  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ , kas atbilst 19,30 mg Ni / 1 gr šķīduma.

Ar filtrātu pēc Bi pārākuma nogulsnešanas ar  $\text{H}_2\text{S}$  tika izvestas sekošas operācijas. 1) Tās tika koncentrētas līdz apm. 100 ccm. 2) Nofiltrētas no S paliekām (no  $\text{H}_2\text{S}$ ). 3) Neutrālizētas ar  $\text{NH}_4\text{OH}$ . 4) Nogulsnētas Ni ar 50 ccm 1%-īga dimetilglioksima šķīduma alko-

holā. 5) Pielikts  $\text{NH}_4\text{OH}$  līdz vāji baziskai reakcijai. 6) Analīze nofiltrēta, nogulsnes izmazgātas ar karstu ūdeni un izžāvētas gaisa vannā pie  $110^\circ\text{--}120^\circ$  līdz pastāvīgam svaram.

26. tabula.

Fosforskābes atdalīšana no niķeļa.

Nr.	Analīzes sastāvs				Reāģents		Galvenās noguls- nēšanas veids	Pēcnogulsnē- šanas laiks		Atdalīšanas pilnīgums	
	$\text{HNO}_3$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	X'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k	a	Līdz- rauts Ni mg	Neno- gulsn. $\text{P}_2\text{O}_5$ mg
	ccm n	mg	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.		
1	12,5 4n	513	107	Cl' 107	1,8	90	k	7	0	0	—
2	100 0,5n	517	107	Cl' 107	1,8	0	k	7	0	0	0,10
3	12,5 4n	511	107	$\text{SO}_4''$ 144	1,8	90	k	10	0	0	0,24
4	100 0,5n	520	107	$\text{SO}_4''$ 144	1,8	0	k	7	0	Z.	—
5	12,5 4n	522	107	$\text{SO}_4''$ 144	1,8	90	a	8	20	Z.	0,14
6	100 0,5n	513	107	$\text{SO}_4''$ 144	1,8	0	a	6	14	0	—
7	12,5 4n	512	107	Cl' 107	1,8	90	a	8	12	0	0,10
8	100 0,5n	516	107	Cl' 107	1,8	0	a	6	0	0	—

27. tabula.

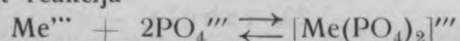
Ni kvantitatīva noteikšana pēc  $\text{PO}_4'''$  atdalīšanas.

Nr.	Analīzes sastāvs:				Reāģents		Galvenās noguls- nēšanas veids	Pēcnogulsnē- šanas laiks		Ni	
	$\text{HNO}_3$	Ni- šķīdums	$\text{P}_2\text{O}_5$	X'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k	a	Atrasts	Vajaga būt
	ccm n	gr	mg	mg	gr	ccm		st.	st.	mg	mg
9	16,5 3n	5,209	120	Cl' 107	1,9	85	k	8	12	100,2	100,5
10	50 1n	5,212	120	Cl' 107	1,9	50	a	7	14	100,4	100,6
11	16,5 3n	5,212	120	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	85	k	8	12	100,3	100,6
12	50 1n	5,207	120	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	50	a	9	14	100,3	100,5

**Slēdziens.** Fosforskābi var atdalīt no niķeļa visas  $\text{HNO}_3$ -skābes koncentrācijās starp 4 n un 0,5 n, tiklab karstumā, kā istabas temperatūrā. Chlorīda un sulfāta klātbūtne rezultātus neiespaido.

### 11. Fosforskābes atdalīšana no alumīnija.

Trisvērtīgie kationi  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  un  $\text{Fe}^{+++}$  atšķiras no divvērtīgiem tai ziņā, ka viņu klātbūtnē palielinās  $\text{BiPO}_4$  šķīstamība atšķ. slāpekļskābē, kas laikan gan izskaidrojams ar šo kationu īpašību, veidot kompleksus savienojumus. Ja starp trisvērtīgo kationu un fosfationu, piem. norit reakcija



tad fosfationi pazūd no šķīduma, un bismūta fosfāta šķīstamības reizinājuma

$$[\text{PO}_4^{''''}] \cdot [\text{Bi}^{+++}] = K$$

pirmais reizinātais pamazinas, tadēļ jāpapielinās otram reizinātajam, kas var notikt ne citādi, ka palielinoties  $\text{BiPO}_4$  šķīstamībai.

Kompleksi alumīnija fosfāti cietā veidā gan vēl nav iegūti, bet ūdens šķīdumā viņu eksistence ļoti ticama. Uz to, starp citu, norāda diezgan liela  $\text{BiPO}_4$  šķīstamības palielināšanās alumīnija klātbūtnē.

Šķīstamības mēģinājumi tika izvesti ar karstu 0,5 n slāpekļskābi, kas 1 litrā saturēja 1, resp. 2 gr  $\text{Al}^{+++}$ . Līdzsvars iestājas ļoti lēni, apm. pēc 15 stundu ilgas karsēšanas ūdens vannā. Šķīstamība noteikta divējādi: izšķīdinot  $\text{BiPO}_4$  un izkristalizējot pārsātinātu šķīdumu.

#### 28. tabula.

$\text{BiPO}_4$  šķīstamība karstā 0,5 n  $\text{HNO}_3$ -skābē  $\text{Al}^{+++}$  klātbūtnē.

Nr.	Maisījuma sastāvs			Laiks st.	Atrasts 100 ccm šķīduma $\text{P}_2\text{O}_5$ mg	Piezīmes
	$\text{HNO}_3$ ccm n	$\text{Al}^{+++}$ mg	$\text{BiPO}_4$ gr			
1	$\frac{240}{0,5}$	240	2,5	15	3,83	Izkristalizēšana
2	$\frac{240}{0,5n}$	240	2,5	15	3,85	Šķīdināšana
3	$\frac{240}{0,5n}$	480	2,5	15	4,52	Izkristalizēšana
4	$\frac{240}{0,5n}$	480	2,5	15	4,28	Šķīdināšana

No 28. tabulā sakopotiem mēģinājumiem redzams, ka  $\text{BiPO}_4$  šķīstamības palielināšanās karstā 0,5 n slāpekļskābē sasniedz 45% (normālā šķīstamība ir 2,6 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /100 ccm), ja šķīdumā atrodas 1 gr  $\text{Al}^{+++}$ /litrā un 65%, ja klāt ir 2 gr  $\text{Al}^{+++}$ /litrā. Pieaugoša  $\text{Al}^{+++}$  ionu koncentrācija, saskaņā ar darbīgo masu likumu, sekmē kompleksu fosfātu rašanos, t. i. palielina  $\text{BiPO}_4$  šķīstamību.

Kompleksā fosfāta disociāciju var sekmēt ar  $\text{PO}_4^{''''}$  nogulsnešanu. Ja šķīdumā alumīnija nav daudz, piem. nepārsniedz 1 gr  $\text{Al}^{+++}$ /litrā, tad iespējama praktiski pilnīga fosforskābes nogulsnešana  $\text{BiPO}_4$  veidā, ievēdot šķīdumā  $\text{Bi}^{+++}$  ionu pārākumu.

## 29. tabula.

## Fosforskābes atdalīšana no alumīnija.

Nr.	Analīzes sastāvs				Reāģents		Galvenās nogulsnes veids	Pēcnogulsnešanas laiks		Atdalīšanas pilnīgums	
	$\text{HNO}_3$	$\text{Al}^{+++}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	Piedevas	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k	a	Līdzrauts	Nenogulsnēts
	ccm	mg	mg	mg	gr	ccm		st.	st.	$\text{Al}^{+++}$ mg	$\text{P}_2\text{O}_5$ mg
5	50	100	1,9	—	0,5	50	k	7	0	0	0,62
	1n										
6	25	100	1,9	—	0,3	75	k	7	0	0	1,07
	1n										
7	50	100	1,9	$\text{BiPO}_4$ 0,5gr.	0,5	50	k	8	0	0	0,14
	1n										
8	25	100	10	—	0,6	75	k	8	0	0	0,27
	2n										
9	12,5	100	107	$\text{Cl}^-$ 107	1,9	90	k	8	1	0,2	0,09
	4n										
10	16,5	100	120	$\text{Cl}^-$ 107	1,9	85	k	8	12	0	—
	3n										
11	100	100	107	$\text{Cl}^-$ 107	1,9	0	k	9	14	0	0,07
	0,5n										
12	12,5	100	107	$\text{SO}_4^{''}$ 144	1,9	90	k	9	40	0,1	0,23
	4n										
13	16,5	100	120	$\text{SO}_4^{''}$ 144	1,9	85	k	8	16	0	—
	3n										
14	100	100	107	$\text{SO}_4^{''}$ 144	1,9	0	k	9	10	0	—
	0,5n										
15	12,5	100	107	$\text{Cl}^-$ 107	1,9	90	a	6	0	0	—
	4n										
16	50	100	107	$\text{Cl}^-$ 107	1,9	50	a	10	12	0	—
	1n										
17	100	100	107	$\text{Cl}^-$ 107	1,9	0	a	7	14	0,1	—
	0,5n										
18	12,5	100	107	$\text{SO}_4^{''}$ 144	1,9	90	a	8	12	0,6	—
	4n										
19	100	100	107	$\text{SO}_4^{''}$ 144	1,9	0	a	8	12	0,4	0,16
	0,5n										

A. Adriansz's<sup>49</sup>) atradis, ka aluminiyam klātesot, mazus fosforskābes daudzumus (mazāk kā  $2,2 P_2O_5 : 100 Al_2O_3$ ) bismūta fosfāta veidā nevarot pilnīgi nogulsnēt. Bet atdališana esot pilnīga, ja fosforskābi iepriekš pieliekot vēl klāt, lai tās būtu vairāk, un tad to nogulsnējot ar bismūta nitrāta pārakumu. Šī parādība tomēr nav vedama sakarā ar aluminiya klātbūtni, bet gan ar mazu vielas daudzumu izkristalizēšanos no šķīdumiem ar mazu pārsātinājumu, saskaņā ar W. M. Fischer'a<sup>41</sup>) kristalizācijas teōriju. Mēģinājumi (5—8) 29. tabulā atspoguļo to pašu ainu, kāda redzama 6. un 7. tabulas mēģinājumos, kur mazi  $P_2O_5$  daudzumi atdalīti bez aluminiya klātbūtnes.

Aluminiya atdališanas pilnīgumu no fosforskābes bija iespējams kontrolēt ar  $AlPO_4$  reakciju vāji etiķskābā šķīdumā, kuŗas jūtība sniedz līdz 0,05 mg  $Al'''$  apm. 5 ccm šķīdumā. Šinī nolūkā ar  $BiPO_4$  nogulsnēm bija jāizved sekošas operācijas. 1) Tas tika izšķīdinātas HCl-skābē un ar  $H_2S$  nogulsnēts  $Bi'''$ . 2) Filtrāts uz ūdens vannas iztvaicēts sauss līdz HCl smakas izzušanai. 3) Atlikums izšķīdināts 3—4 ccm ūdens. 4) Pa pilienam pielikts  $NH_4OH$  līdz vāji sārmainai reakcijai. 5) Vāji paskābināts ar etiķskābi un atstāts stāvēt. 6) Otrā dienā analīze salīdzināta ar līdzīgos apstākļos izdarītām kontroles analīzēm ar iepriekš zināmu  $Al'''$  daudzumu.

No atdališanas rezultātiem redzams, ka mazā daudzumā, kas nepārsniedz analīzes kļūdu robežas, aluminijs tiek rauts līdzī, ja fosforskābi atdala karstā koncentrētā šķīdumā. Aukstā šķīdumā sulfāta (bet ne chlorīda) klātbūtnē līdzrautā  $Al'''$  daudzums var arī pārsniegt pielaižamo kļūdu robežas.

Aluminiya kvantitatīva noteikšana pēc fosforskābes atdališanas. Mēģinājumiem nodereja koncentrēts aluminiya nitrāta šķīdums, kas 1 ccm saturēja apm. 19 mg  $Al'''$ . Titra noteikšanai nosvērts šķīduma daudzums porcelāna tiģelī tika iztvaicēts sauss un uz plēšu degļa izkarsēts līdz pastāvīgam svaram.

- 1) 5,497 gr šķīduma deva 176,4 mg  $Al_2O_3$ , kas atbilst 17,02 mg  $Al'''$  / 1 gr šķīduma;
- 2) 5,516 gr šķīduma deva 176,1 mg  $Al_2O_3$ , kas atbilst 16,93 mg  $Al'''$  / 1 gr šķīduma.

Kvantitatīvi aluminijs tika nogulsnēts un noteikts pēc A. Stock'a<sup>50</sup>) priekšraksta ar  $KJ + KJO_3$  maisījumu. Ar filtrātu pēc  $Bi_2S_3$  atdališanas bija jāizdara šādas operācijas. 1) Tas tika iztvaicēts sauss uz



ūdens vannas, līdz kamēr vairs nebija sajūtama  $\text{HNO}_3$  smaka. 2) Atlikums izšķīdināts apm. 100 ccm ūdens. 3) Pa pilienam pielikts  $\text{NH}_4\text{OH}$ , līdz kamēr saka parādīties nezūdošas nogulsnes. 4) Pielikts  $\text{KJ} + \text{KJO}_3$  šķīdumu maisījums. 5) Brīvais  $\text{J}_2$  reducēts ar  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . 6) Analīze karsēta uz ūdens vannas 30 minūtes. 7) Nogulsnes nofiltrētas, izmazgātas un izkarsētas līdz pastāvīgam svaram.

30. tabula.

$\text{Al}^{+++}$  kvantitatīva noteikšana pēc  $\text{PO}_4^{---}$  atdalīšanas.

Nr.	Analīzes sastāvs				Reāģents		Gal. enās nogulsnes veids	Pēcnogulsnesēšanas laiks		$\text{Al}^{+++}$	
	$\text{HNO}_3$	$\text{Al}^{+++}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	X'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k.	a.	Atrasts	Vajaga būt
	ccm n	šķīdums gr	mg	mg	gr.	ccm		st.	st.	mg	mg
20	16,5 3n	5,530	120	$\text{Cl}' 107$	1,9	85	k	8	12	93,2	93,9
21	25 2n	5,524	120	$\text{Cl}' 107$	1,9	75	k	8	12	94,2	93,8
22	16,5 3n	5,513	120	$\text{SO}_4'' 144$	1,9	85	k	8	16	93,2	93,6
23	25 2n	5,494	120	$\text{SO}_4'' 144$	1,9	75	k	8	12	93,1	93,3
24	50 1n	5,498	120	$\text{Cl}' 107$	1,9	50	a	10	12	94,1	93,3

Slēdziens. Vislabāk fosforskābi var atdalīt no alumīnija karstos šķīdumos 1 n — 3 n slāpekļskābē; šādos apstākļos ne chlorīda, ne sulfāta klatbūtne rezultātus neiespāido. Aukstos šķīdumos sekmīga atdalīšana iespējama tādās pašās  $\text{HNO}_3$ -skābes koncentrācijās, bet tikai tad, ja nav klāt sulfāta.

## 12. Fosforskābes atdalīšana no chrōma.

Chrōmam, tāpat kā alumīnijam, kompleksi savienojumi ar fosforskābi maz pazīstami. H. Schiff's<sup>51)</sup> aiz tā iemesla, ka chrōmifosfāta heksahidrāts  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  četras molekulas ūdens zaudējot samērā viegli, bet pārejās divas tikai lielā karstumā, domā, ka šis savienojums esot kompleksa chrōmifosforskābe ar formulu



Nekādus citus pierādījumus minētais autors nedod. Lielāku ievēribu pelna divas divkārtšas salis, proti  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{CrPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  un  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , kuņas ieguvīš L. Cohen's<sup>52)</sup> un no kuņu šķīdumiem ar ammonija molibdātu parastā kārtā nevarot nogulsnēt visu fosforskābi.

Noteicot  $\text{BiPO}_4$  šķīstamību karstā 0,5 n slāpekļskābē, kas 1 litrā saturēja 1 gr Cr, pastāvīgu  $\text{P}_2\text{O}_5$  daudzumu šķīdumā varēja novērot pēc 20 stundas karsēšanas uz ūdens vannas, ja izgāja no nepiesātināta šķīduma, un pēc 40 stundām, ja izgāja no pārsātināta šķīduma. Tādā kārtā atrastā  $\text{BiPO}_4$  šķīstamība bija 3,4 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  / 100 ccm pret 2,6 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  / 100 ccm tirā slāpekļskābē, kas līdzinās apm. 30% šķīstamības pieauguma. Arī šis apstākļš itkā liecina, ka chrōms pa daļai atrodas kompleksā savienojumā ar fosforskābi pat ļoti atšķaidītos šķīdumos.

Fosforskābes nogulsnešana chrōma klatbūtne ar bismūta nitrāta pārākumu tomēr norit tikpat sekmīgi, kā tad, ja chrōma nav klāt; tikai pēcnogulsnešana izvedama katrā ziņā karstumā, un chrōma daudzums nedrīkst būt lielāks par 100 mg Cr uz 100 ccm atšķaidītas analīzes. Turpretī galvenā nogulsnešana izvedama tikai aukstā šķīdumā. Karstā šķīdumā chrōms tiek līdzrauts  $\text{BiPO}_4$  nogulsnes stipri lielā daudzumā un laikam  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  veidā, jo līdzrautam chrōma savienojumam piemīt tik lielas krāsošanas spējas, ka no 0,1 mg Cr apm. 2 gr  $\text{BiPO}_4$  nogulšņu dabū labi saskatāmu zaļganu nokrāsu.

Atdalīšanas mēģinājumi tika izdarīti ar  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sāli (Kahlbaum'a „für analytische Zwecke“), lietojot 800 mg (apm. 100 mg Cr) lielus iesvērumus. Līdzrautā Cr kvantitatīvā noteikšana ļoti erti bija izdarāma pēc E Müller'a un W. Messe's<sup>53)</sup> priekšraksta, oksidejot sauso atlikumu, pēc  $\text{BiPO}_4$  nogulšņu sadalīšanas ar HCl un  $\text{H}_2\text{S}$  un filtrāta iztvaicēšanas, ar  $\text{PbO}_2$  un 4 n KOH šķīdumu. Pēc baziska filtrāta nokrāšas it labi varēja novērtēt mazus Cr daudzumus, salīdzinot ar paraugiem, kas saturēja 0,05 un 0,1 mg Cr līdzīgos apstākļos.

Chrōma kvantitatīvā noteikšana pēc fosforskābes atdalīšanas. Mēģinājumiem nodereja koncentrēts chrōmnitrāta šķīdums, kas 1 ccm saturēja apm. 22 mg Cr. Divas kontroles

analizes, oksidējot un titrējot hromu pēc E. Müller'a un W. Messe's priekšraksta, deva šādus rezultātus:

- 1) 4,237 gr šķiduma deva 92,0 mg Cr jeb 21,71 mg Cr / 1 gr
- 2) 4,276 gr „ „ 92,9 mg Cr „ 21,73 mg Cr / 1 gr

31. tabula.

Fosforskābes atdalīšana no hroma.

Nr.	Analizes sastāvs				Reaģents		Galvenās nogulsēšanas veids	Pēc nogulsēšanas laiks		Atdalīšanas pilnīgums	
	HNO <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9 H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	X'	BiONO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		k	a	Līdzrauts Cr	Nenoguls. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	ccm n	mg	mg	mg	gr			st.	st.	mg	mg
1	$\frac{12,5}{4n}$	800	107	SO <sub>4</sub> "144	1,8	90	a	8	14	0,05	0,17
2	$\frac{100}{0,5n}$	800	107	SO <sub>4</sub> "144	1,8	0	a	6	0	0,05	—
3	$\frac{12,5}{4n}$	800	107	Cl' 107	1,8	90	a	8	13	z	0,14
4	$\frac{100}{0,5n}$	800	107	Cl' 107	1,8	0	a	8	20	0	0,10
5	$\frac{25}{2n}$	400	107	SO <sub>4</sub> "144	1,8	75	a	9	12	0	0,13
6	$\frac{25}{2n}$	400	107	SO <sub>4</sub> "144	1,8	75	a	1*	12	0	0,97*

Chroma kvantitatīvai noteikšanai filtrāts pēc Bi pārākuma atdalīšanas tika apstrādāts sekošā kārtā. 1) Tas iztvaicēts sauss uz ūdens vannas. 2) Atlikums apliets ar 15 ccm 4 n KOH un vārīts ar 2 gr PbO<sub>2</sub> 10 minūtes. 3) Pēc nostāšanās dekantēts caur filtru; vārīšana atkārtota vēl 3—4 reiz ar 10 ccm 2 n KOH un beidzot PbO<sub>2</sub> nogulsnes izmazgātas uz filtra. 4) Šķīdumam pielikti apm. 10 gr KJ un paskabināts ar konc. HCl-skābi. 5) Atbrīvotais J<sub>2</sub> titrēts ar apm. 0,1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> šķīdumu.

\* Karsēšana pārtraukta pēc 1 stundas, lai pierādītu viņas nepieciešamību Cr klātbūtnē.

## 32. tabula.

Cr kvantitatīva noteikšana pēc  $\text{PO}_4'''$  atdalīšanas.

Nr.	Analizes sastāvs				Reaģents		Galvenās nogulsnes veids	Pēcnogulsnes-šanas laiks		Mg	
	$\text{HNO}_3$	Cr-šķīdums	$\text{P}_2\text{O}_5$	X'	$\text{BiONO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		k	a	Atrasts	V. būt.
	ccm n	gr	mg	mg	gr	ccm		st.	st.	mg	mg
7	25 2n	4,230	120	Cl' 107	1,9	75	a	8	12	91,7	91,9
8	50 1n	4,257	120	Cl' 107	1,9	50	a	8	16	92,7	92,4
9	25 2n	4,269	120	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	75	a	8	12	92,3	92,7
10	50 1n	4,230	120	$\text{SO}_4''$ 144	1,9	50	a	8	0	92,2	91,9

Slēdziens. Fosforskābi un hromu var abpusēji pilnīgi atdalīt tikai aukstos šķīdumos slāpekļskābes koncentrāciju robežās starp 0,5 n un 4 n. Chlorīda un sulfāta klātbūtne rezultātus neiešpāido.

## 13. Fosforskābes atdalīšana no dzelzs.

Trīsvērtīgai dzelzij piemīt spēja veidot ar fosforskābi diezgan pastāvīgus kompleksus anionus. Divus šādus kompleksus ar formulu  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{III}$  un  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]^{VI}$  R. F. Weinland's un Fr. Ensgraber's<sup>51)</sup> ieguvuši cietā veidā kā barija sāļi. Kompleksi dzelzs fosfāti laikam ir par cēloni arī tam apstāklim, ka bismūta fosfāta veidā nav iespējams atdalīt fosforskābi no trīsvērtīgās dzelzs; atdalīšana iznāk abpusēji nepilnīga: fosforskābe lielā daudzumā paliek šķīdumā nenogulsnēta, un dzelzs, arī diezgan lielā daudzumā, nogulsnējas kopā ar bismūta fosfātu. Šo parādību bija novērojis jau G. Chancel's un kā līdzekli pilnīgai fosforskābes nogulsnesšanai ieteicis trīsvērtīgās dzelzs reducēšanu par divvērtīgu ar sērūdeņradi.

Bet pilnīga fosforskābes nogulsnesšana panākama tikai ar 6—8 stundas ilgu karsēšanu uz ūdens vannas, kas savienota ar neizbēgamu dzelzs oksidēšanos par trīsvērtīgu. Lai to aizkavētu, analizē jāieved kāds reducētājs, kas pastāvīgi darbojas. piem.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , kas zem brīvās skābes iespaida nelielā daudzumā atdala  $\text{H}_2\text{S}$  un aizsargā divvērtīgo dzelzi no oksidēšanās. Bet karstā slāpekļskābē norit ar  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  vēl kāda

cita reakcija, proti:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  oksidēšanās par Bi-ionu un brīvu seru. Šai reakcijai dzelzs klātbūtnē piemīt autokatalītisks raksturs: sākumā tā norit lēni, tad arvien ātrāk, un kad viss  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  oksidējies,  $\text{Fe}^{2+}$  pārvēršas par  $\text{Fe}^{3+}$  tik speji, ka analīze dažreiz tiek izviesta no trauka, kuŗa fosforskābi nogulsnē. Šādu reakcijas gaitu var aizkavēt, ja gadā, lai analīzē vienmēr būtu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . To var panākt divējādā ceļā: laiku pa laikam analīzei pielejot dažus ccm  $\text{H}_2\text{S}$  ūdens, vai ievēdot šķīdumā antikatalizatoru, kas aizkavē  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  oksidēšanos. Kā negatīvs katalizators šini gadījuma ļoti teicami darbojas hidrazīns: pietiek tikai viena piliena (ap 50 mg) hidrazīnhidroksīda uz 100 ccm analīzes, lai 6—8 stundu laikā karstā 0,5 n slāpekļskābē aizkavētu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  oksidēšanos. Un hidrazīna klātbūtnē vajaga arī samērā maz, tikai ap 0,3—0,5 gr  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , lai pēcnogulsnēšanas laikā aizkavētu dzelzs oksidēšanos par trīsvertīgu.

33. tabulā sakopotie mēģinājumi izdarīti ar o t r a d u j e b a č g a r n u nogulsnēšanu, t. i. analīzi pielejot reaģentam. Reaģenta maisījums sastāvēja no vajadzīgā daudzuma normētas slāpekļskābes, viņā izšķīdināta vai suspendēta  $\text{BiONO}_3$  un 1—2 pilieniem hidrazīnhidroksīda.  $\text{BiONO}_3$  tika ņemts par 0,5—1,0 gr vairāk, nekā bija aprēķināts, jo viena daļa pārvēršas par  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Analīzes šķīdums saturēja ap 100 mg dzelzs nitrāta veidā, kopā ar fosforskābi un  $\text{Cl}'$ -vai  $\text{SO}_4''$ -ioniem, apm. 10—25 ccm lielā tilpumā. Dzelzs tika reducēta par divvertīgu, piesātinot analīzes šķīdumu ar  $\text{H}_2\text{S}$  gāzi; pēc tam caur piltuvi, kuŗas kātiņš bija izvilkts par kapillāri, analīze tika piepilināta karstam vai aukstam reaģentam, pēdējo stipri skalojot. Lai kapillāre neaizsprostotos ar rupjākām sēra daļiņām, piltuves dibenā bija ielikta vates piciņa. Caur to pašu piltuvi pēc tam tika piepilināts arī atšķaidāmais ūdens. Lai pēcnogulsnēšanas laikā aizkavētu gaisa skābekļa iedarbošanos uz divvertīgo dzelzi, kolba ar analīzi bija noslēgta ar improvizētu gumijas šļūtenes ventilu, kādu mēdz lietot attiecīgos gadījumos kvantitatīvā analīzē. Ar šādas iekārtas palīdzību bija iespējams izdarīt atdališanas mēģinājumus pat karstā 4 n slāpekļskābē.

Atdališanas pilnīgums, pēc  $\text{BiPO}_4$  nogulšņu sadališanas ar  $\text{HCl}$  un  $\text{H}_2\text{S}$  un filtrāta iztvaicēšanas uz ūdens vannas, tika noteikts ar rodanīda reakciju apm. 5 ccm šķīdumā, salīdzinot analīzi ar tādos pašos apstākļos sagatavotām kontroles analīzēm, kas saturēja 0,05 un 0,1 mg  $\text{Fe}$ . No 33. tabulas rezultātiem redzams, ka chlorīdam klāt esot, višos gadījumos atdališana abpusēji pilnīga; turpreti sulfatam klāt esot, dzelzs tika līdzrauta  $\text{BiPO}_4$  nogulsnēs, karstā šķīdumā gan niecīgā



daudzumā, kas nepārsniedz analīzes kļūdu robežas, bet aukstā koncentrētā šķīdumā jau stipri liela daudzumā.

33. tabula.

Fosforskābes atdalīšana no divvērtīgās dzelzs.

Nr.	Analīzes sastāvs				Reaģents			Galvenās nogulsēšanas veids	Pēc nogulsēšanas laiks		Atdalīšanās pilnīgums	
	Tilpums ccm	Fe <sup>2+</sup> mg	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg	X' mg	HNO <sub>3</sub> ccm n	BiONO <sub>3</sub> gr	H <sub>2</sub> O ccm		k st.	a st.	Līdzrauts Fl mg	Nenogulsn. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg
1	12,5	100	120	Cl' 107	$\frac{12,5}{4n}$	2,4	75	a	5	1	z	—
2	12,5	100	120	Cl' 107	$\frac{90}{0,5n}$	2,4	0	a	6	12	z	0,12
3	12,5	100	120	Cl' 107	$\frac{12,5}{4n}$	2,4	75	k	6	48	z	0,08
4	12,5	100	120	Cl' 107	$\frac{90}{0,5n}$	2,4	0	k	6	0	z	—
5	12,5	100	120	SO <sub>4</sub> " 144	$\frac{12,5}{4n}$	2,4	75	a	6	12	1,5*)	0,23
6	25	100	120	SO <sub>4</sub> " 144	$\frac{50}{0,1n}$	3,0	25	a	8	12	0,2	0,17
7	12,5	100	120	SO <sub>4</sub> " 144	$\frac{12,5}{4n}$	2,4	75	k	8	0	0,1	—
8	25	100	120	SO <sub>4</sub> " 144	$\frac{75}{0,75}$	3,0	0	k	8	0	0,1	—

Dzelzs kvantitatīva noteikšana pēc fosforskābes atdalīšanas. Mēģinājumiem nodereja konc. dzelzs nitrāta šķīdums, kas bija pagatavots, izšķīdinot tīru dzelzi slāpekļskābē, un kas saturēja 9,82 mg Fe/1 gr šķīduma. Ar filtrātu pēc Bi pārākuma atdalīšanas tika izdarītas šādas operācijas. 1) Tas tika koncentrēts līdz apm. 50 ccm tilpumam un nofiltrēts no atdalītā siera. 2) Oksidēts ar Br<sub>2</sub>-ūdeni. 3) Brīvā skābe neutralizēta ar NH<sub>4</sub>OH. 4) Dzelzs nogulsnēta karstumā ar NaNO<sub>2</sub>, analīzi atšķaidot ar ūdeni līdz apm. 250 ccm un vārot 20 minūtes. 5) Nogulsnes nofiltrētas, izmazgātas, izkarsētas līdz pilnīgai filtra sadegšanai un nosvērtas kā Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\* Noteikts gravimetriski kā FePO<sub>4</sub>.

## 34. tabula.

Dzelzs kvantitatīva noteikšana pēc  $\text{PO}_4'''$  atdališanas.

Nr.	Analīzes sastāvs:				Reāģents:			Galvenās nogulsēšanas veids	Pēc nogulsēšanas laiks		Fe	
	Tilpums ccm	Fe-šķīdums gr	$\text{P}_2\text{O}_5$ mg	X' mg	$\text{HNO}_3$ ccm n	BiONO <sub>3</sub> gr	$\text{H}_2\text{O}$ ccm		k st.	a st.	Atrasts mg	V. būt mg
9	12,5	10,35	120	Cl' 107	$\frac{12,5}{4n}$	2,4	75	a	5	1	101,3	101,6
10	25	10,36	120	$\text{SO}_4''$ 144	$\frac{50}{1n}$	3,0	25	a	8	12	102,0	101,7
11	25	5,672	100	—	$\frac{25}{2n}$	1,8	50	k	8	0	55,8	55,7
12	25	7,067	100	—	$\frac{25}{2n}$	1,8	50	k	8	0	69,6	69,4
13	25	4,257	100	—	$\frac{75}{0,67n}$	1,8	50	k	6	12	41,9	41,8

Slēdziens. No divvērtīgās dzelzs fosforskābi sekmīgi var atdalīt tiklab karstā, kā aukstā šķīdumā slāpekļskābes koncentrāciju robežās starp 0,5 n un 4 n. Karstā šķīdumā ne chlorīda, ne sulfāta klātbūtne rezultātus neiespaido, bet sulfāta klātbūtne nav kaitīga tikai tad, ja galvenās nogulsēšanas laikā  $\text{HNO}_3$ -skābes koncentrācija nav lielāka par 1 n.

## Atdališanas rezultātu novērtējums.

Attiecībā pret fosforskābes nogulsēšanas reakciju ar bismūta nitrātu slāpekļskābes šķīdumā visus izpētītos kationus var iedalīt divās grupās.

Pirmā grupā ietilpst tie, kas, atkarībā no dažādiem apstākļiem, lielākā vai mazākā daudzumā tiek līdzrauti  $\text{BiPO}_4$  nogulsnēs. Te pieskaitāmi Na, K, Ca, Sr un Ba, visi tie, kuņu hidroksīdi ir stipras bāzes. Par šo kationu līdzraušanas cēloni jāpieņem viņu ķīmiskā tieksme. Starp Na un K no vienas, un Ca, Sr un Ba no otras puses, saskatāma izšķirība tai ziņā, ka pirmiem diviem līdzrautie daudzumi (sulfātam klātesot) galvenā kārtā atkarīgi no šo pašu kationu, bet ne no slāpekļskābes koncentrācijas analizē. Pie Ca, Sr un Ba tas ir taisni otrādi: te līdzrautie daudzumi mazāk atkarīgi no šo kationu, bet vairāk no brīvās slāpekļskābes koncentrācijas analizē. No visiem

šās grupas kationiem vislielākās tieksmes, nogulsnēties kopā ar bismūta fosfātu, piemīt kalcijam.

Otrā grupā ierindojami visi pārējie: Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Al, Cr un Fe, kuņu hidroksīdi ir vājas bāzes. No šiem kationiem tikai niecīgi daudzumi pāriet  $\text{BiPO}_4$  nogulsnēs, izņemot Cr, kas karstā šķīdumā tiek līdzrauts stipri lielā daudzumā. Šai līdzraušānai gadījuma raksturs, un viņas celoni, jādama, ir mehāniskas dabas. Atšķiras no citiem šinī grupā trīsvērtīgie Al un Cr, kuņiem klātesot fosforskābe pa daļai atrodas it kā kompleksā savienojumā, bet tas tomēr nav par kavēkli viņas atdalīšanai bismūta fosfāta veidā. Pilnīgi atsevišķi stāv trīsvērtīgais ferriions, no kuņa fosforskābe atdalama ne citādi, kā tikai pēc viņa reducēšanas par divvērtīgo ferroionu. Izņemot trīsvērtīgo dzelzi, neviens no izpētītiem kationiem nav par kavēkli pilnīgai fosforskābes atdalīšanai.

Zīmējoties uz atdalīšanas tehniskajiem noteikumiem, jānāk pie slēdziena, ka nav iespējams izstrādāt vienu visiem kationiem kopēju atdalīšanas paņēmieni: daudzi kationi uzstāda tik īpatnējas un savstarpēji pretējas prasības, ka nav iespējams tās saskaņot vai apvienot. Tomēr var izlobīt tādus nosacījumus, kas atļauj apvienot no trīspadsmit kationiem divpadsmitus. Ja fosforskābi atdala karstā 4 n slāpekļskābē, tad atdalīšana abpusēji pilnīga no visiem kationiem, izņemot tikai Cr, pie kam chlorīda klātbūtne nav kaitīga. Ja klāt ir sulfāts, tad atdalīšana šādos apstākļos nav iespējama arī no Na un K. Tāpat aukstā 4 n slāpekļskābē atdalīšana pilnīga, arī chlorīda klātbūtne, no visiem kationiem, izņemot tikai K, bet sulfāta klātbūtne tad kaitīga vēl Na, Al un divvērtīgai Fe. Karstā 0,5 n slāpekļskābē atdalīšana pilnīga no visiem kationiem, izņemot Cr, Ca un Sr; aukstā 0,5 n šķīdumā atdalīšana nav pilnīga no K, Ca, Sr un Ba un, sulfātam klātesot, arī no Na un Al. Chlorīda klātbūtne vispār nav par traucējumu nevienā gadījumā, sulfāta klātbūtne kaitīga Na un K tiklab karstos, kā aukstos šķīdumos un divvērtīgai Fe un Al aukstos šķīdumos. Tādā kārtā īpatnējas prasības uzstāda Ca, Sr un Ba, no kuņiem abpusēji pilnīga atdalīšana iespējama tikai stipri skābos šķīdumos, tad K, kas prasa karstu, un Cr, kas prasa aukstu šķīdumu. Visumā ņemot, kaut kuņu divu kationu prasības var saskaņot, izņemot K un Cr, kuņu prasības ir diametrāli pretējas un viena otru izslēdz.

## III.

## ANALIZES GAITA.

## 1. Analizes šķīduma sagatavošana.

Nogulsnējot fosforskābi bismūta fosfāta veidā, jāievēro vesela rinda dažādu nosacījumu, kas stāv sakārā ar analizējamās vielas kvalitatīvo un kvantitatīvo sastāvu. Tādēļ daudz gadījumos nepieciešama dotās vielas iepriekšēja sagatavošana fosforskābes atdalīšanai.

Kaitīgie anioni — chlorīds un sulfāts var būt analizē tikai aprobezotā un iepriekš zināmā daudzumā aiz tā iemesla, ka viņu nogulsnešanai iziet daudz reaģenta. Tādos gadījumos, kad šie anioni analizē ir klāt lielā daudzumā, jāgādā par viņu promdabūšanu.

Chlorīdu diezgan sekmīgi var aizdzīt, analizējamo vielu iztvaicējot ar konc.  $\text{HNO}_3$ -skābi. Šādas operācijas izvešanai labi noder Erlenmeyer'a kolba apm. 150—250 ccm lielumā. Ja analīzi ar konc.  $\text{HNO}_3$ -skābi, kas plānā kārtā pārklāj kolbas dibenu, karsē uz ūdens vannas vai Ostwald'a krāsniņas, kas apsegta ar biezu asbesta papi, tad kolbas sienas darbojas kā deflegmators: slāpekļskābes garaiņi, pieskardamies atdziestošam stiklam, sabiezē un tek atpakaļ, bet gāzveidīgā  $\text{HCl}$  izgaro. Iztvaicēšanu var pātrināt, ja kolbā ievada vāju filtrētu gaisa strāvu. Ar 10 ccm konc.  $\text{HNO}_3$ -skābes 20 minūtēs var aizdzīt diezgan lielu daudzumu  $\text{HCl}$ -skābes. Par reakcijas beigām var pārliecināties ar  $\text{AgNO}_3$  pilienu, ievadot to stikla irbuļa galā no kolbas izplūstošos garaiņos. Šāda veida atsvabināšanās no chlorīda klātbūtnes tomēr nav ieteicama, ja analizē ir klāt alumīnijs, hroms vai dzelzs. Pirmie divi rada baziskas sāļi, kas pēc tam grūti izšķīdināmas slāpekļskābē, bet dzelzs klātbūtnē kristalizējas kāda  $\text{FePO}_4$  modifikācija, kas nešķīst pat koncentrētā slāpekļskābē.

Ja analizē ir klāt daudz sulfāta, tad no viņa var atsvabināties tikai ar nogulsnešanu. Barija nitrāts šinī nolūkā nebūtu lietojams, jo barija pārākuma klātbūtnē sarežģītu turpmāko analīzes gaitu. Daudz labāk noder svina nitrāts. Sulfāta nogulsnešana ar svīnu gan nav tik pilnīga kā ar bariju, jo svina sulfāts šķīst slāpekļskābē diezgan daudz. Pēc Rodwell'a <sup>55)</sup>  $\text{PbSO}_4$  šķīstamība slāpekļskābē ar īpatnējo svaru 1,08 istabas temperatūrā ir 330 mg  $\text{PbSO}_4$  100 gramos šķīduma, kas līdzinās 112,8 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  100 ccm-os 2 n slāpekļskābes. Bet mazākas skābes koncentrācijās un svina pārākuma klātbūtnē šķīstamība daudz mazāka. Ar mēģinājumiem izdevās noskaidrot, ka karstā 0,5 n slāpekļ-

skabē, nogulsņējot serskābi ar 0,5 gr svina nitrāta parākumu, 100 ccm-os šķīduma paliek tikai ap 20 mg nenogulsnetas sērskābes.

No abiem anioniem — chlorīda un sulfāta — var atsvabināties ar vienu operāciju, nogulsņējot analizē esošos kationus ar attiecīgu reaģentu. Šinī nolūkā kā reaģentu var lietot arī amonija fosfātu: neutrālos vai vāji baziskos šķīdumos ar to var nogulsnēt Co, Zn, Mn, Mg, Al, Cr un Fe. Nogulsnes nofiltrēt un izmazgāt nav vajadzīgs, pietiek ar  $Cl^-$  un  $SO_4^{2-}$  saturošā šķīduma dekantēšanu caur filtru, atkarojot dekantēšanu vēlreiz ar siltu ūdeni. Izšķīdinot nogulsnes normētā slāpekļskabē, dabū fosforskābes atdalīšanai jau pilnīgi sagatavotu šķīdumu. Tikai tad, ja starp noteicamiem kationiem ir Na vai K, nogulsnes uz filtra rūpīgi izmazgājamas. No Na un K tad sulfāts būu jaatdala ar nogulsnešanu kā  $PbSO_4$ .

Mazi  $Cl^-$  un  $SO_4^{2-}$  daudzumi (līdz 100 mg), kuŗu nogulsnešanai vajaga 0,6—0,8 gr  $BiONO_3$ , atdalāmi kopā ar fosforskābi, izņemot tos gadījumus, kad sulfāta iepriekšēju atdalīšanu prasa kationa individuālās īpašības.

Brīvo  $HNO_3$ -skābes daudzumu analizē var normēt, izšķīdinot sausu analizējamo vielu noteiktā daudzumā zināmas koncentrācijas slāpekļskabē. Ieteicams lietot 5 ccm konc.  $HNO_3$ -skābes d. 1,4, kas ar 10 ccm ūdens dod 15 ccm apm. 4,8 n skābi, vai arī slāpekļskābi d. 1,2, pieņemot to par 6 n skābi. Skābus analizējamus šķīdumus vajaga iztvaicēt gandrīz sausus uz ūdens vannas un atlikumu izšķīdināt normētā slāpekļskabē.

## 2. Fosforskābes nogulsnešana.

Visizdevīgākie galvenās nogulsnešanas apstākļi ir karstā koncentrētā slāpekļskabē.  $BiPO_4$  nogulsnes tad izkrit rupjas, viegli filtrējamas un izmazgājamas. Ja apstākļi prasa atdalīšanu istabas temperatūrā, tad izdevīgi izvēlēties 1 n vai 2 n šķīdumu. Skābakos šķīdumos aukstumā  $BiPO_4$  nogulsnejas uz stikla trauka sienām garozas veidā, kas vēlāk, pēcnogulsnešanas laikā, gan atlobas, bet pa daļai paliek lielos gabalos, kas grūti izmazgājami. Tikai tad, kad apstākļi spiež, galvenā nogulsnešana izvedama karstā 0,5 n šķīdumā (Na vai K kopā ar mazu daudzumu sulfāta) un aukstā 4 n vai vēl skābākā šķīdumā (Ca, Sr vai Ba kopā ar Cr). Pēcnogulsnešana vienmēr izvedama, karsējot atšķaidītu analīzi uz ūdens vannas. Ja analizē nav Cr, Al un  $SO_4^{2-}$ , tad pietiek ar 1—2 stundas karsēšanu un analīzes



stāvēšanu aukstumā līdz otrai dienai. Trisvērtīgo Al un Cr, kā arī sulfāta klātbūtnē līdzsvars iestājas ļoti lēni, tad nepieciešama 6–8 stundas ilga analīzes karsēšana uz ūdens vannas.

#### Darba priekšraksts.

Vielu daudzums analīzē. Fosforskābes var būt ne mazāk kā 20 mg un ne vairāk kā 200 mg  $P_2O_5$ ; kaitīgo anionu chlorīda un sulfāta (pēdējais var būt tikai noteiktos gadījumos), katra ne vairāk kā 100 mg. Šo anionu daudzums, vismaz apmēram, jāizzin pirms fosforskābes atdalīšanas, lai pareizi varētu novērtēt nepieciešamo reaģenta daudzumu. Kationu daudzums: Ca un Sr ne vairāk kā 70 mg, pārējo kationu ne vairāk kā 100 mg. Visi šie skaļņi attiecas uz 100–150 ccm analīzes tilpuma pēc atšķaidīšanas ar ūdeni līdz 0,5 n brīvās skābes koncentrācijai.

Reaģenta daudzums ņemams: 1 mg  $P_2O_5$  nogulsnešanai 4,1 mg  $BiONO_3$ , 1 mg  $Cl'$  — 8,2 mg un 1 mg  $SO_4''$  6,1 mg; bez tam vēl 0,5–1,0 gr pārākuma uz katriem 100 ccm atšķaidītas 0,5 n slāpekļskābes, resp. analīzes tilpuma. Dzelzij klātesot, jāņem vērā, ka apm. 0,5 gr reaģenta pārvēršas par  $Bi_2S_3$ . Vielu daudzumi analīzē iekārtojami tā, lai kopsummā reaģenta daudzums nebūtu lielāks par 3 gr  $BiONO_3$ .

Galvenā nogulsnešana, atkarībā no analīzē esošiem kationiem, izvēdama pēc vienas no sekošām shēmām:

- 1) Karstā koncentrētā šķīdumā: a) 20 ccm-os 3 n slāpekļskābes, ja nav klāt Ca, Sr, Ba, Cr un  $SO_4''$ ; pēc galvenās nogulsnešanas analīze atšķaidāma ar karstu ūdeni līdz 120 ccm tilpumam. b) 15 ccm-os no 1 daļas  $HNO_3$ -skābes d. 1,4 un 2 daļām ūdens, ja klāt ir Ca, Sr vai Ba, bet nav klāt Cr un  $SO_4''$ ; pēc galvenās nogulsnešanas analīze atšķaidāma ar karstu ūdeni līdz 150 ccm.
- 2) Karstā atšķaidītā šķīdumā: 100 ccm-os 0,5 n slāpekļskābes, ja ir klāt Na vai K, kopā ar mazu daudzumu (līdz 50 mg)  $SO_4''$ , bet nav klāt Ca, Sr, Ba un Cr.
- 3) Aukstā koncentrētā šķīdumā: 15 ccm-os no 1 daļas  $HNO_3$  d. 1,4 un 2 daļām ūdens, ja Ca, Sr vai Ba atrodas kopā ar Cr; pēc galvenās nogulsnešanas analīze atšķaidāma ar aukstu ūdeni līdz 150 ccm tilpumam.
- 4) Aukstā atšķaidītā šķīdumā: 50 ccm-os 1 n slāpekļskābes, ja klāt ir Cr, bet nav klāt K, Ca, Sr, Ba un  $SO_4''$ .

(pēdējais kaitīgs Na, Al un Fe). Pēc galvenās nogulsnešanas analīze atšķaidāma ar aukstu ūdeni līdz 100 ccm tilpumam.

- 5) Fe klātbūtnē izvedama otrāda jeb ačgārņa nogulsnešana. Ar  $H_2S$  reducētu analīzes šķīdumu caur piltuvi, kuņas kātiņš izvilks par kapillāri un kuņas dibenā ielikta vates pičiņa rupjāko sēra daļiņu aizturešanai, piepilina reaģentam, kas noteiktā  $HNO_3$ -skābes daudzumā satur izšķīdinātu vai suspendētu  $BiONO_3 + 1$  vai 2 pilienus  $N_2H_4 \cdot H_2O$ . Aprēķinātais  $BiONO_3$  daudzums šīnī gadījumā palielināms par 0,5 gr, kas pārvēršas par  $Bi_2S_3$ . Citi galvenās nogulsnešanas apstākļi iekārtojami pēc nosacījumiem, kas jāievēro citu klātesošo kationu dēļ. Ja tādu nosacījumu nav, tad galvenā nogulsnešana vislabāk izvedama 50 ccm-os karstas 1 n slāpekļskābes, kuņā suspendēts  $BiONO_3$  un pielikts  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , piepilinot šim maisījumam apm. 20 ccm siltas  $H_2S$  saturošas analīzes un pēc tam caur to pašu piltuvi vēl 30 ccm karsta ūdens, ar kuņu izskalo arī to trauku, kuņā bij analīze.

Nogulsnešanas operācija izvedama šādā kārtā. Atdalīšanai sagatavotu analīzes šķīdumu, apm. 250 ccm lielā Erlenmeyer'a kolbā, ja atdalīšana izvedama karstumā, silda uz Ostwald'a krāsniņas ar asbesta sietiņu. Krāsniņas liesma regulējama tā, lai analīzes temperatūra būtu starp  $80-100^\circ$  un lai kolbas augšgals būtu diezgan vēss, ka to var ņemt rokā. Nosvērtu  $BiONO_3$  daudzumu ievēd analīzē ar nazi vai mazu kaņotiņu, metot to kolbā 20—40 mg lielam porcijām un katreiz kolbas saturu spēcīgi saskalojot. Stipri skābos šķīdumos pirmās pieliktās reaģenta porcijas pilnīgi izšķīst; tik pēc kāda laika, kad pielikta puse vai vairāk no visa reaģenta daudzuma, analīzes šķīdums paliek duļķains: rodas kristalli, kas no turpmākas reaģenta pielikšanas aug lielāki. Nepieciešama bieža un intensīva kolbas satura saskalošana, lai smagie kristalli nāktu sakarā ar pārsātināto šķīdumu. Pēc  $BiONO_3$  pielikšanas, kas velkas 10—20 minūtes, ļauj paiet vēl kādam 5—10 minūtēm, lai izkristalizējas pārsātinājums, tad analīzi atšķaida ar karstu vai aukstu ūdeni, raugoties pēc tam, kā izvesta galvenā nogulsnešana, karstumā vai istabas temperatūrā. Atšķaidīšana vislabāk izdarāma caur piltuvi, kuņas kātiņš izvilks par kapillāri, ar tādu aprēķinu, lai minūtē pietecētu 3—5 ccm ūdens. Arī pa atšķaidīšanas laiku kolbas saturs stipri jāskalo, lai nogulsnes nāktu ciešā sakarā ar pārsātināto šķīdumu.

**Pēcnogulsnešana.** Atšķaidītu analīzi karsē 6—8 stundas uz ūdens vannas. Lai šķīdums neizgarotu, kolbai uzliek mazu porcelāna tīģelīti ar dibenu uz leju. Ja analizē ir dzelzs, tad kolbu noslēdz ar gumijas aizbāzni, kurā nostiprināts ventils, kas pagatavots no gumijas šļūtenes ar iegriezumu.

**Filtrēšana.** Nogulsnes uz filtra mazgā ar siltu mazgājamo šķīdumu: 1 gr  $\text{BiONO}_3$  izšķīdināts 5 ccm-os  $\text{HNO}_3$  d. 1,4 un atšķaidīts ar 400 ccm ūdens.  $\text{BiPO}_4$  nogulšņu pārvešanai uz filtru un izmazgāšanai pietiek ar 50 ccm šķīduma, izņemot gadījumu, kad analizē ir dzelzs un nogulsnes sastāv no  $\text{BiPO}_4 + \text{Bi}_2\text{S}_3$ ; tad jāmazgā ar 100 ccm. Mazgājamais ūdens uzlejams ar pipeti.

**Bismūta pārākuma atdalīšana.** Aukstu 150—200 ccm tilpuma kationu šķīdumu piesātina ar  $\text{H}_2\text{S}$  gāzi un liek stāvēt vismaz 4 stundas. Ja analizē ir klāt Zn, tad kationu šķīdums pirms piesatīšanas ar  $\text{H}_2\text{S}$  jākoncentrē līdz tādām tilpumam, lai brīvās  $\text{HNO}_3$ -skābes koncentrācija būtu vismaz 0,7 n, citādi var gadīties, ka Zn pa daļai nogulsnejas kopā ar bismūtu.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nogulsnes mazgājamās uz filtra ar 70—100 ccm auksta  $\text{H}_2\text{S}$  saturoša ūdens, pieņemot, ka bismūta pārākums nav bijis lielāks par 1 gr  $\text{BiONO}_3$ . Ja analizē ir Zn, tad mazgājamam ūdenim jāpieliek arī skābe.

### Kopsavilkums.

1. Noteikta bismūta fosfāta šķīstamība atšķaidītā slāpekļskābē posmā starp 0,25 n līdz 2 n istabas temperatūrā un pie  $100^\circ$ .
2. Izpētīti bismūta fosfāta šķīstamības palielināšanās cēloņi  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$  un  $\text{SO}_4''$  klātbūtnē.
3. Atrasts, ka bismūta oksinitrāts ir labs līdzeklis šo kaitīgo anionu iespaida novēršanai pie fosforskābes nogulsnešanas slāpekļskābes šķīdumā bismūta fosfāta veidā.
4. Izpētītas Bismutum subnitricum īpašības, lietojot to par reagentu fosforskābes atdalīšanai kvantitatīvā analizē.
5. Izpētīts fosforskābes nogulsnešanās pilnīgums un ātrums bismūta fosfāta veidā, atkarībā no fosforskābes daudzuma un brīvās slāpekļskābes daudzuma analizē.
6. Izpētīts atdalīšanas pilnīgums starp kationiem  $\text{Na}'$ ,  $\text{K}'$ ,  $\text{Mg}''$ ,  $\text{Ca}''$ ,  $\text{Sr}''$ ,  $\text{Ba}''$ ,  $\text{Zn}''$ ,  $\text{Mn}''$ ,  $\text{Co}''$ ,  $\text{Ni}''$ ,  $\text{Al}'''$ ,  $\text{Cr}'''$ ,  $\text{Fe}'''$  un  $\text{Fe}''$  no vienas un fosforskābi no otras puses, nogulsnējot fosforskābi kā bismūta fosfātu dažādās šo kationu un slāpekļskābes koncentrācijās.

7. Noskaidrots chlorīda un sulfāta klātbūtnes un temperatūras iespāids uz fosforskābes atdalīšanas pilnīgumu no minētiem kationiem.

8. Konstatēta bismūta fosfāta šķīstamības palielināšanās karstā 0,5 n slāpekļskābē alumīnija un chrōma klātbūtnē.

9. Konstatēts, ka hidrazīnam piemīt negatīva katalizātorā īpašības aizkavēt divvērtīgās dzelzs un bismūta sulfīda oksidēšanos karstā slāpekļskābē.

10. Izstrādāti darba paņēmieni fosforskābes atdalīšanai bismūta fosfāta veidā no augšā minētiem kationiem, piemērojoties kvantitatīvās analīzes prasībām.

Iesniegts fakultātei 1929. g. 2. oktobrī.

## Die Abscheidung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in der quantitativen Analyse

Privatdozent A. Kešāns (*Keschan*)

### Zusammenfassung.

Es ist die Fällung der  $H_3PO_4$  und die Trennung derselben von den Kationen Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Mn, Co, Ni, Al, Cr und Fe untersucht worden und konnten dabei folgende Tatsachen festgestellt werden.

Die Löslichkeit von  $BiPO_4$  in verdünnter  $HNO_3$  übersteigt weit die in den quantitativen Fällungsreaktionen gewohnten Grenzen. Eine bei Zimmertemperatur mit  $BiPO_4$  gesättigte 0,25 n  $HNO_3$  enthält 0,6 mg  $P_2O_5$  in 100 ccm Lösung, dasselbe Volumen einer 0,5 n Säure enthält 2,4 mg  $P_2O_5$ .

Bei Anwesenheit von Halogen- oder Sulfationen steigt die Löslichkeit um ein Mehrfaches, indem  $BiPO_4$  durch diese Anionen zersetzt wird: es werden basische Wismuthalogenide  $BiOX$  und Sulfate  $Bi_2O(OH)_2 \cdot SO_4$  gebildet, wodurch ein Äquivalent der Halogen- oder Sulfationen drei Äquivalente  $PO_4'''$ -Ion in die Lösung schiebt.

Dennoch ist es möglich, die Löslichkeit von  $BiPO_4$  in verdünnter  $HNO_3$ , auf Grund des Massenwirkungsgesetzes durch Zufügen von  $Bi'''$ -Ion, soweit zu erniedrigen, daß eine quantitative Fällung der  $H_3PO_4$ , zwecks Bestimmung in der Analyse anwesender Kationen,



durch Wismutnitrat bewirkt werden kann. Benutzt man festes  $\text{BiONO}_3$  (das Bismutum subnitricum) als Fällungsmittel, so kann die  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch passende Auswahl der Bedingungen so weit ausgefällt werden, daß nicht mehr als 0,1 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  in 100 ccm Lösung zurückbleibt.

Die schädlichen  $\text{Cl}'$ - und  $\text{SO}_4''$ -Ionen, wenn dieselben in kleiner Menge (bis 100 mg) zugegen sind, werden durch Anwendung eines ausreichenden Überschusses an  $\text{BiONO}_3$  mit ausgefällt und beeinträchtigen die Abscheidung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nicht.

Kleine Mengen von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (weniger als 20 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf je 100 ccm Analyse) gelangen, in Übereinstimmung mit der Kristallisationstheorie von W. M. Fischer<sup>41</sup>), nicht zur Abscheidung oder werden sehr langsam abgeschieden. Eine vollständige Ausfällung kleiner Mengen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kann nur stattfinden, wenn der Analyse nach Zugabe des Reagens noch  $\text{PO}_4'''$ -Jon (etwa 20 mg) oder frischgefälltes  $\text{BiPO}_4$  zugefügt wird.

Die Fällung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  muß in zwei Abschnitten vorgenommen werden. Die Hauptfällung wird vorzugsweise in kleiner Menge heißer oder kalter 2 n bis 5 n (je nachdem, welche Kationen zugegen sind)  $\text{HNO}_3$  ausgeführt. Das Reagens wird in kleinen Anteilen zur Analyse gegeben, indem man die Lösung stark schüttelt. Nach Zugabe des  $\text{BiONO}_3$  wird die Analyse mit heißem oder kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  so weit verdünnt, daß eine 0,5 n Lösung in Bezug auf  $\text{HNO}_3$  resultiert. Die Nachfällung geschieht dann in der Weise, daß die verdünnte Analyse samt Niederschlag 6—8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich bis zum nächsten Tag kalt stehen gelassen wird.

Die Mengen der Anwesenden Kationen seien folgende: von Ca und Sr nicht mehr als 70 mg, von den anderen Kationen nicht mehr als 100 mg auf je 100 ccm der verdünnten Analyse. Die Mengen der  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{Cl}'$ - und  $\text{SO}_4''$ -Ionen bemesse man so, daß dieselben im Ganzen mit 3 gr  $\text{BiONO}_3$  ausgefällt werden können. Bei der Berechnung der nötigen Menge von  $\text{BiONO}_3$  setze man: für 1 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  4,1 mg, für 1 mg  $\text{Cl}'$  8,2 mg und für 1 mg  $\text{SO}_4''$  6,1 mg  $\text{BiONO}_3$ . Dazu kommt noch ein Überschuß des Fällungsmittels von mindestens 0,5 gr  $\text{BiONO}_3$  auf je 100 ccm der verdünnten Analyse.

Manche Kationen, in Abhängigkeit von den Bedingungen der Hauptfällung, werden teilweise in den  $\text{BiPO}_4$ -Niederschlag mitgerissen (Ca, Sr und Ba in schwach salpetersauren Lösungen, Na und K



bei Anwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion, Al und Fe in kalten Lösungen bei Anwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion, K in kalten und Cr in heißen Lösungen). Die mitgerissene Menge ist klein und kann vernachlässigt werden, wenn die Hauptfällung bei Innehaltung gewisser Bedingungen ausgeführt wird.

Bei Anwesenheit von Ca, Sr oder Ba ist die Trennung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 15 ccm heißer oder kalter etwa 5 n  $\text{HNO}_3$  (5 ccm  $\text{HNO}_3$  D. 1,4 + + 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu bewirken. Nach der Zugabe des  $\text{BiONO}_3$  verdünne man die Analyse bis auf 150 ccm.

Bei Trennung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von Na und K wirkt das anwesende  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion schädlich. Die Trennung ist aber vollständig, wenn die Menge des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions klein ist (bis 50 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  in 100 ccm) und wenn die Hauptfällung in heisser verdünnter etwa 0,5 n  $\text{HNO}_3$  ausgeführt wird.

Die Trennung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von K kann nur in heißen, von Cr nur in kalten Lösungen stattfinden.

Man vermeide die Trennung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von Al und Fe in kalten Lösungen bei Anwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen.

Von den Kationen Mg, Zn, Mn, Ni, Co und bei Abwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$  auch von Na, Al und Fe (zweiwertig) ist die Trennung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in weiten Grenzen der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration (von 0,5 n bis 4 n) sowohl in heißen wie auch in kalten Lösungen vollständig. Die besten Arbeitsbedingungen sind geboten, wenn die Hauptfällung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 15–20 ccm heißer 3 n  $\text{HNO}_3$  ausgeführt und die Analyse dann auf 100–120 ccm mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt wird.

Bei Anwesenheit von Fe müssen besondere Maßnahmen getroffen werden und die Abscheidung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch umgekehrte Fällung bewirkt werden, indem man die schwach saure mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigte Analyse durch einen Trichter, dessen Stiel am unteren Ende zu einer Kapillare ausgezogen ist und einen Wattebausch zum zurückhalten der gröberen Schwefelteilchen enthält, zum Fällungsreagens zutropft. Das Reagens besteht aus der nötigen Menge normierter  $\text{HNO}_3$ , in welcher das  $\text{BiONO}_3$  gelöst oder suspendiert ist und welche 1–2 Tropfen  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  enthält. Die berechnete Menge des  $\text{BiONO}_3$  muß um 0,5–1 gr vergrößert werden, da ein Teil desselben durch  $\text{H}_2\text{S}$  in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  verwandelt wird. Das  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wirkt als negativer Katalysator, indem es die Oxydation des Fe und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in heißer  $\text{HNO}_3$  während der Haupt- und Nachfällung verhütet. Um die Einwirkung der Luft auszuschließen, schließt man den Kol-

ben nach Zugabe der Analyse und des Verdünnungswassers mit einem Gummischlauchventil ab. Die Hauptfällung, je nachdem, welche Kationen neben Fe noch zugegen sind, kann in heißer oder kalter, verdünnter oder konzentrierter  $\text{HNO}_3$  stattfinden. Sind keine besonderen Bedingungen zu berücksichtigen, so sind die besten Arbeitsbedingungen gegeben, wenn die Reagenzflüssigkeit aus 20—50 ccm heißer 3 n—1 n  $\text{HNO}_3$  besteht, in welcher das  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gelöst und das  $\text{BiONO}_3$  teilweise gelöst, teilweise suspendiert ist. Das Volumen der schwach sauren mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigten Analyse ist auf 20 ccm zu begrenzen. Nach dem Zutropfen der Analyse spült man das Gefäß, in welchem sich die Analyse befunden hatte, und den Trichter mit warmem Wasser aus, setzt das Absperrventil auf und führt die Nachfällung wie gewöhnlich aus.

Zum Auswaschen des  $\text{BiPO}_4$ -Niederschlages wird eine Waschflüssigkeit benutzt, welche aus 5 ccm  $\text{HNO}_3$  D. 1,4 + 1 gr  $\text{BiONO}_3$  + 400 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  besteht. Man bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn mit 50 ccm dieser Waschflüssigkeit aus. Bei Anwesenheit von Fe in der Analyse besteht der Niederschlag teilweise aus  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . In diesem Falle sind 100 ccm der Waschflüssigkeit zu gebrauchen.

Die Fällung des Bi-Überschusses aus dem Filtrate kann durch Sättigen desselben in der Kälte mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Stehenlassen bis zum nächsten Tage ausgeführt werden.

Der Fakultät vorgelegt d. 2. Oktober 1929.

#### Literätūra.

- 1) Fuchs, J. N. Schweigg. Jahrb. 24 (1818) 127; H. Rose, Handb. d. anal. Chemie II (1851) 536.
- 2) Berzelius, J. J. Ann. Chim. Phys. 12 (1819) 25; H. Rose, Handb. d. anal. Chemie II (1851) 534.
- 3) Otto, F. J. Schweigg. Journal 67 (1833) 148; Liebig's Annalen, 8. (1883) 143.
- 4) Gay-Lussac, Pharm. Centralbl. 1832 557; Archiv d. Pharm. 53 (1848) 37.
- 5) Wackenroder, H. Archiv d. Pharm. 16 (1838) 143; 53 (1848) 37.
- 6) Schulze, F. F. Journ. prakt. Chem. 21 (1840) 387; H. Rose, Handb. d. anal. Chemie II (1851) 542.

- 7) Fresenius, C. R. Journ. prakt. Chemie 45 (1848) 259; Anleit. z. quant. chem. Analyse (1866) 345.
- 8) Müller, A. Journ. prakt. Chemie 47 (1849) 341; Fresenius, Anleit. z. quant. chem. Analyse (1858) 293.
- 9) Rose, H. Pogg. Ann. 76 (1849); Handbuch der anal. Chemie II (1851) 527.
- 10) Reynoso, A. Ann. Chim. Phys. 34 (1851) 320; Journ. prakt. Chemie 54 (1851) 261.
- 11) Reissig, W. Ann. Chem. Pharm. 98 (1856) 339; Fresenius, Anleit. z. quant. chem. Analyse (1858) 290.
- 12) Girard, A. Compt. rend. 54 (1863) 468; Zeitschr. für anal. Chemie I (1866) 366.
- 13) Sonnenschein, F. L. Journ. prakt. Chemie 53 (1851) 343; Fresenius, Anleit. z. quant. Chem. Analyse (1858) 289.
- 14) Svanberg, L. F. u. Struve, H. Journ. prakt. Chemie 44 (1843) 257; Liebig's Ann. 68 (1848) 301.
- 15) Richters, E. Z. f. anal. Chemie 10 (1871) 469.
- 16) Hundeshagen, F. Z. f. anal. Chemie 28 (1889) 141.
- 17) Meinecke, C. Chemiker Zeitung 20 (1896) 108.
- 18) Woy, Chemiker Zeitung 21 (1897) 441.
- 19) Chancel, G. Compt. rend. 50 (1860) 416; 51 (1860) 382; Chem. Centrbl. 1860 272; 1861 221.
- 20) Mecklenburg, W. Z. f. anal. Chemie 52 (1913) 293.
- 21) Gattermann, L. u. Schindhelm, H. Ber. deutsch. chem. Ges. 49 (1916) 2416; Z. f. anal. Chemie 56 (1917) 205.
- 22) Balarew, D. Z. f. anorg. Chemie 121 (1922) 254.
- 23) Keschan, A. Z. f. anal. Chemie 63 (1925) 346.
- 24) Curtman, L. J., Margulies, C. u. Plechner, W. Chem. News 129 (1924) 299, 316; Z. f. anal. Chemie 68 (1926) 299.
- 25) Oberhauser, F. Ber. deutsch. chem. Ges. 60 (1927) 36.
- 26) Moser, L. u. Brukl, A. Ber. deutsch. chem. Ges. 58 (1925) 380.
- 27) Birnbaum, K. u. Chojnaki, C. Z. f. anal. Chemie 9 (1870) 203; Chem. Centralbl. 1871 446.
- 28) Sendhoff, S. Die quant. Bestimmung und Trennung des Wismuts von den Schwermetallen. Dissertation (1904) 10.
- 29) Kürthy, L. u. Müller, H. Biochem. Ztschrft. 147 (1924) 378.
- 30) Noyes, Hall u. Beattie, Journ. Am. Soc. 39 (1917) 2526.
- 31) Schaefer, K. u. Hein, F. Z. f. anorg. Chemie 100 (1917) 277.
- 32) Jellinek, K. u. Kühn, W. Z. f. phys. Chemie 105 (1923) 348.
- 33) Hepner, B. Arch. Pharm. 264 (1926) 53.
- 34) Luff, G. Z. f. anal. Chemie 63 (1923) 346.
- 35) Strebinger, R. u. Zins, W. Mikrochemie 5 (1927) 166; Z. f. anal. Chemie 72 (1927) 417.
- 36) Gmelin, Handbuch Nr. 19 (1927), Wismut 132.
- 37) Keschan, A. Z. f. anal. Chemie 67 (1925/26) 81.

- 38) Smith, D. F. Journ. Am. Soc. **45** (1923) 365; Chem. Zentrbl. 1923 III 1307.
- 39) Moser, L. Z. f. anal. Chemie **45** (1906) 19.
- 40) Luff, G. Chemiker Zeitung **1923** 133; **1924** 61.
- 41) Fischer, W. M. Z. f. anorg. Chemie **145** (1925) 311.
- 42) Behrens, H. Z. f. anal. Chemie **30** (1891) 135; Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse (1915) 34.
- 43) Behrens, H. Z. f. anal. Chemie **30** (1891) 163; Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse (1915) 29.
- 44) Schmitz, B. Z. f. anal. Chemie **45** (1906) 512; Treadwell, Quant. Analyse (1922) 58.
- 45) Winkler, L. W. Z. f. angew. Chemie **31** (1918) I 187.
- 46) Winkler, L. W. Z. f. angew. Chemie **30** (1917) I 301.
- 47) Fales, H. A. u. Ware, G. M. Journ. Am. Soc. **41** (1919) 487; Chem. Zentrbl. **1919** IV 992.
- 48) Brunck, O. Z. f. angew. Chemie **20** (1907) 1844; Classen A. Quant. Analyse (1920) 52.
- 49) Adriansz, A. Zeitschr. f. anal. Chemie **10** (1871) 473; Chem. Centrbl. **1871** 425.
- 50) Stock, A. Ber. deutsch. chem. Ges. **33** (1900) 584.
- 51) Schiff, H. Z. f. anorg. Chemie **43** (1905) 304.
- 52) Cohen, L. H. Chem. Centrbl. **78** II (1907) 1311.
- 53) Müller, E. u. Messe, W. Z. f. anal. Chemie **69** (1926) 165.
- 54) Weinland, R. F. u. Ensgraber, F. Z. für anorgan. Chemie **84** (1914) 340.
- 55) Rodwell, Journ. Am. Soc. **15** (1862) 59.

## Latvijas kviešu ķīmiskais sastāvs

*E. Zariņš un O. Auziņa*  
(Uztura vielu ķīmijas laboratorija).

### Izmeklējamais materiāls.

Kvieši ir svarīgākie labības graudi un to pateriņš liels. Pēc Rubner'a kviešu un rudzu raža 1925. g. bijusi šāda:

Eiropā	ražots	kviešu	54,9	milj.	tonnu
„	„	rudzu	41,8	„	„
Amerikā	„	kviešu	41,2	„	„
„	„	rudzu	1,4	„	„
Āzijā	„	kviešu	26,5	„	„
„	„	rudzu	0,2	„	„

Latvijā kviešu sējuma platība un raža pastāvīgi vairojas un pēdējos gados 2—3 reiz pārsniedz pirmskaņa ražu.

Par Latvijas kviešu ķīmisko sastāvu literatūrā nav sastopami nekādi dati. Šī jautājuma noskaidrošanai paslaik izmeklēti šādi kviešu paraugi.

Stendes selekcijas stacijas 1926. g. ražas paraugi:

- Nr. 1. Vietējie sarkanie bezakotainie gludie ziemas kvieši, Latvija no seniem laikiem; Stendes selekcijas stac. Nr. 103.
- „ 2. Ģenerāļa fon Stocken'a ziemas kvieši; Stendes selekc. stac. 3 gadi, Nr. 120.
- „ 3. Vietējie sarkanie bezakotainie ziemas kvieši, Latvijā no seniem laikiem; Stendes sel. stac. Nr. 104.
- „ 4. Vasaras kvieši; Stendes sel. stac. Nr. 28—109.
- „ 5. Vietējie sarkanie akotainie gludie ziemas kvieši, Latvijā no seniem laikiem; Stendes sel. stac. Nr. 101.
- „ 6. Vietējie ziemas kvieši no Jelgavas apriņķa.
- „ 7. Kuverta ziemas kvieši; Stendes sel. stac. Nr. 156.



- Nr. 8. Janeck'a vasaras kvieši; Stendes sel. stac. 3—4 gadi, Nr. 29.  
 „ 9. Sandomiras ziemas kvieši, Stendes sēl. stac. Nr. 168.  
 L. Univ. Lauks. fakult. Vec-Auces fermas 1926. g. ražas paraugi:  
 Nr. 10. Heines vasaras kvieši.  
 „ 11. Mandorfas resngalvi.  
 „ 12. Vietējie baltie bezakotainie kvieši.  
 „ 13. Anglijas brūnie kvieši.  
 „ 14. Benzing'a vasaras kvieši.  
 „ 15. Austrumprūsijas kuverta kvieši.  
 „ 16. Vietējie pūkainie kvieši.  
 „ 17. Vietējie akotainie kvieši.  
 „ 18. Kuverta kvieši, vairumā audzēti.  
 „ 19. Ģenerāļa fon Stocken'a kvieši.  
 „ 20. Vietējie gludie kvieši.  
 „ 21. Vietējie neizkoptie kvieši.  
 Zemgales Lauks. Centrālbiedrības (Jelgavā) 1926. g. ražas paraugi:  
 Nr. 22. Kurzemes vietējie ziemas kvieši.  
 „ 23. Vietējie ziemas kvieši.  
 „ 24. Vietējie poliši.  
 „ 25. Vietējie ziemas kvieši.  
 „ 26. Jāņa Šķimeļa vietējie ziemas kvieši, Viesītes pag. Barbulenos, c. Viesīti.  
 „ 27. Jāņa Šķimeļa vietējie vasaras kvieši, Viesītes pag., Barbulenos, c. Viesīti.  
 Zemgales Lauks. Centrālbiedrības (Jelgavā) 1927. g. ražas paraugi:  
 Nr. 28. Teodora Baumaņa vietējie vasaras kvieši, graudi brūni; Olaines pag. Andrej-Bandās, c. Olaini.  
 „ 29. Annas Vesmanes vietējie vasaras kvieši, Vircavas pag. Lediņos.  
 „ 30. D. Freimaņa vietējie ziemas kvieši, graudi brūni; Jēkabnieku pag. Būdnieku mājās.  
 „ 31. A. Baloža vietējie baltvarpainie bezakotainie gaļie ziemas kvieši; Vecmuižas pag. Rempī, Bauskas apr.  
 „ 32. J. Šķimeļa vietējie ziemas kvieši, graudi brūni; Viesītes pag. Barbulenos, c. Olaini.  
 „ 33. A. Majora vietējie vasaras kvieši, graudi brūni; Vecmuižas pag. Pelšu mājās.  
 „ 34. J. Dambenieka vietējie bezakotainie ziemas kvieši, graudi brūni; Vecmuižas pag. Krastu mājās.

- Nr. 35. Abguldēs saimniecības kuverta kvieši, graudi dzelteni.  
 „ 36. K. Sauleskalna vietējie ziemas kvieši, graudi brūni; Birzgales Ciršos, c. Vecmuižu.

#### Izmeklēšanas metodes.

Udens. Ap 5 g miltu žāvēti 105° temperatūrā, kamēr svārs vāirs nemazinās.

Slāpekļvielas (jēlproteins) noteiktas pēc Kjeldahl'a, parastā kārtā. Jēlproteina daudzums aprēķināts, pareizinot slāpekļa daudzumu ar 6,25.

Tirproteins noteikts pēc F. Barnsteina<sup>1)</sup>, nogulsnejot to ar vara sulfātu un nātrija sārmu un nogulsnes sadedzinot pēc Kjeldahl'a. Tirproteina daudzums aprēķināts, pareizinot slāpekļa daudzumu ar 5,70.

Tauki (jēltauki, aiterā šķīstošas vielas) noteikti ekstrahējot apm. 10 gr. izžāvētu miltu Soxhlet'a aparātā 24 stundas ar aiteru un aiterā šķīdumu ietvaicējot un atlikumu žāvējot 100° temperatūrā.

Ciete aprēķināta pēc starpības.

Pentozāni noteikti pēc B. Tollens'a<sup>2)</sup>.

Šķiedrvielas noteiktas pēc Henneberg'a un Stohmann'a<sup>3)</sup>, apstrādājot miltus ar 1,25% skābi un 1,25% sārmu. Šķīduma nosūkšanai lietota speciāla piltuvīte.

Mīnerālvielas konstatētas, sadedzinot apm. 5 g miltu parastā kārtā.

Dzelzs noteikta pelnos kolorimetriski parastā kārtā.

Mangāns noteikts pelnos pēc Tillman'a un Mildner'a kolorimetriski. Nosvērtu pelnu daudzumu saslapina ar šālskābi, izšķīdina ūdenī; šķīdumu uzpilda līdz 100 cm<sup>3</sup> un filtrē. 50 cm<sup>3</sup> filtrāta piepilina dažus pilienus 5% sudraba nitrāta šķīduma, hlōra iona nogulsnešanai, 0,5 cm<sup>3</sup> atšķaidītas sērskābes, apm. 5 g kalija persulfāta un silda uz ūdens vannas apm. 20 min., kamēr mangāna sāļi oksidējas pār permanganātu. Šķīdumu filtrē un tā krāsas intensivitāti salīdzina ar fenoltaleīna šķīdumu, kas satur 5 mg fenoltaleīna 1 litrā 50% alkohola. 1 cm<sup>3</sup> šī šķīduma līdzinās 1 mg mangāna 1 L.

<sup>1)</sup> König, Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe I. 329.

<sup>2)</sup> König, l. c. 383.

<sup>3)</sup> König, l. c. 393.

Kalcijs, magnijs un  $\text{SiO}_2$  noteikti pelnos parastā kartā.

Pelnu alkalitāte. Ar ūdeni apslapinātiem pelniem pielej  $30 \text{ cm}^3$   $n/_{10}$  sālskābes un dažus pilienus 30% ūdeņraža peroksīda, tad bļodiņu aplāj ar pulksteņa stiklu un silda uz ūdensvannas 15 minūtes. Šķidrumu filtrē un filtrātam pielej  $n/_{10}$  nātrija sārmu pārpilnībā, ko titrē atpakaļ ar  $n/_{10}$  sālskābi, lietojot metiloranžu kā indikatoru. Alkalitāti izteic kubikcentimetros 1 n skābes 100 g izžāvētu miltu.

Istās alkalitātes un fosforskābes noteikšanai šķīdrumam pēc pelnu alkalitātes noteikšanas pielej  $1/_{10}$  n sālskābi pārpilnībā un ietvaicē līdz apm.  $15 \text{ cm}^3$ . Šķīdrumu neutralizē ar  $1/_{10}$  n nātrija sārmu, lietojot metiloranžu, kā indikatoru. Neutram šķīdumam pielej  $30 \text{ cm}^3$  neitrāla 40% kalcija hlorīda šķīduma, uzvāra, atdzesē līdz  $14^\circ$  un titrē ar  $1/_{10}$  n nātrija sārmu, lietojot fenolftaleīnu kā indikatoru. Pēc tam šķīdrumu tur vēl 2 stundas  $14^\circ$  temperatūrā, pie kam sarkanā fenolftaleīna krāsa izzūd; tad titrēšanu turpina, kamēr sarkanā krāsa vairs neizzūd. Kubikcentimetru daudzumu 1 n sārna, kas izlietoti, titrējot no metiloranža pārejas punkta līdz fenolftaleīna pārejas punktam, pārreķina uz 100 g izžāvētu miltu. Šis skaitlis, atņemts no pelnu alkalitātes skaitļa, izteic pelnu isto alkalitāti, un reizināts ar 0,0475, tas izteic  $\text{PO}_4'''$  daudzumu 100 gramos izžāvētu miltu<sup>4)</sup>.

Fehling'a šķīdumu reducējošas vielas, noteiktas parastā kartā filtrātā, kas iegūts miltu šķīstamības noteikšanai. Cukura daudzums pirms inversijas aprēķināts kā invertcukurs, pēc inversijas kā sacharose.

Skābes grāds noteikts pēc Balland'a<sup>5)</sup>. 10 g miltu aplej ar  $30 \text{ cm}^3$  neitrāla  $90^\circ$  spirta, tur slēgtā traukā 12 stundas, bieži sakratot, un pēc tam filtrē.  $10 \text{ cm}^3$  filtrāta titrē ar  $1/_{10}$  n sārmu, lietojot fenolftaleīnu kā indikatoru. Rezultāti izteikti kubikcentimetros 1 n sārna 100 gramos miltu.

Ūdeņraža ionu koncentrācija noteikta pēc Bjerrum-Arrhenius'a indikatoru metodes, ar divkārsa ķīļa palīdzību; par indikatoru lietots bromkrezolpurpurs (Ph 5.2—7.0).<sup>6)</sup> Noteikšanai lietots filtrēts šķīdums, kas pagatavots, kratot 1 g miltu 100 g ūdens 1 stundu istabas temperatūrā.

<sup>4)</sup> E. Vogt, König, l. c. 320.

<sup>5)</sup> Beythien, Hartwich u. Klimmer, Handb. d. Nahrungsmittel-untersuchung. I, 393.

<sup>6)</sup> K. Münder, Phys.-chem. Praktikum. 120.

Šķīstamības noteikšanai ielej 15 g miltu 500 cm<sup>3</sup> mērkolbā, piepilda kolbu ar ūdeni līdz atzīmei, krata 1 stundu istabas temperatūrā un pēc tam šķīdumu filtrē. 50 cm<sup>3</sup> filtrāta ietvaicē un žāvē 100° temperatūrā, kamēr svars vairs nemazinās.

Katalase. 5 g miltu aplej ar 25 cm<sup>3</sup> 50% glicerīna šķīdumu ūdenī, samaisa un šķīdumu tur 24 stundas tumšā vietā, pēc tam filtrē. 2 cm<sup>3</sup> filtrāta ielej 30 cm<sup>3</sup> lielā pudelītē, pielej 8 cm<sup>3</sup> ūdens, 10 cm<sup>3</sup> fosfāta regulatora (Ph=6,8) un 10 cm<sup>3</sup> 1% ūdeņraža peroksīda. Caur pudelītes aizbāzni iet U-veidā izliekta caurulīte skābekļa novadišanai. Pudelīti ievieto traukā, pildītā ar istabas temperatūras ūdeni, skābekli uztver graduētā bīretē zem ūdens<sup>7)</sup>. Izdalījušies skābekļa daudzumi nolasīti pirmējās divās stundās ik 15 minūtes. Pēc 24 st. nolasītais skābekļa daudzums pārrēķināts uz 0° un 760 mm.

Amilase. Miltu sacukurošanās spējas aktivitāte noteikta pēc Willstätter'a<sup>8)</sup>.

2,5 g miltu aplej ar 25 cm<sup>3</sup> 50% glicerīna šķīduma ūdenī, samaisa, šķīdumu tur 24 stundas tumšā vietā un pēc tam filtrē. Kolbiņas ielej 25 cm<sup>3</sup> 1% cietes šķīduma (Kahlbaum) un 10 cm<sup>3</sup> acetāta regulatora (Ph=5). Tur termostātā 1 stundu 37° temperatūrā. Pēc temperatūras izlīdzināšanās kolbiņas saturam pielej 1 cm<sup>3</sup> filtrētā miltu šķīduma un pēc 10 min. iedarbības reakciju pārtrauc, pielejot 2 cm<sup>3</sup> 1 n HCl šķīduma. Tad kolbiņas saturam pielej 20 cm<sup>3</sup> 1/20 n joda šķīduma un 35 cm<sup>3</sup> 1/10 n NaOH. Pēc 15 min. šķīdumu paskābina ar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un titrē ar 1/20 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Joda daudzumu, ko absorbē cietes šķīdums, noteic atsevišķi un ņem vērā titrēšanas rezultātus aprēķinot 1 cm<sup>3</sup> n/10J=17,15 mg maltoses.

Pēc izlietotā joda daudzuma aprēķina maltosi un sacukurošanās spējas aktivitāti pēc formulas

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}, \text{ kur}$$

t = fermenta iedarbības ilgums,

a = sākuma koncentrācija<sup>9)</sup>,

a-x = atrastais maltoses daudzums.

Izmeklēšanas rezultāti sakopoti 1., 2. un 3. tabulā.

<sup>7)</sup> E. Zariņš, Piens un piena preparāti, Rīgā 1922., 79.

<sup>8)</sup> P. Rona, Praktikum der physiolog. Chemie. 174.

<sup>9)</sup> a neizteic faktiski ņemto cietes daudzumu (0,25 g), bet tikai 75% (0,1875 g), ievērojot to, ka praktiski sacukurošana apstājas pie 75% maltoses.



N. N.	1. Ūdens o/o	2. Jēlproteīns o/o	3. Tīrproteīns o/o	4. Jēltanki o/o	5. Ciete o/o	6. Pentozāni o/o	7. Invertcu- kurs o/o	8. Sacharose o/o	9. Šķiedrvi- las o/o	10. Minerālvi- las o/o	11. Dzelzs Fe <sup>++</sup> mg 100 g miltu	12. Mangāns Mn mg 100 g miltu
1	12,37	12,51	10,99	1,83	60,87	5,74	1,20	2,02	1,84	1,62	5,60	0,44
2	12,63	11,40	9,85	1,76	58,68	7,52	2,04	1,78	1,82	2,37		
3	12,81	12,68	11,12	1,74	60,90	5,80	1,11	1,62	1,84	1,50		
4	12,92	11,50	9,28	2,06	57,96	7,46	1,60	1,84	2,35	2,31		
5	13,07	13,62	11,36	2,06	55,26	8,13	1,41	2,04	2,46	1,95	4,21	0,40
6	12,53	13,16	10,40	1,93	56,90	6,86	2,05	2,75	2,14	1,70		
7	11,84	10,68	9,48	1,56	58,92	8,00	2,00	3,15	2,05	1,80		
8	12,82	11,53	10,22	1,76	57,75	9,11	1,66	1,52	1,97	1,88		
9	13,42	9,37	7,32	1,85	59,91	7,58	1,69	2,49	2,07	1,62		
10	14,31	12,36		2,07	54,73	8,31	1,35	2,52	2,03	2,32	2,10	0,30
11	14,03	11,18		1,97	57,96	7,94	1,18	1,85	2,02	1,87		
12	13,61	9,81		1,73	62,91	5,33	0,85	1,95	2,01	1,80		
13	15,54	8,56		1,62	59,77	7,83	0,80	1,84	2,23	1,81		
14	13,49	13,14		2,05	56,38	7,58	0,95	2,19	2,11	2,11		
15	14,78	9,99		1,46	60,85	6,48	0,78	1,68	2,27	1,71		
16	14,11	10,49		1,59	60,06	6,90	0,78	2,01	2,23	1,83		
17	14,53	11,09		1,97	59,44	6,51	1,04	1,68	1,88	1,86		
18	12,72	12,02		1,60	59,70	7,04	0,96	2,19	2,20	1,57	3,85	0,24
19	11,76	10,28		1,71	60,74	7,38	0,95	1,71	2,62	1,85	2,30	0,28
20	12,33	11,60		1,92	59,23	7,95	1,35	1,29	2,57	1,76	2,00	0,30
21	11,92	10,52		1,84	61,61	6,87	0,97	2,37	2,21	1,69		
22	11,57	11,09		1,87	61,26	7,42	0,74	2,09	2,25	1,71		
23	11,68	10,96		1,83	60,82	7,50	1,00	1,99	2,52	1,70	5,80	0,35
24	11,52	9,65		1,92	63,39	7,02	0,89	1,84	2,05	1,72		
25	11,72	10,96		1,71	61,08	7,49	0,70	2,04	2,34	1,96		
26	11,82	12,18		1,89	58,72	7,70	1,46	2,29	2,13	1,81		
27	12,59	11,31		1,99	58,39	8,07	1,36	2,17	2,39	1,73		
28	12,87	12,06		1,98	58,80	6,76	1,01	2,25	2,02	2,25		
29	13,09	13,84		1,95	56,69	7,18	1,20	1,80	1,89	2,36		
30	13,38	9,50		1,77	60,64	7,06	1,71	1,85	2,28	1,81		
31	13,10	9,74		1,84	62,64	6,36	0,76	1,68	2,05	1,83	5,30	0,23
32	13,61	10,25		1,91	62,57	5,08	1,02	1,87	1,94	1,75	3,50	0,25
33	13,54	11,81		1,90	61,11	4,87	0,93	1,80	1,95	2,11		
34	13,67	9,81		1,79	61,55	6,59	0,74	2,19	1,92	1,74		
35	13,72	10,44		1,54	60,66	7,26	0,78	1,78	1,88	1,94		
36	13,33	10,62		2,02	60,03	7,32	0,88	1,91	2,02	1,87	6,00	0,37
Vidējais	13,02	11,16	10,00	1,83	59,69	7,11	1,16	2,00	2,12	1,87	4,10	0,32
Minimums	11,52	8,56	7,32	1,46	54,73	5,08	0,70	1,52	1,82	1,50	2,00	0,23
Maksimums	15,54	13,84	11,36	2,07	63,39	9,11	2,05	3,15	2,62	2,37	6,00	0,44



Nr. 1

13. Kalcījs Ca <sup>..</sup> %	14. Magnēzijs Mg <sup>..</sup> %	15. Kramskābe SiO <sub>2</sub> %	16. Fosfor- skābe PO <sub>4</sub> %	17. Alkalitāte mg ekvival.	18. Īstā alkali- tāte mg ekviv.	19. Skabum- grads	20. Udepraža ionu koncentrācija PH	21. Šķīstamība	22. 1000 graudu svars
0,034	0,122		1,11	11,30	- 15,35	0,55	6,55	7,57	41,95
0,032	0,109	0,150	1,44	20,01	- 14,69	0,65	6,60	9,36	32,27
0,029	0,115		1,15	10,03	- 17,91	0,55	6,57	7,43	46,49
0,030	0,115	0,085	1,54	17,26	- 20,02	0,75	6,65	9,05	30,10
0,038	0,109	0,089	1,48	14,16	- 20,67	0,75	6,48	8,54	37,65
0,040	0,137	0,155	1,28	12,88	- 18,40	0,54	6,51	9,33	29,50
0,042	0,130	0,111	1,22	15,74	- 13,59	0,84	6,55	9,91	38,45
0,027	0,131	0,086	1,26	15,34	- 15,48	0,73	6,63	7,79	31,05
0,046	0,115	0,154	1,26	14,95	- 15,91	0,66	6,60	8,48	33,80
0,040	0,105	0,117	1,37	18,70	- 15,20	0,65	6,35	9,46	29,40
0,042	0,131		1,12	16,83	- 10,80	0,95	6,40	8,04	31,30
0,033	0,117		1,18	14,38	- 15,61	0,40	6,49	6,94	37,35
0,053	0,128		1,15	15,69	- 13,25	0,65	6,38	6,32	34,20
0,041	0,138		1,21	17,33	- 11,97	0,95	6,50	8,79	31,60
0,049	0,125		1,06	13,56	- 13,69	0,60	6,45	6,67	42,10
0,045	0,131		1,09	13,21	- 13,57	0,60	6,58	6,59	35,85
0,050	0,146		1,13	13,39	- 14,45	0,60	6,67	6,27	40,85
0,034	0,130		1,02	14,68	- 10,07	0,45	6,45	7,71	38,65
0,050	0,140		1,16	12,80	- 14,90	0,40	6,54	7,29	29,45
0,050	0,142		1,23	14,28	- 15,37	0,45	6,35	7,32	32,95
0,046	0,128		1,09	14,01	- 12,03	0,40	6,37	6,56	34,90
0,037	0,122		1,23	12,48	- 16,89	0,40	6,37	7,20	39,60
0,020	0,070		1,17	12,36	- 15,40	0,45	6,37	7,55	35,50
0,035	0,140		0,90	11,88	- 9,49	0,30	6,43	6,88	45,70
0,039	0,134		1,29	11,42	- 19,42	0,35	6,44	7,10	33,64
0,037	0,124		1,13	11,93	- 14,93	0,40	6,35	8,98	31,45
0,036	0,136		1,19	15,55	- 13,52	0,40	6,37	8,76	27,00
0,034	0,114		1,20	14,85	- 14,22	0,55	6,45	8,73	25,90
0,037	0,150		1,32	16,71	- 15,22	0,60	6,52	8,31	25,25
0,044	0,136		1,12	13,06	- 14,24	0,55	6,52	8,40	26,50
0,035	0,129		1,22	11,70	- 17,79	0,50	6,54	6,54	33,40
0,031	0,122		1,17	11,52	- 17,07	0,45	6,49	7,60	27,25
0,036	0,085		1,37	11,42	- 18,95	0,20	6,49	7,20	33,20
0,030	0,125		1,20	11,22	- 18,09	0,35	6,36	7,56	38,55
0,038	0,125		1,16	14,05	- 14,06	0,35	6,49	6,53	39,72
0,024	0,125		1,28	12,84	- 18,68	0,50	6,35	6,25	29,00
0,038	0,124	0,118	1,21	13,98	- 15,30	0,54	6,48	7,75	34,21
0,020	0,070	0,085	0,90	10,03	- 9,49	0,20	6,35	6,25	25,25
0,053	0,150	0,155	1,54	20,01	- 20,67	0,84	6,65	9,91	46,49

2. tabula. Katalase.

Nr.	Skābekļa daudzums cm <sup>3</sup>								
	15 minūt.	30 minūt.	45 minūt.	60 minūt.	75 minūt.	90 minūt.	105 minūt.	120 minūt.	24 stundās
1	1.1	3.0	4.7	6.9	7.4	10.2	11.3	13.05	24.28
2	1.0	1.8	2.9	3.8	4.8	5.8	6.7	7.2	17.98
3	2.0	4.8	7.5	10.8	13.1	15.7	18.1	20.3	23.77
4	1.0	1.7	2.5	3.1	3.8	4.3	4.8	5.2	14.32
5	0.6	1.2	2.0	2.5	2.6	3.3	4.25	4.8	14.31
6	0.4	0.7	1.0	1.4	1.8	2.2	2.7	3.0	7.78
7	1.0	2.2	3.5	5.5	7.9	9.45	12.9	15.15	36.70
8	1.5	3.8	7.0	9.6	12.1	14.3	16.6	18.5	21.97
9	0.9	1.7	2.7	3.5	4.4	4.9	5.6	6.0	14.32
10	1.5	2.8	4.4	5.5	6.8	7.6	8.8	9.4	21.16
11	0.6	1.0	1.6	2.0	2.4	2.8	3.3	3.7	10.65
12	0.4	0.9	1.8	2.2	3.05	4.60	5.4	6.65	18.09
13	1.2	2.2	3.1	3.9	4.5	5.0	5.35	5.7	9.13
14	0.75	0.9	1.5	2.5	3.6	4.7	5.9	7.3	19.35
15	0.25	0.60	1.0	1.5	1.9	2.2	2.5	2.75	9.81
16	0.1	0.25	0.35	0.6	0.9	1.1	1.3	1.5	7.61
17	0.3	0.7	1.0	1.1	1.4	1.5	1.7	2.0	6.55
18	0.9	2.3	3.6	5.3	6.6	8.0	9.1	10.1	22.78
19	0.7	1.3	2.0	4.1	6.3	8.8	10.4	12.7	30.01
20	0.6	1.0	1.7	2.5	3.4	4.3	5.0	5.8	18.59
21	0.5	1.5	2.2	3.8	5.0	6.1	7.5	8.8	19.54
22	0.5	1.0	1.7	2.3	3.2	4.0	4.9	5.5	16.15
23	0.3	0.5	0.7	0.8	1.0	1.2	1.35	1.50	8.42
24	0.7	1.0	1.5	1.9	4.0	4.5	7.1	9.0	22.53
25	0.2	0.5	0.6	0.7	0.9	1.1	1.2	1.3	4.16
26	0.5	0.9	1.1	1.4	2.2	3.2	4.2	5.2	19.25
27	1.5	3.5	6.5	7.25	7.95	8.65	11.55	12.50	24.13
28	0.6	0.9	1.1	1.6	2.0	2.4	2.7	3.1	10.24
29	0.5	0.9	1.4	2.1	2.5	3.0	3.3	3.8	10.13
30	0.3	0.6	0.9	1.5	1.9	2.2	2.5	2.8	7.81
31	0.65	1.1	1.5	2.15	2.5	3.0	3.4	3.8	8.69
32	1.2	2.0	2.6	3.3	3.8	4.4	4.9	5.2	11.47
33	1.2	1.8	2.2	2.7	3.1	3.6	4.2	4.6	8.81
34	1.1	1.3	3.3	4.7	5.7	7.1	7.6	8.5	17.18
35	1.5	2.0	2.5	3.0	3.3	3.6	4.0	4.4	9.90
36	0.3	0.7	1.0	1.3	1.6	2.0	2.3	2.5	4.11
							Vidējais . . .		15.32
							Minimums . . .		4.11
							Maksimums . . .		36.70

3. tabula. Amilase.

Nr.	Maltose mg	k	Nr.	Maltose mg	k
1	69,5	0,0201	19	95,8	0,0310
2	87,9	0,0275	20	93,05	0,0297
3	64,7	0,0183	21	84,05	0,0257
4	72,8	0,0214	22	91,9	0,0291
5	91,7	0,0291	23	92,6	0,0295
6	90,5	0,0286	24	55,2	0,0151
7	97,3	0,0318	25	71,6	0,0208
8	99,5	0,0328	26	82,7	0,0252
9	89,6	0,0235	27	86,5	0,0267
10	97,4	0,0317	28	60,8	0,0170
11	99,2	0,0327	29	69,2	0,0200
12	89,5	0,0282	30	67,3	0,0176
13	94,7	0,0304	31	66,4	0,0190
14	97,8	0,0317	32	68,1	0,0196
15	98,6	0,0324	33	67,4	0,0193
16	99,1	0,0326	34	65,8	0,0188
17	96,4	0,0313	35	64,6	0,0184
18	99,4	0,0327	36	71,5	0,0209
Vidējais . . .				83,06	0,0256
Minimums . . .				55,2	0,0151
Maksimums . . .				99,4	0,0327

Tabulās sakopotie analīžu rezultāti svārstās diezgan plašos apmēros, jo kviešu un citu labības graudu sastāvs, atkarībā no klimata, šķirnes, augsnes, mēslošanas un citiem apstākļiem, stipri svārstīgs. Pilnīgu ainu par mūsu kviešu sastāvu un īpašībām var iegūt, izmeklējot sistematiski vairākus gadus no vietas dažādu Latvijas apvidu kviešu paraugus. Bet arī iegūtie dati rāda, ka mūsu kviešu sastāvs visumā neatšķiras no citu zemju kviešu sastāva. Apskatot izmeklēto paraugu atsevišķās sastāvdaļas, var atzīmēt sekošo.

**Ūdens.** Pļaušanai nogatavojušos kviešu graudi satur ap 30% ūdens. Žāvējot labību uz lauka gubās, arī graudi žūst un, atkarībā no laika apstākļiem, to ūdens daudzums var noslidēt līdz 12—20%. Graudi, kas satur vairāk par 16% ūdens, uzglabājot sāk bojāties. Izmeklēto paraugu ūdens daudzums svārstījās no 11,52% līdz 15,54%.

**Proteīns, olbaltumvielas.** No visām kviešu graudu sastāvdaļām olbaltumvielu daudzums svārstās vislielākos apmēros. Pēc

literatūras datiem tas var svārstīties no 7 līdz 21%. Vasaras kvieši satur olbaltumvielu vairāk kā ziemas kvieši. Olbaltumvielu daudzumu stipri ietekmē klimatiskie apstākļi. Siltās un saulainās vasarās kviešu graudi mēdz saturēt vairāk olbaltumvielu kā vēsās un mazāk saulainās vasarās. Visbagātāki ar olbaltumvielām kvieši, kas kultivēti dienvidos; tie var saturēt pat līdz 21% olbaltumvielu. Kā rādās, komplicētajai olbaltumvielu molekulas sintezei vajadzīgs daudz siltuma un saules enerģijas.

Izmeklētos mūsu kviešu paraugos olbaltumvielu daudzums svārstījās no 8,56 līdz 13,84% un bij caurmērā 11,16%.

Salīdzinot mūsu kviešus olbaltumziņā ar citu zemju kviešiem redzam sekošo.

Pēc Kōnig'a Ziemeļvācijas un Austrumvācijas ziemas kvieši satur caurmērā 10,93%, bet vasaras kvieši 11,23% jēlproteīna. Dienvidvācijas un Rietumvācijas ziemas kvieši satur caurmērā 12,29%, bet vasaras kvieši 14,95% jēlproteīna.

Ziemeļamerikas ziemas kvieši satur caurmērā 11,61%, bet vasaras kvieši 12,92% jēlproteīna.

Dienviduskrievijas vasaras kvieši satur caurmērā 16,75% jēlproteīna.

Pēc Kōnig'a 948 analizēm dažādu zemju kviešu jēlproteīna caurmēra saturs ir 12,03%.

Olbaltumvielas sastopamas galvenām kārtām kviešu un citu labības graudu ārējos slāņos un, maļot miltus, lieli daudzumi atiet klijas; jo smalkāki milti, jo mazāk tie satur olbaltumvielu.

Tauki. Kvieši nesatur daudz tauku. Izmeklētos mūsu kviešu paraugos tauku daudzums svārstījās no 1,46% līdz 2,07%, caurmērā 1,83%. Apmēram šādus pašus daudzumus tauku satur arī citu zemju kvieši. Tākus tāpat kā olbaltumvielas satur labības graudu ārējie slāņi; jo smalkāki milti, jo mazāk tie satur tauku.

Ciete. Ciete ir kviešu un citu labības graudu galvenā sastāvdaļa. Tās daudzums atrodas tiešās attiecībās ar labības graudu pārējo sastāvdaļu daudzumu. Galvenos cietes daudzumus satur kviešu graudu endosperma, kamdej arī smalkie milti satur cietes vairāk kā rupjie milti.

Pentozāni. Izmeklētos paraugos pentozānu daudzums svārstījās no 5,08% līdz 9,11%. Par citu zemju kviešu pentozānu daudzumu literatūrā ļoti maz datu. Pentozānus satur galvenām kārtām kviešu graudu ārējie slāņi; graudus maļot, liela daļa attiet klijas. Jo

smalkaki milti, jo tie mazāk satur pentozānu. Cilveka organisms izmanto pentozānus diezgan slikti.

**Sukuri.** Nogatavojušies kviešu graudi satur nelielus daudzumus glikoses, maltoses un sacharoses. Graudus uzglabājot, sāk iedarboties fermenti un, cietei šķeļoties, sukuru daudzums pamazām vairojas. Izmeklētos paraugos sukuri noteikti pirms un pēc inversijas; pirms inversijas sukuru kopējais daudzums aprēķināts kā invertsukurs un pēc inversijas kā sacharose. Pirms inversijas Fēlinga šķīdumu reducējošo sukuru resp. invertsukuru daudzums mūsu izmeklētos paraugos svārstījās no 0,70% līdz 2,05%; pēc inversijas Fēlinga šķīdumu reducējošo sukuru resp. sacharoses daudzums svārstījās starp 1,52%—3,15%. Starp atsevišķu paraugu sukuru daudzumu un to amilases sacukurošanas spējām noteiktas attiecības nav konstatējamas. Tas arī saprotams, jo amilases sacukurošanas spējas aktivitāte atkarājas no graudu uzglabāšanas temperatūras, ilguma, graudu ūdens daudzuma un citiem apstākļiem. Bez tam kratot samaltos graudus ar ūdeni šķīduma pagatavošanai, mēs ekstrahējam ne tikai tos daudzumus sukuru, kas atrodas graudos gatavā veidā, bet līdz ar to, iedarbojoties fermentiem, rodas arī jauni daudzumi sukuru. Jo ilgāki samaltos graudus krata ar ūdeni, jo vairāk šķīdumā atrod sukuru. Tāpat arī uzglabājot attiecīgi pagatavotus un filtrētus miltu šķīdumus, sukuru daudzums tanīs pastāvīgi pieaug.

Šķiedrvielu un minerālvielu daudzums izmeklētos paraugos svārstās parastajās robežās. Minerālvielas sastāv galvenām kārtām no kalija fosfāta un magnēzija fosfāta. Kalcijs atrodams samēra nelielos daudzumos. Visi mūsu paraugi saturēja arī mangānu. Mangāna daudzums, noteikts 10 paraugos, svārstās no 0,23—0,44 mgr. 100 gramos miltu. Par mangāna saturu kviešos literatūrā nav sastopami nekādi dati. Tāpat literatūrā nav arī tikpat kā nekādu datu par kviešu ūdeņraža ionu koncentrāciju, katalases un amilases daudzumiem. Tomēr visos procesos, kas norit labību uzglabājot un tai bojājoties, ūdeņraža ionu koncentrācijai un fermentiem ļoti liela nozīme.

Iesniegts fakultātei 24. maijā 1929. g.



## Über die Zusammensetzung des in Lettland angebauten Weizens

von *E. Sarin* und *Olga Ausin*

Un: der Frage über die Zusammensetzung des Weizens in Lettland näher zu treten, haben die Autoren 36 Proben desselben aus verschiedenen Gegenden Lettlands untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sind in den hier beigefügten 3 Tabellen zusammengefasst.

In der Tabelle Nr. 1 ist der Reihenfolge der entsprechenden Rubriken nach der procentuale Gehalt von: 1) Wasser, 2) Rohprotein, 3) Reinprotein, 4) Fett, 5) Stärke, 6) Pentosane, 7) Zucker vor der Inversion, als Invertzucker, 8) Zucker nach der Inversion als Saccharose, 9) Rohfaser, 10) Mineralstoffe, 11) Eisen, 12) Mangan, 13) Kalk, 14) Magnesia, 15) Kieselsäure, 16) Phosphorsäure, 17) Alkalität der Asche gegen Methylorange, 18) Ware Alkalität, 19) Säuregrad, 20) Wasserstoffionenkonzentration, 21) Löslichkeit des Weizenmehls und 22) Gewicht von 1000 Körnern angegeben.

Die Tabelle Nr. 2 zeigt die Ergebnisse der Katalasebestimmung. Dieser Ferment wurde bestimmt, indem man die zermahlene Weizenkörner mit einer Mischung von gleichen Teilen Glycerin und Wasser extrahierte, und die Menge des Sauerstoffs, welcher bei der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds frei wurde, nach 15', 30', 45', 60', 75', 90', 105', 120' und 24 Stunden bestimmte.

Die Amylase wurde nach der von Willstätter angegebenen Methode bestimmt. Ihre Menge ist aus der Tabelle Nr. 3 ersichtlich.

## Paul Schutzenberger, l'Homme et l'Œuvre\*)

Par A. Janek.

Monsieur le Ministre,  
Monsieur le Recteur,  
Mesdames, Messieurs,

La science ne nous présente pas souvent de grands savants qui, grâce à leur admirable intelligence, à la grande profondeur et à l'activité de leur esprit, sont capables de découvrir et d'explorer les problèmes les plus différents de leur domaine et de nous donner chaque fois des solutions et des idées d'une importance unique et immense.

Parmi les rares savants de cette envergure, il faut citer Paul Schutzenberger, l'illustre chimiste français dont nous sommes heureux de fêter aujourd'hui la mémoire. Un savant d'un grand élan, d'une immense érudition et d'une admirable ardeur créatrice. Il a exploré différents problèmes de la chimie inorganique et organique, de la biologie, de la chimie générale et de la chimie industrielle. Il a formé des élèves à qui il a légué les traits de sa belle intelligence et de son génie créateur.

Paul Schutzenberger naquit à Strasbourg le 23 décembre 1829. Son père Georges Frédéric Schutzenberger était professeur à la Faculté de Droit, maire de la ville et député du Bas-Rhin.

Paul Schutzenberger fut élève au Lycée de sa ville natale et y passa ses baccalauréats ès sciences et ès lettres. A vingt ans il débute comme sous-préparateur adjoint au laboratoire du professeur Caillot, quatre ans après nous le voyons à Paris comme préparateur de Persoz, titulaire du cours de teinture et d'impression au Conservatoire national des Arts et Métiers, et peu après, à l'âge de 25 ans

---

\*) Discours prononcé à l'Université de Lettonie le 5 décembre 1929 à l'occasion du centenaire de naissance de P. Schutzenberger.

il devient déjà professeur à l'École de Chimie de Mulhouse en remplacement de l'illustre chimiste Wurtz.

L'année suivante il défend sa thèse de docteur en médecine et bientôt après, à l'âge de 31 ans il conquiert le titre d'agrégé de Chimie médicale à la Faculté de Médecine de Strasbourg. En 1863 il soutient en Sorbonne sa thèse de docteur ès sciences. Le célèbre chimiste Balard lui offre de succéder à Berthelot comme préparateur de son cours au Collège de France et en 1868 Sainte-Claire Deville le fait nommer directeur-adjoint du Laboratoire de l'École pratique des Hautes-Etudes à la Sorbonne.

A la mort de Balard, en 1876, il lui succède dans la chaire de Chimie minérale au Collège de France et 6 ans après Schutzenberger devient directeur de l'École Municipale de Physique et de Chimie de la Ville de Paris. Puis il succède à Wurtz à l'Académie de Médecine et en 1888 l'Institut lui ouvre ses portes.

Neuf ans après le 25 juin à l'âge de 67 ans Schutzenberger est brusquement arraché du milieu de tous ceux qui l'ont tant aimé.

En examinant sa vaste œuvre scientifique je voudrais mettre en tête de mon aperçu ses recherches magistrales sur des matières albuminoïdes. Nul n'ignore qu'il n'y a pas de matières plus difficiles à explorer et plus mystérieuses que les matières albuminoïdes.

Difficile à explorer — parce que leur composition est infiniment compliquée.

Mystérieuses — puisqu'elles sont la partie constituante la plus essentielle du corps des êtres vivants et qu'elles sont responsables de tous ces procès que nous appelons „procès vitaux“.

Le problème de ces matières est le problème de la vie, et Schutzenberger est le premier savant qui les ait explorées. Il a consacré 16 ans à ces recherches, il a trouvé la structure de ces matières, il a déterminé la nature de leur dédoublement et il a ainsi créé la base de la chimie des matières albuminoïdes.

Considérons ces recherches. Pour déterminer la constitution de ces matières si complexes il faut les décomposer en des produits plus simples qui gardent encore des traces de la structure de la molécule albuminoïde. C'est-à-dire il faut les décomposer sans les défigurer.

Mais voilà la difficulté: quel est le moyen, le réactif si délicat, que l'on puisse employer? A l'époque de Schutzenberger on savait que les alcalis soude et potasse décomposent les albuminoïdes, mais

l'action de ces corps est trop rude, ils détruisent et défigurent la molécule albuminoïde en des corps trop simples.

Il faut employer un réactif subtil, et Schutzenberger l'a trouvé, c'est l'hydroxyde de baryum. Il avait observé que toutes les matières albuminoïdes soumises à l'action d'une solution concentrée d'hydroxyde de baryum, en vase clos et à haute température se transforment intégralement en principes cristallisables qui permettent de pénétrer dans la structure de la molécule albuminoïde.

Après avoir isolé et identifié ces produits d'une façon très ingénieuse il arrive à cette conclusion célèbre et infiniment importante: il écrit: „Un point très important et capital touchant la constitution des matières protéïques se trouve ainsi établi d'une façon nette et précise.

„Toutes les substances albuminoïdes, les principes gélatinifiables et les productions épidermiques sont uniquement constitués par l'union des groupes d'amides (carbamide, oxamide) avec des groupes imidés de la forme  $C^n H^{2n-4} Az^2 O^2$ . Les groupes d'amides, en fixant autant de fois  $H^2O$  qu'ils renferment d'atomes d'azote, se dédoublent en ammoniaque et en acides oxygénés:  $CO^2$ , oxalique. Les groupes imidés, en fixant également un groupe de molécules d'eau égal au nombre de leurs atomes d'azote, se changent en glucoprotéïnes  $C^m N^{2m} Az^2 O^4$  ou plutôt  $C^n H^{2n} Az^4 O^8$  avec une valeur de  $m$  ou de  $n$  variable d'une espèce à l'autre“.

Mais les glucoprotéïnes ne sont pas encore la limite de la décomposition. Schutzenberger trouve en outre qu'elles se scindent en leucéïnes et en leucine, butalanine, alanine, glycocolle et en d'autres produits.

M. G. Urbain, Membre de l'Institut et Professeur à la Sorbonne, un de plus illustres élèves de Schutzenberger dit à propos de ces travaux du Maître: „Travail fondamental et gigantesque dont les conséquences sont inépuisables et dont la chimie organique et la biologie ont tiré un parti magnifique“.

Il y a encore un groupe de corps organiques, très important dont Schutzenberger a éclairci la constitution. Ce sont les matières cellulosiques. Schutzenberger a démontré l'existence de la fonction alcoolique pour ces matières en en préparant les éthers.

Considérons une autre série de ses travaux. Ce sont ceux qui portent sur différents problèmes de la chimie minérale. Schutzen-

berger a découvert et préparé pour la première fois un grand nombre de combinaisons curieuses et importantes, et il a élargi les lois qui dominent la formation des combinaisons chimiques.

Il y a une espèce de combinaisons que l'on peut considérer comme les plus importantes de la chimie. Ce sont les sels. Schutzenberger a élargi et approfondi nos idées sur la nature de ces combinaisons et leurs parties constituantes.

A l'époque de Schutzenberger on considérait les sels comme des combinaisons d'un métal et d'un radical acide. Schutzenberger ne se contente pas d'une pareille définition, elle est trop étroite pour lui. Ce qui est un fait établi pour tout le monde, reste un problème à résoudre pour Schutzenberger. Et il a raison. Il prépare beaucoup de nouvelles combinaisons curieuses, comme le sulfate d'acide hypochloreux, l'acétate d'iode et des sulfocyanures d'acétile, de silicium, de phosphore, d'arsenic et il démontre ainsi que, dans un sel, le métalloïde peut se comporter à la manière d'un métal et qu'il est possible de substituer aux métaux même des radicaux électro-négatifs

Ces travaux ont fourni le sujet de sa thèse de docteur ès sciences: „Essais sur la substitution des éléments et radicaux électro-négatifs aux métaux des sels“. Il avait alors 34 ans et nous trouvons déjà chez le jeune savant cette façon particulière de considérer les faits et les problèmes, ce regard audacieux et affranchi de la conception conventionnelle, ce regard qui voit des problèmes, et même leurs solutions, dans des choses établies. C'est le regard du génie.

Il prépare aussi une combinaison de deux métalloïdes. C'est le carbure de silicium, un corps curieux qui joue actuellement un si grand rôle dans l'industrie. Schutzenberger est le premier chimiste qui l'aît préparé.

Puis il applique le même ordre d'idées aux combinaisons organiques: Si les métalloïdes peuvent jouer le rôle des métaux, ceux-ci ne peuvent-ils pas jouer le rôle des métalloïdes, ne peuvent-ils pas former p. e. des combinaisons semblables à celles que forme le carbone? Et en effet, il réussit à préparer des dérivés de platine-carbonyle et des éthers des acides plato-chlorophosphoreux.

La richesse de la nature ne connaît pas de cadres artificiels et conventionnels. Mais l'homme, lorsqu'il commence à s'orienter dans cette richesse, se voit obligé de les créer. Ce ne sont que les maîtres de la pensée qui les détruisent après et nous ouvrent l'horizon lointain de l'exploration scientifique. Telle fut l'œuvre de Schutzenberger.



Je voudrais encore signaler la découverte de l'acide hyposulfureux par Schutzenberger, puis ses recherches sur les états allotropiques de divers métaux et sur les terres rares, qu'il étudia avec Boudouard à la fin de sa vie.

Mais nous ne sommes pas encore au bout de ses recherches expérimentales. A l'École de Chimie de Mulhouse il professait la teinture et les matières colorantes. Ces matières attirent son attention et provoquent un grand nombre de recherches qui aboutissent à une œuvre grâce à laquelle l'industrie tinctoriale de la France et du monde entier atteint un degré remarquable de prospérité.

Mais un savant d'une si grande érudition et d'un esprit si souple ne pouvait se borner à des recherches expérimentales. Il a encore écrit plusieurs traités volumineux où sont résumées les connaissances de son époque et exprimées ses idées personnelles sur différentes questions de la chimie. Son „Traité complet de Chimie générale“ en 7 volumes grand in-8° nous révèle un savant d'une érudition exceptionnelle et d'une originalité propre aux esprits riches, profonds et libres. Ses autres grands ouvrages sont le „Traité des Matières colorantes“ en deux volumes, le „Traité des Fermentations“, le „Traité de Chimie appliquée à la physiologie et à la pathologie animale“ et les „Leçons de Chimie générale“. Ajoutons ici ses 129 recherches spéciales et nous sommes devant une œuvre admirable.

A propos de ses idées personnelles, que nous trouvons exprimées dans ses grands ouvrages, je voudrais citer deux intuitions géniales.

A l'époque de Schutzenberger on était de l'avis que les propriétés de tout élément chimique sont déterminées par le poids atomique, de sorte que chaque élément possède un poids atomique particulier. Mais Schutzenberger arrive à une idée tout à fait nouvelle et hardie. En examinant la classification périodique des éléments, il dit dans ses „Leçons de Chimie générale“: „Une condensation de la matière primordiale, du ‚pantogène‘ comme l'appelle Hinrichs, peut conduire au même poids atomique, tout en s'effectuant sur des bases distinctes; de là naîtront des éléments différents. Cette possibilité sera d'autant plus grande et se révélera d'autant plus fréquemment que la condensation sera d'un degré plus élevé...“ C'est-à-dire que le poids atomique ne caractérise pas suffisamment les éléments et qu'il est possible qu'il y ait des éléments différents de même poids atomique.

Les progrès récents de la chimie ont confirmé la prévision du

Maître: nous connaissons maintenant des éléments différents qui ont pratiquement le même poids atomique, comme nous connaissons aussi des éléments appelés isotopes, dont les poids atomiques sont différents mais qui ont les mêmes propriétés chimiques. Le poids atomique ne détermine plus les propriétés de l'élément.

Mais Schutzenberger pousse encore plus loin dans cette voie. Il continue: „Rechercher quels sont les facteurs autres que le poids atomique capables de modifier les propriétés des éléments est le meilleur et le plus sûr moyen d'approcher de la méthode parfaite de coordination des éléments“. Et au commencement de ce siècle on a découvert ces „facteurs autres que le poids atomique capables de modifier les propriétés des éléments“: c'est le „nombre atomique“, c'est la charge positive de la masse centrale de l'atome.

La Rochefoucauld, parlant des qualités de l'esprit qui sont propres et particulières à un grand génie écrit: „Ses lumières n'ont point de bornes...; il discerne les objets éloignés, comme s'ils étaient présents; il comprend, il imagine les plus grandes choses; il voit et connaît les plus petites; ...rien n'échappe à sa pénétration, et elle lui fait souvent découvrir la vérité au travers des obscurités qui la cachent aux autres.“

Il y a quatre choses qui constituent la science: les faits, les lois, les prévisions provenant de l'intuition ou basées sur des lois connues et enfin l'apport bienfaisant à la culture de l'humanité. Nous avons vu que l'œuvre de Schutzenberger n'a négligé aucun de ces éléments et les a très enrichis.

Schutzenberger a été admiré et aimé par tous ceux que la vie a mis en contact avec lui.

On l'a admiré et aimé aussi pour son grand cœur. Il était bon, simple, modeste, généreux et animé d'un patriotisme éclairé.

Tel a été ce grand homme, audacieux dans ses recherches, profond et riche dans son esprit, grand aussi par ses qualités de cœur.

Telle a été son œuvre qui nous révèle les secrets de la nature et nous donne les moyens de les rendre bienfaisants à l'humanité. —

#### Bibliographie.

P. Schutzenberger, Exposé de ses titres et de ses travaux scientifiques. Paris 1884. P. Schutzenberger, Leçons de Chimie générale. Paris 1898. G. Urbain, Centenaire de P. Schutzenberger. Bull. Soc. Chim. (4) 43, 913 (1928). L. Pierron, Paul Schutzenberger. La Science Moderne. 1929, N° 6.

LU bibliotēka



220040862

134420

40,

PLU  
144k

Nr. 4. **A. Kešāns** (Keschau). Fosforskābes atdalīšana kvantitatīvā analizē bismūta fosfāta veidā . . . . . 65  
 Die Abscheidung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in der quantitativen Analyse . . . . . 121

Nr. 5. **E. Zariņš** (Sarin) un **O. Auziņa**. Latvijas kviešu ķīmiskais sastāvs . . . . . 127  
 Ueber die Zusammensetzung des in Lettland angebauten Weizens . . . . . 138

Nr. 6. **A. Janek**. Paul Schutzenberger, l'Homme et l'Œuvre . . . . . 139