

PRAKTISKIE DARBI KVANTITATIVĀ ĶĪMISKĀ ANALIZĒ

SASTĀDĪJIS
† P. NUKA
ĶĪMIJAS FAKULTĀTES ASISTENTS

TREŠO IZDEVUMU
PĀRSTRĀDĀJIS UN PAPILDINĀJIS
Dr. chem. J. KRUSTIŅSONS
ĶĪMIJAS FAK. PRIVATDOCENTS

RĪGA, 1940
LATVIJAS UNIVERSITĀTE

PRAKTISKIE DARBI KVANTITATIVĀ ĶĪMISKĀ ANALIZĒ

SASTĀDĪJIS

† P. NUKA

ĶĪMIJAS FAKULTATES ASISTENTS

TREŠO IZDEVUMU

PĀRSTRĀDĀJIS UN PAPILDINĀJIS

Dr. chem. J. KRUSTIŅSONS

ĶĪMIJAS FAK. PRIVATDOCENTS

RĪGĀ, 1940

L A T V I J A S U N I V E R S I T A T E

KLIMATISKAJĀ
KVALITĀTĪVĀ
PĀRBAUDĪTĀJĀ

KLĪŠEJAS IZGATAVOTAS
A. KALNIŅA — „GUTENBERG“ CINKOGRAFIJĀ

IESPIESTS GRĀMATSPIESTUVES A/S „ROTA“
RĪGĀ, BLAUMAŅA IELĀ 38/40. 23426

Priekšvārds III izdevumam.

Kad šis grāmatiņas II izdevuma krājums tuvojās beigām, tās autors Pauls Nuka beidza šīs zemes gaitas (1938. g. 12. jūnijā).

Uzņemdamies III izdevuma sagatavošanu, kā neļaiķa tuvākais darba biedrs, ceru izdarīt pakalpojumu to fakultatu studentiem, kam kvantitatīvās analīzes pamati nepieciešami viņu studiju gaitās.

Visumā grāmatiņas saturs palicis tas pats, klāt nākuši tilpumanalīzes aplēses piemēri, dažu darbu apraksti pārstrādāti un ionu nolīdzinājumi modernizēti.

Ķīmijas fakultātes analītisko laboratoriju vadītājam ārk. profesoram Dr. chem. M. Straumanim liels paldies par manuskripta caurlasīšanu un vērtīgajiem aizrādījumiem.

J. Krustiņsons.

Rīgā, 1939. g. februārī.

Satura rādītājs:

	Lpp.		Lpp.
Priekšvārds	3	Normalās vielas	50
Satura rādītājs	5	Acidimetrija un alkali-	
Atomsvaru tabula	6	metrija	51
Ievads	7	Normalie šķīdumi:	
Svēršana	8	n/10 soda	54
I Svāra analīze	12	n/10 sālsskābe	57
Operācijas un trauki	12	n/10 nātrijs oksalāts	64
Analīžu aplēšana	21	n/10 kālija bichromāts	75
Noteikšanu piemēri	22	n/10 nātrijs hlorīds	78
Ūdens noteikšana	23	Sālsskābes noteikšana	55
Sērskābes "	24	Sodas "	57
Kālijs "	25	Amonjaka "	59
Magnezijs "	27	Etiķskābes "	61
Fosforskābes "	28	Oksidimetrija	62
Chlorionu "	29	Mangānometrija	62
Dzelzs "	30	Skābeņskābes noteikšana	66
Alumīnijs "	31	Dzelzs noteikšana	67
Cinka "	32	Slāpekļskābes noteikšana	70
Kālijs "	33	Jodometrija	72
Atdalīšanas "	33	Chromskābes noteikš.	76
II Tilpumanalīze	36	Važa noteikšana	76
Šķīdumu gatavošana	42	Sedimetrija	77
Gramekvivalents oksidē-		Chlora noteikšana pēc	
šanas un reducēšanas		Mora	77
reakcijās	47	Chlora noteikšana pēc	
		Folharda	79

Atomsvaru tabula.

Ag — sudrabs — 107,88	Mg — magnezijs — 24,32
Al — aluminijs — 27,0	Mn — mangāns — 54,93
As — arsens — 74,96	Mo — molibdēns — 96,0
Au — zelts — 197,2	N — slāpekļis — 14,01
B — bors — 10,82	J — jods — 126,92
Ba — barijs — 137,4	K — kalijijs — 39,10
Bi — bismuts — 209,0	Na — natrijs — 23,00
Br — broms — 79,92	Ni — niķelis — 58,68
C — ogleklis — 12,00	O — skābeklis — 16,00
Ca — kalcijs — 40,08	P — fosfors — 31,02
Cd — kadmijs — 112,4	Pb — svins — 207,2
Cl — chlors — 35,46	Pt — platina — 195,2
Co — kobalts — 58,94	S — sērs — 32,06
Cr — chroms — 52,0	Sb — antimons — 121,8
Cu — varš — 63,57	Si — silicijs — 28,06
Fe — dzelzs — 55,84	Sn — alva — 118,7
F — fluors — 19,00	Sr — stroncijs — 87,6
H — ūdeņradis — 1,008	Ti — titans — 47,90
Hg — dzīvsudrabs — 200,6	Zn — cinks — 65,38

Ievads.

Ķīmiskās kvantitatīvās analīzes uzdevums ir noteikt analizējamās vielas atsevišķo sastāvdaļu daudzumus pēc tam, kad kvalitatīvās analīzes gaitā ir atrasts, kādas sastāvdaļas ir analizējamā vielā, un kuŗas mazākos, kuŗas lielākos daudzumos. Atkarībā no vielas kvalitatīvā sastāva kvantitatīvā analīze izdarāma pēc kādas no kvantitatīvās analīzes metodēm, starp kuŗām galvenās ir svāra analīze un tilpumanalīze.

Svāra analīze jeb gravimetrija no-teic kādu analizējamās vielas sastāvdaļu, to ar node-rīgu reaģentu pārvēršot savienojumā, kuŗa sastāvs ir noteikti zināms, šo savienojumu nosverot un pēc atrastā svāra aplesot sastāvdaļas daudzumu. Pie-mēram, lai noteiktu sudraba saturu sudraba un vāra kausējumā, vajadzētu zināmu kausējuma daudzumu izšķīdināt slāpekļskābē, nogulsnēt sudrabu ar sāls-skābi un iegūto sudraba chlorīdu nosvērt. Zinot sudraba un chlora atomsvārus, ir iespējams aplēst sudraba daudzumu iegūtās nogulsnēs un pēc tam sudraba saturu kausējumā.

Noteicot kādu vielas sastāvdaļu tilpumana-līzes jeb titrēšanas ceļā, tai liek reaģēt ar noderīga reaģenta noteiktas koncentrācijas šķīdumu, novērojot pēdējā tilpumu, kas vajadzīgs, lai reakcijā piedalītos visa noteicamā sastāvdaļa. Su-draba daudzumu šķīdumā var noteikt, pilinot tam klāt atšķaidītu sālskābi, kamēr vāirs nerodas no-gulsnes. Zinot, cik sudraba nogulsnē katrs sālskā-be kubikcentimetrs un cik sālskābes pavisam pie-liets, var aplēst sudraba daudzumu.

Tilpumanalize atšķiras no svara analīzes ar savu vienkāršību, jo tanī, neskaitot analizējamās vielas iesvēršanu un šķīdināšanu, bieži vien izdarāma tikai viena operācija — klātlejamā reaģenta tilpuma noteikšana, kurpretim svara analīzē vēl izdarāmas dažādas blakusdarbības, kā: nogulsnešana, filtrēšana, skalošana, karsēšana u. t. t. Tamdēļ arī tilpumanalīzes metodes it sevišķi lieto laboratorijās, kurās jāizdara daudz vienādu analīžu un rezultāti jāatrod pēc iespējas ātrā laikā. Vairāku vielu maisījuma pilnīga analīze šimbrīžam ir veicama tikai svara analīzes ceļā; tomēr tilpumanalīze var šo darbu ievērojamā mērā saīsināt, ātri noteicot dažas sastāvdaļas.

Svēršana.

Svēršanai starp visām kvantitatīvās analīzes operācijām piekrīt izcila nozīme, jo no svēršanas noteiktības atkarājas analīžu rezultātu pareizība kā svara analīzē, tā arī tilpumanalīzē. Svēršanas noteiktību savukārt noteic svaru un atsvāru pareizība un svērēja svērt prašana. Parastie analītiskie svāri tiek gatavoti nelielām uzkrāvām — līdz 200 grāmiem, bet ņoties to jūtība ir liela: tie spēj norādīt jau dažus decimiligramus — 2, pat 1. Arī atsvāru pareizība tiek piemērota svāru jūtībai, tā ka parastos analītiskos darbos to pārbaude nav vajadzīga. Ir tikai jā rūpējas, lai, nekārtīgi ar svāriem un atsvāriem rīkojoties, nebojātu tos un nemazinātu to jūtību un pareizību. Tādēļ uz analītiskiem svāriem sverot jāievēro sekojošie aizrādījumi:

1. Pirms katras svēršanas jāpārlicinās, vai svāri ir kārtībā, noteicot svaru nulles punktu.

Nolaiž svaru durvīņas, un ar kreiso roku lēni atgriež aretieri (apturi); ja svaru rādītājs kustas tikai gar 1—2 iedaļām uz skālas, kas piestiprināta svaru kolonnas apakšā, tad uzmanīgi, svarus netricinot, atver sānu durvīņas vai mazliet paceļ priekšējās un ar labo roku pavēdina gaisu zem labā svaru kausa, lai svāri svārstītos vairāk un rādītājs staigātu gar 5—10 iedaļām. Pēc 2—3 svārstībām, kad svāri jau kustas vienmērīgi, novēro uz skālas triju, vienu otrai sekojošu svārstību galējos punktus, skaitot iedaļas no skālas vidējās (nulle) iedaļas. Ja divu sekojošu svārstību galējie punkti pa kreisi no vidējās iedaļas bija 3 un 2, bet pa labi — 4, tad svaru nulles punkts, t. i. tā skālas vieta, ap kuru svārstās rādītājs, atradīsies vidū starp vidējo kreiso svārstību un labo svārstību, lielākās svārstības (šai gadījumā — labās) pusē no vidus iedaļas. Atņemot no lielākās svārstības (4) vidējo mazāko ($\frac{3+2}{2}=2,5$) un izdalot atlikumu ar divi ($\frac{4-2,5}{2}=0,8$), atradīsim, ka svaru nulles punkts atrodas 0,8 iedaļas pa labi no vidējās iedaļas. Ja svaru nulles punkts atrodas vairāk par 2 iedaļām sāpus no skālas vidējās (nulle) iedaļas, tad svāri ir jāregulē. Vēlāk, priekšmetu sverot, jātnieks tikmēr jābīda pa jātnieksviru vai svārstekli, kamēr no jauna noteiktais svārstību centrs sakrīt ar iepriekš noteikto svaru nulles punktu.

2. Svāri apturami vienmēr lēnā gaitā, lēni piegriežot atslēgu, nevis acumirkli, ar rāvienu, lai svāri netiktu stipri satricināti, jo no satricinājumiem atbalstu prizmas top neasas un svaru jūtība mazinās. Ja svaru svārstības ir lielas, tad pirms aptu-

rēšanas ieteicams tās samazināt, vajadzīgā brīdī ar roku vēdinot gaisu zem viena svaru kausa.

3. Sveramos priekšmetus vai atsvarus uzlikt un ņemt, likt klāt vai ņemt nost vielu no sveramā trauka, bīdīt jātnieku drīkst tikai iepriekš svarus aretējot.

4. Sveramo priekšmetu parasti liek uz kreisā kausa, atsvarus — uz labā. Sveramo vielu nedrīkst likt tieši uz svaru kausa, bet tā sverama noderīgā traukā: tigeli, sveramā glāzītē, stobriņā vai uz pulksteņstikla.

5. Gramu, decigramu un centigramu atsvarus liek uz svaru kausa, miligramus un decimiligramus uzliek, novietojot uz svārstekļa vai jātnieksviras, t. s. jātnieku — 10 mg smagu drāts gabaliņu. Lai svēršana veiktos ātrāki, ieteicams atsvarus likt zināmā kārtībā. Ja, piemēram, kādu priekšmetu sverot atrod, ka pirmais atsvars — 50 g — ir par smagu, tad jāliek ir nākošais mazākais — 20 g (nevis 45, 40 vai 10,5); ja 20 g ir par daudz, jāliek atkal nākošais mazākais — 10 g (nevis 15 vai 5); ja 10 g ir par maz, jāpieliek nākošais mazākais — 5 g (nevis 2 vai 1); ja 5 g ir par daudz, ņem nost 5 g un uzliek nākošo mazāko — 2 g u. t. t. Tā, atsvarus pēc zināmas kārtības liekot, iespējams nosvērt ātrāki, nekā liekot atsvarus uz labu laimi.

6. Svēršanas sākumā, kad starpība starp svaru un priekšmeta svaru ir liela, ieteicams, svaru taupīšanas labā, aretieri neatgriezt līdz galam, bet tikai tikdaudz, cik vajadzīgs, lai būtu iespējams novērot, uz kuŗu pusi novēršas rādītājs. Pilnīgi līdz galam aretieri var atgriezt, kad jau lieto jātnieku, miligramu noteikšanai.

7. Strādājot ar jātnieku, jānolaiž svaru durvtnas, lai gaisa kustības no gaŗāmejošiem, durvju

virināšanas u. t. t. netraucētu svārstekļa vienmērīgu svārstīšanos.

8. Svāri un atsvari vienmēr turami tīri. Svaros izbārstītās vielas tūlīt izslaukamas. Lai atsvari nemainītu svaru, tie ņemami tikai ar pinceti, nevis ar pirkstiem.

9. Nosvērtā priekšmeta svārs vispirms pierakstāms pēc tukšām vietām atsvaru kastītē un pēc tam pārbaudāms, atsvarus no svaru kausa noņemot. Pēc svēršanas jātnieks jānoceļ no jātnieksvīras.

10. Svērt var tikai tādus priekšmetus, kuņiem ir istabas temperatūra. Karsēti priekšmeti vispirms jāatdzesina dažas minūtes gaisā, pēc tam tie noliekami eksikatorā — vismaz 30 minūtes. Siltus priekšmetus sverot, nav iespējams dabūt pareizus rezultātus, jo virs siltā priekšmeta rodas sasilušā gaisa strāva, kamdēļ svārstekļa kreisā puse sasilstot top gaŗāka, svaru kastē sākas gaisa riņņošana un svārsteklis liecas uz leju.

I. Svāra analīze.

Svāra analīzē analizējamās vielas sastāvdaļas tiek svērtas noderīgu savienojumu veidā. Šos savienojumus visbiežāki iegūst ar nogulsnešanu, retāki — ar iztvaicēšanu. Lai analīzes rezultāti būtu pareizi, vajadzīgs, lai visa noteicamā sastāvdaļa tiktu svērtā un lai svešamais savienojums būtu tīrs, bez citu vielu piemaisījumiem. Tamdēļ arī svāra analīzē, bez analizējamās vielas iesvēršanas un šķīdināšanas, izdarāmas vēl citas operācijas, kurām vajadzīgi piemērota veida, no noderīga materiāla pagatavoti trauki.

Operācijas un trauki.

Šķīdināšana. Analizējamā viela šķīdināma pēc iespējas tai pašā traukā, kurā izdarāma nākošā operācija. Ja vielai šķīstot atdalās gāzes (CO_2 , H_2 , NO), tad trauks apsedzams — kolbas ar piltuvīti, kuŗu ieliek kolbas kaklā, vārglāzes — ar pulksteņstiklu, bļodiņas — ar piltuvi, kuŗas caurmērs ir mazliet mazāks par bļodiņas — caurmēru, — lai gāzes burbulīši neaizrautu līdz arī šķīduma pilienus. Kad viela izšķīdusi, šķīduma pilieni, kas atrodas uz pulksteņstikla vai piltuves, jāpieskalo pie šķīduma. — Jāievēro, ka cietas vielas šķīst jo ātrāki, jo smalkāki tās saberztas, kas izdarāms porcelāna vai agata berzenēs un tērauda piestiņā, ja viela ir ļoti cieta.

Šķīdumu iztvaicēšana izdarāma porcelāna bļodiņās, kuŗas sildāmas uz ūdens vai smilšu vannas jeb virs Ostvalda krāsns liesmas, atkarībā no temperatūras, kuŗā šķīdums vārās. Iztvaicējamais

šķidrums nedrīkst tomēr vārīties, lai tvaiku burbuļi neaizrautu līdzī šķidruma pilienus.

Nogulsnēšana izdarāma vārglāzēs, smailkolbās vai bļodiņās. Nogulsnēšana ar alkaliju hidroksīdiem vai karbonātiem izdarāma tikai porcelāna bļodiņās. Reāģentu lej nogulsnējamā šķīdumā gar stikla irbuli, ar kuŗu pēc tam šķidrumu apmaisā. Irbuļa galiem jābūt apkausētiem. Ir ieteicams vienmēr pārliecināties par nogulsnēšanas pilnīgumu, ļaujot nogulsnēm nosēsties un tad dzidram šķidrumam pielejot vēl reāģentu, lai redzētu, vai vēl nerodas nogulsnes. — Lai iegūtu pareizus rezultātus, nogulsnēšanai jāizvēlas tāds reāģents, kas, nereaģēdams ar citām šķīduma sastāvdaļām, nogulsnētu pēc iespējas visu noteicamo sastāvdaļu. Lai pamazinātu nogulšņu šķīstamību, nogulsnējošo reāģentu parasti pielej pārākumā un dažreiz liek vēl klāt citas nogulšņu šķīstamību mazinošas vielas. Nogulšņu šķīstamība pa lielākai daļai palielinās līdz ar temperatūras celšanos, tomēr nogulsnēšanu bieži vien izdara karstumā, jo karstumā radušās nogulsnes ir blīvākas, rupjākas, kādēļ tās daudz ātrāk var izskalot un nofiltrēt. Daudz gadījumos ir svarīgi, kā liet klāt nogulsnējošo reāģentu — pamazām vai daudz vienā laidā: ja lejam klāt reāģentu pamazām, šķīdumu apmaisot, tad radušās nogulšņu daļiņas ātri aug, top rupjākas; ja pielejām uz reizi daudz reāģenta, iegūstām daudz sīku daļiņu, kuŗas savas lielākas virsmas dēļ adsorbē daudz vairāk citu šķīdumā esošo vielu. Tamdēļ lēni nogulsnējot iegūsim tīrākas un rupjākas nogulsnes.

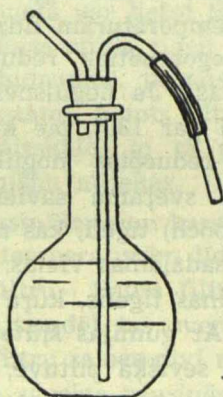
Filtrēšana un skalošana. Nogulsnes visbiežāki filtrē caur papīra filtru vai caur t. s. Guča tīģeli. — Kvantitatīvā analizē lietojamais filtrpapīrs ir t. s. bezpelnu papīrs, kas ir mazgāts ar chlorūdeņraža un

fluorūdeņraža skābēm. Parastākais filtra caurmērs ir 9 cm. Filtra caurmērs ir jāizvēlas tāds, lai filtrs būtu pildīts ar nogulsnēm tikai līdz pusei, jo citādi nogulšņu skalošana uz filtra nav kārtīgi izdarāma. Divkārti salocītais filtrs rūpīgi jāpielāgo ar sērskābes un nātrija chromāta maisījuma labi izmazgātai un ar ūdeni izskalojai piltuvei, tā ka lai filtrs cieši piegultos piltuves sienām un nesamestos krokās. Starp filtru un piltuves augšmalām jāpaliek apm. 1 cm platai malai. Pirms filtrēšanas filtrs jāapslapina ar ūdeni un rūpīgi jāpiespiež pie piltuves sienām, lai gaiss nevarētu tikt garām starp piltuvi un filtru un piltuves caurule būtu pilna ar ūdeni. Filtrēšanas ātrumu var palielināt, pagarinot cauruli ar apm. 3 mm resnu stikla cauruli, ko pievieno piltuves galā ar gumijas šļūteni. Lai filtrēšanu pārtraucot šķidrums neiztecētu no piltuves, gumijas šļūtenei uzliek aizspiedi. Filtrēšanas laikā piltuves caurules apakšgals ir jātur pie trauka sienas, kurā tiek uztverts filtrāts, lai filtrāta pilieni krītot nevarētu izlēkt no trauka.

Pirms filtrēšanas nogulsnes ir pienācīgi jāizskalo. Vispirms skalo ar noliešanu (dekantāciju) — nogulsnēm ļauj pilnīgi nogulties dibenā, pēc tam uzmanīgi nolej (dekantē) dzidro šķidrumu gar stikla irbuli filtrā, pielej pie nogulsnēm ap 25—50 ccm skalojamā šķidruma, cieši maisa kādu minūti, ļauj atkal nogulsnēm nosēsties, atkal nolej šķidrumu u. t. t. Šo operāciju atkārtoti 4—5 reizes. It sevišķi rūpīgi ar noliešanu ir skalojamas gļotainas un receklainas nogulsnes, jo tādas uz filtra ir grūti izmazgājamas.

Lai ieskalotu nogulsnes filtrā, ņem kreisajā rokā vārglāzi vai bļodiņu līdz ar stikla irbuli, labajā — mazu (250 cm) strūkleni (šļirckolbu) ar grozāmu snīpi, kas pievienots stikla caurules galam ar gumi-

jas šļūtenes gabaliņu, un, vārglāzi uz filtra pusi slīpi turot, ar skalojamā šķidruma strūklu ieskalo nogulsnes gar irbuli filtrā. Filtrā vajaga liet tikai tik daudz šķidruma, lai tā līmenis stāvētu par vismaz $\frac{1}{2}$ cm. zemāk nekā filtra mala. Nogulšņu daļiņas, kuņas stipri pieķērušās trauka sienām, var noberzēt ar gumijas šļūtenes gabaliņu, kas uzmaukts irbuļa galā, vai ar bezpelnu filtra gabaliņu, kas vēlāk sadedzināms kopā ar filtru.



Nogulšņu pilnīga izmazgāšana notiek uz filtra. Nogusnēm uzlej skalojamo šķidrumu, ļauj tam pilnīgi notecēt, un tad uzlej atkal jaunu daudzumu. Šādi nogulsnes var izmazgāt ar mazāku šķidruma daudzumu, nekā nogulsnes pastāvīgi turot aplātas ar šķidrumu, kas gan dažos gadījumos, kad gaiss var ietekmēt nogulsnes, ir vajadzīgs. Ja gļotainās nogulsnēs ir radušās plaisas, caur kuņām skalojamais šķidrums varētu notecēt, tad tās sajauc ar smaili izvilktu stikla irbulīti vai ar skalojamā šķidruma strūklu, ko pūš no šļirckolbas. Kad nogulsnes 4—5 reizes ir aplietas ar skalojamo šķidrumu, ar šļirckolbas palīdzību noskalo nogulšņu daļiņas filtra dibenā

un izmazgā filtru pašu reizes 5, pilinot skalojamo šķidrums visapkārt uz filtra malas, visvairāk, protams, tai pusē, kur filtrs salocīts trīskārtīgi. Pēc tam daļu skalojamā šķidruma, kas notek no filtra, uztver mēģināmā stobriņā un pārliecinās ar attiecīgu reakciju, ka filtrats vairs nesatur vielu, kuŗa bija izmazgājama. Tā kā absolūti nešķīstošu vielu nav, tad nekādā ziņā nevajaga turpināt skalošanu nevajadzīgi ilgi.

Caur papīra filtru ir izdevīgi filtrēt nogulsnes, kuŗas jāžāvē pie temperaturām līdz 130° , vai kuŗas papīra filtram sadegot netiek reducētas vai viegli atkal ir oksidējamas. Ja nogulsnes ir jāžāvē pie temperaturām pāri par 130° , pie kuŗām papīrs sāk sadalīties, vai ja reducētas nogulsnes vairs nav iespējams pārvērst sveŗamā savienojumā, tad jāstrādā ar Guča (Gooch) tīģeli, kas nesatur reducējošas vai karstumā sadalāmas vielas. Guča tīģelis ir porcelāna vai platīnas tīģelis, kuŗa dibenā ir daudz sīku caurumiņu. Ar gumijas šļūtenes vai aizbāzņa palīdzību to ieliek sevišķā piltuvē, kas nostiprināta nosūcamā pudelē, savienotā ar strūklsūkni. Caur tīģeli filtrē, ar strūklsūkni gaisu nosūcot, ūdenī sakulstītas, smalki sagrieztas (1—5 mm gaŗas) asbesta šķiedras, lai tās apklātu tīģeļa dibenu ar apm. 1 mm biezu kārtu. Tā kā asbestā var būt daži skābēs šķīstoši piemaisījumi, tad tas pirms lietošanas jāizvāra ar sālskābi, jāizskalo ar ūdeni un jāuzglabā pudelē ar pieslīpētu stikla aizbāzni. Virs asbesta kārtas liek plānu porcelāna filtrplātņi un arī to apklāj ar asbesta kārtu. Pēc tam tīģeli skalo ar karstu ūdeni, lai aizskalotu vissīkākās asbesta daļiņas, kas nespēj noturēties filtrā, un žāvē tīģeli līdz pastāvīgam svāram (1—1½ stundas) tādā temperaturā, kādā karsējamas filtrējamās nogulsnes, vai nu

tieši sausināmā skapī vai uz degļa, ieliekot Guča tīgeli otrā lielākā porcelāna vai niķeļa tīgelī. Šim tīgelim pielāgo asbesta papes ripu, lai tā cieši gulētu tīgeļa augšējā daļā; ripā izgriež apaļu caurumu Guča tīgeļa ielikšanai, pie kam starp abu tīgeļu dibeniem jābūt apm. 5 mm augstai starpai. Caur sagatavotu un izžāvētu Guča tīgeli filtrē nogulsnes. Nav ieteicams iedarbināt strūklsūkni ļoti stipri, jo tad asbesta kārtā un nogulsnes cieši sablīvējas, filtrēšana norit ļoti lēni un nogulsnes grūti izmazgājamas.

Guča tīgeļa vietā var lietot tā sauc. filtrtīgeli — porcelāna vai Jēnas stikla tīgeli ar porainu dibenu, kas laiž cauri šķidrumus, ja gaisu zem tā nosūc ar strūklsūkni. Protams, lietots filtrtīgelis pirms lietošanas kārtīgi jāizskalo, jo tā porās var vēl būt iepriekšējo nogulšņu atliekas.

Nogulšņu sausināšana un karsēšana. Ja nogulsnes sausināmas pie temperaturām līdz 130° , tad tās var svērt kopā ar filtru. Sausa filtrpapīrs kāri uzsūc gaisa miklumu, tamdēļ tas sverams aiztaisītā sveramā glāzītē. Filtru saloca divi reizes, ieliek to sveramā glāzītē un sausina sausināmā skapī vajadzīgā temperaturā 1—2 stundas. Pēc tam izņem glāzīti no skapja, uzliek vāciņu, ieliek eksikatorā uz tīras stikla plātnes un pēc 30 min. nosver glāzīti kopā ar filtru. Kontroles dēļ filtru sausina vēl 1 st. un pēc atdzišanas atkal nosver, lai pārlicinātos, ka svars nav mainījies vairāk par dažiem decimiligramiem. Kad filtra un sveramās glāzītes kopējais svars noteikts, filtru ieliek piltuvē, uzmanīgi filtrē caur to nogulsnes, rūpīgi izmazgā filtru, ļauj šķidrumam notecēt, ieliek filtru ar nogulsnēm sveramā glāzītē, sausina un sver kā jau aprakstīts.

Eksikatora apakšējā daļā jāielej apm. 1 cm augsta koncentrētas sērskābes kārtā jeb jāielej 2—3 cm

bieza sausināta kalcija chlorīda kārtā. Eksikatora pieslīpētā mala jāiesmērē ar plānu vazelīna kārtu.

Daudz ātrāk var noteikt tādu nogulšņu svaru, kuŗas var karsēt pie augstākām temperatūrām. Pēc nofiltrēšanas piltuvi kopā ar filtru un nogulsnēm ieliek sausināmā skapī un izžāvē apm. 100° temperatūrā. Tad izklāj uz galdu vienu ceturtdaļu melna vai balta (pretēji nogulšņu krāsai) spodrpapīra lapas, uzliek uz tās tīru pulksteņstiklu, uzmanīgi izņem filtru ar nogulsnēm iz piltuves un ar tīra naža un mazas īssaru otītes palīdzību savāc pēc iespējas visas nogulsnes uz pulksteņstikla, saslauka visas uz papīra nobirušās nogulšņu daļiņas pie pulksteņstikla un apsedz to ar lielāku tīru piltuvi. Filtrpapīru saloca un ieliek tīgelī, kas jau iepriekš 15 minūtes karsēts, eksikatorā 30 minūtes atdzesēts un pēc tam nosvērts. Tīgeli uzliek slīpi uz māla trijstūra, kas guļ uz statīvam pieskrūvēta dzelzs gredzena, un ar degļa liesmu aizdedzina filtru; kad tas vairs nedeg, tīgeli pamazām karsē uz degļa liesmas, kamēr filtrs pilnīgi sadeg, atstādams tikai pelnus, un sodrēji no tīgeļa sienām aizdzīti. Pēc tam tīgeli atdzīsina, uzliek to uz spodrpapīra blakus pulksteņstiklam un ar nazi un otīti ieslauka tīgelī visas nogulsnes no pulksteņstikla un arī no spodrpapīra. Tad tīgeli ar nogulsnēm uzliek apm. 15 cm virs liesmas gala un p a m a z ā m laiž to zemāk, kamēr tīgelis iekļūst liesmas augšējā, oksidējošā daļā. Tas sevišķi jāievēro tādas nogulsnes karsējot, kuŗas karstumā sadaloties atdala gāzes (H_2O , CO_2 , NH_3), jo citādi gāzu straume, kas rodas nogulsnēm strauji sadaloties, pa daļai var izsviest nogulsnes no tīgeļa. Lai saniegtu tīgelī augstāku temperatūru, tīgelim uzliek vāciņu, tikai jāraugās, lai tīgelis vienmēr atrastos degļa oksidējošā liesmā. Pēc karsēšanas, kas ilgst pusstundu, stundu un vēl

ilgāki, liesmu nodzēš, atstāj tīgeli minūtes 2—3 uz trijstūra gaisā, tad noliek to uz porcelāna trijstūra eksikatorā un pēc 45 min. sver. Lai pārlicinātos, ka nogulsnes pilnīgi izkarsētas, tās karsē vēl minūtes 20 un pārbauda svaru. Karsēšana katrā ziņā jāturpina, kamēr nogulšņu svars vairs nemainās.

Ieteicams sveramos priekšmetus pēc karsēšanas turēt eksikatorā vienmēr to pašu laiku, jo ilgāki stāvēt nepilnīgi noslēgtā eksikatorā priekšmeti tomēr lēni top smagāki. Ja sveramā viela nav higroskopiska, piem. BaSO_4 , tad to var svērt arī pēc atdzesināšanas brīvā gaisā, tīģeļa svaru arī nosakot līdzīgā kārtā.

Karsēšana līdz augstākām temperatūrām (100—500⁰) ērti izdarāma t. s. aluminiya klucī — cilindriskā aluminiya tīģelī biezām sienām, kuŗā ieliek karsējamo tīģeli, apsedz kluci ar pulksteņstiklu un karsē ar bunzendegļa liesmu. Kluča sienā ir vertikals caurums termometram; caur vaŗa cauruli, kas ieskrūvēta kluča sānos, ievada klucī sausa gaisa vai kādas citas gāzes strāvu, lai aizvāktu no kluča ūdens tvaikus.

Temperaturas ap 500—600⁰ sasniedzamas porcelāna tīģelī ar bunzendegli; augstākas — līdz 800 — ar tekludegli; vēl augstākas — ap 900⁰ uz plēšām vai elektriskā krāsnī.

Trauku materials. Kvantitatīvā analizē izdarāmām operacijām lieto visbiežāki stikla vai porcelāna, retāki — platīnas vai kvarca traukus. Lai gan šie materiali ļoti izturīgi pret ķīmisko reaģentu iedarbību, (kādēļ kvalitatīvā analizē šo vielu šķīstamību nem vērā tikai sevišķos gadījumos), kvantitatīvā analizē to šķīstamība bieži mēdz būt iemesls nepareiziem rezultātiem.

Parastais stikls, kas sastāv galvenā kārtā no nātrija un kalcija silikātiem, vismazāk spēj pretoties karsta ūdens un skābju iedarbībai, atdodams tiem nātriju un kalciju; vēl stiprāk darbojas uz stikla alkaliju sārmī, it sevišķi karstumā, izšķīdinot no stikla kramskābi. Lai padarītu jaunus stikla traukus izturīgākus, ieteicams tanīs pirms lietošanas vārīt kādu stundu tīru ūdeni: stikla viegli šķīstošās daļas tiek izskalotas un pārpalikušās jau labāki pretojas šķīdināšanai.

Daudz izturīgāks pret ķīmiskiem reaģentiem t. s. Jēnas stikls, kas no bazēm satur bariju un alumīniju, no skābēm — kramskābi, borskābi un arsenskābi. Operācijas ar vāji sārmainiem šķīdumiem ieteicams izdarīt tikai Jēnas stikla traukos, kas tik ātri neplīst arī no straujām temperatūras maiņām.

Ļoti izturīgs pret sārmu šķīdumiem ir porcelāns, kas sastāv no alumīnija silikāta, pārklāta ar kalija, magnēzijas, kalcija un alumīnija silikātos saturošu glazūru.

Pret karstu ūdeni un skābiem šķīdumiem ļoti izturīgi ir kvarca trauki, kas neplīst arī no ļoti straujām temperatūras maiņām; sārmu šķīdumi jau istabas temperatūrā šķīdina silīcija dioksīdu, no kā sastāv kvarcs, un karstumā ar to reaģē arī citi baziski oksīdi, kā arī fosforskābe un borskābe.

Platinas trauki aukstumā ir izturīgi pret visiem reaģentiem, izņemot brīvus halogēnus un tādus maisījumus, kas tos var atdalīt (chlorīdi vai bromīdi kopā ar oksidējošām vielām, karaļūdens). Karstumā uz platinu iedarbojas arī izkūsuši alkaliju hidroksīdi, nitrāti, sulfīdi, tiosulfāti, cianīdi; daudzi elementi sakūst ar platinu, piem., visi metāli, un tā kā metālu sakausējumi kūst zemākā temperatūrā, tad

tie izkūst, atstājot platīnas traukā caurumu; arī silīcijs, bors, fosfors, sērs un ogleklis karstumā reaģē ar platīnu, padarīdams to trauslu, kamdēļ arī platīnas traukos nedrīkst karsēt šos elementus saturošas vielas, ja ir iespējama minēto elementu parādīšanās brīvā veidā.

Karsējamie platīnas trauki turami liesmas oksidējošā, brīvu oglekli nesaturošā daļā; nekādā ziņā liesmas iekšējais, tumšais kons nedrīkst pieskarties platīnai. Platīnas traukus, kuņi ir pārklājušies ar citas vielas kārtu un nav iztīrāmi ar skābēm, tīra sakausējot ar sodu — skābu vielu šķīdināšanai, vai kalija bisulfātu — bazisku vielu šķīdināšanai.

Gumijas priekšmeti (šļūtenes, aizbāžņi) satur sēru, ko sārmaini šķīdumi un ūdens tvaiki spēj pa daļai izvilkt. Chlors un broms saēd gumiju.

Analīžu aplēšana.

Analīžu aplēšanai ir jāzina: kāds savienojums ir svērts, cik gramu ir atrasts un kādas sastāvdaļas daudzums jānoteic. Ja, piemēram, esam nogulsņējuši kādu magnezija sāli ar nātrija fosfātu un amonija chlorīdu, un nosvēruši 0,5000 g magnezija pirofosfāta $Mg_2P_2O_7$, tad magnezija oksīda MgO daudzumu analīzei ņemtā magnezija sāli varam aplēst sekojoši: formulas rāda, ka vienas $Mg_2P_2O_7$ molekulas (ar 2 Mg atomiem) iegūšanai vajadzīgas 2 molekulas MgO ; vienas $Mg_2P_2O_7$ grammolekulas (tik daudz gramu, cik liels ir $Mg_2P_2O_7$ molekulas svars) iegūšanai vajadzēs 2 MgO grammolekulas, t. i. 222,72 g $Mg_2P_2O_7$ iegūšanai noteikti divreiz 40,32 vai 80,64 g MgO . Vispārīgi aplēsums izdarāms pēc trejskaitļu likuma. Ja esam ieguvuši 0,5000 g $Mg_2P_2O_7$, tad atbilstošo MgO daudzumu atradīsim sekojoši:

$$\begin{array}{r}
 222,72 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 - 80,64 \text{ g MgO.} \\
 0,5000 \text{ ————— } x. \\
 \hline
 x = \frac{80,64 \cdot 0,5000}{222,72} \text{ g MgO}
 \end{array}$$

Ja mangāna chlorīda daudzumu nosakot esam svēruši 0,4000 g Mn_3O_4 , tad to atradīsim šādi:

$$\begin{array}{r}
 \text{Mn}_3\text{O}_4 - 3 \text{ MnCl}_2 \\
 0,4000 - x \\
 \hline
 x = \frac{3\text{MnCl}_2 \cdot 0,4}{\text{Mn}_3\text{O}_4} \text{ g MnCl}_2,
 \end{array}$$

kur formulu vietā jāieliek šo vielu grammolekulas.

Analīzes aplēšot jāņem vērā arī filtra pelnu svārs, ja nogulsnes ir svērtas kopā ar tiem. Labākā bezpelnu filtrpapīra (9 cm) pelnu svārs parasti ir tikai daži decimiligrami, kas nav vērā ņemami, bet ir filtrpapīra šķirnes, kuŗu pelnu svārs ir gandrīz divi miligrami.

Noteikšanu piemēri.

Vispārīgie aizrādījumi. Lai dabūtu ātrā laikā labus rezultātus, vajaga pieturēties pie dotiem, praksē pārbaudītiem priekšrakstiem. Tomēr ar aklu priekšrakstu izpildīšanu vien nepietiek — vajaga censties tos saprast. Ir ieteicams analīzi tikmēr neiesākt, kamēr priekšraksts nav visos sīkumos pārdomāts, jo dažreiz mazs nesaprasts sīkums var samaitāt visa darba rezultātus. Ja strādājot kas izdarīts nepareizi, labāk atkārtot analīzi no iesākuma, kas parasti prasīs mazāk laika nekā mēģinājums izlabot kļūdu. Daudz laika var ietaupīt sapratīgi iekārtojot darbus tā, lai darbs būtu vienmēr un katrs darbs tiktu padarīts vajadzīgā brīdī bez

steigšanās. Ieteicams arī pārliecināties par lietojamo reagentu tīrību.

1. Ūdens noteikšana.

Ūdens saturu vielā noteic izkarsējot zināmu daudzumu vielas 100° temperatūrā. No sausināšanas vielas svars pamazināsies par aizgājušā ūdens svaru. Vielas, kuņas satur kristalūdeni vai sastāvūdeni [piem., $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$], neatdod to pilnīgi 100° temperatūrā un tās ir jākarsē augstākā temperatūrā, ievērojot tomēr, vai pārāk augstā temperatūrā viela nevar zaudēt arī citas gaistošas sastāvdaļas. Ja viela satur jau zemā temperatūrā gaistošas sastāvdaļas, piem., NaHCO_3 , tad viela jākarsē caurulē sausas ogļskābes straumē un izspiestais ūdens jāuztver nosvērtā, ar koncentrētu sērskābi vai kalcija chlorīdu pildītā, U-caurulē.

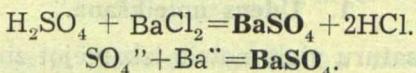
Ņem tīgeli apm. 1 g vielas (iesvaru precīzi nosverot) un karsē to apm. 200° temperatūrā, turot tīgeli apm. 5 cm virs bunsendegļa liesmas gala. Pēc 1 stundas tīgeli atdzesina eksikatorā, nosver, ar smailu stikla irbulīti samaisa vielu, lai tās daļas, kuņas bijušas pie tīgeļa sienām, nāktu tīgeļa vidū, ar mazu otīti saslauka pie irbuļa pieķērušās daļiņas tīgeli, atkal karsē 30 minūtes, atdzesina, sver un atkārto šīs operācijas, kamēr svars nemainās vairāk par 5—10 decimiligramiem. Pilnīgi nemainīgu svaru var sasniegt nesverot vaļēju tīgeli, bet ieliekot to sveramā glāzītē vai apklājot ar vāciņu. Tā kā analīzei ņem apm. 1 g vielas, tad 0,0010 g liela kļūda

līdzinās $\frac{0,0010 \cdot 100}{1} = 0,1\%$, bet tik liela noteiktība

analīzē sasniedzama tikai sevišķi labos darba apstākļos. — Jānoteic, cik procentu ūdens satur viela.

2. Sērskābes noteikšana.

Sērskābi nogulsnē ar barija chlorīda šķīdumu un izkarsēto barija sulfātu sver.



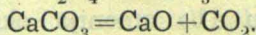
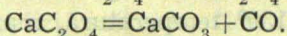
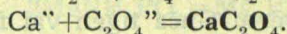
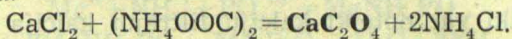
Analīzi 500 ccm vārglāzē atšķaida ar destilētu ūdeni līdz apm. 300 ccm, pielej 0,5 ccm koncentrētas sālsskābes, uz Ostvalda krāsns uzsilda līdz viršanai un karstam šķīdumam, ar irbuli pastāvīgi apmaisot, pilina klāt karstu barija chlorīda šķīdumu (15 ccm normalā barija chlorīda šķīdumu atšķaida ar 30 ccm ūdens). Kad barija sulfāta nogulsņu rašanās vairs nav skaidri novērojama, vārglāzi noņem no krāsns, ļauj nogulsnēm nosēsties un dzidram šķīdumam pielej dažus barija chlorīda šķīduma pilienus — ja vēl parādās duļķes, tad nogulsnēšana jāturpina, kamēr duļķes vairs nerodas. Tad pielej vēl dažus kubikcentimetrus barija chlorīda šķīduma, silda šķīdumu ar nogulsnēm uz Ostvalda krāsns kādu pusstundu, pēc tam ļauj šķīdumam pilnīgi atdzist.

Atdzisušo šķīdumu nolej no nogulsnēm caur filtru, skalo, dekantējot 4 reizes ar karstu ūdeni, filtrē, izmazgā uz filtra ar karstu ūdeni, kamēr dažos kubikcentimetrus filtrāta vairs nav novērojama Cl' reakcija, izžāvē nogulsnes līdz ar filtru un pilnīgi sausināmā skapī, sadedzina filtru atsevišķi, karsē nogulsnes vienu stundu uz bunsendegļa liesmas, atdzisina un nosver; karsē atkal minūtes 20, un ja pēc tam svārs nav mainījies vairāk par 2—3 decimiligramiem, nogulsnes izkarsētas. Pretējā gadījumā karsēšana jāturpina, kamēr svāra maiņas nepārsniedz aprādītās robežas. Jānoteic, cik gramu sērskābes anhidrīda SO_3 bija analīzē.

Tīru sērskābi nogulsņējot, barija chlorida šķīdums jālej klāt ļoti lēni (pa pilienam sekundē), jo citādi radušās sīkās barija sulfata nogulsnes adsorbē daudz barija chlorida, ko izskalot nav iespējams. Barija sulfata nogulsnes adsorbē arī citas sāļis, it sevišķi dzelzs, alumīnija un kalcija sulfatus, kamdēļ tie pirms nogulsņēšanas jāatdala. Arī alkaliju un amonija sāļis tiek adsorbētas, bet tā kā tās atdalīt nav iespējams, tad pareizus rezultātus iegūst pielejot barija chlorida šķīdumu mazā pārākumā uz reizi, kamdēļ nogulsnes satur kā barija chlorīdu, tā arī alkaliju un amonija sulfatus. Amonija sulfats no karsēšanas izgaist, alkaliju sulfatu svārs ir mazāks par atbilstošo barija sulfata svaru, bet tā kā nogulsnes satur arī adsorbēto barija chlorīdu, tad šis kļūdas viena otru izlīdzina, un rezultāts ir pietiekoši pareizs.

3. Kalcija noteikšana.

Kalcija ionu nogulsnē neītrālos vai vāji amonjākalos šķīdumos ar amonija oksalāta šķīdumu, un iegūto kalcija oksalātu izkarsē par karbonātu vai oksīdu.



Analīzi 300 ccm vārglāzē atšķaidā līdz 150 ccm, pielej 20 ccm divnormāla amonija chlorīda šķīduma, vāra un nogulsnē, pilieniem pielejot karstu pusnormāla amonija oksalāta šķīdumu. Kad jaunas nogulsnes vairs nerodas, pielej vēl dažus kubikcentimetrus amonija oksalāta šķīduma un silda kādu laiku uz Ostvalda krāsns. Kad šķīdums pilnīgi atdzīsis (pēc stundām 4), nogulsnes skalo 4 reizes,

dekantējot ar siltu 1% amonija oksalāta šķīdumu, filtrē un mazgā uz filtra, kamēr filtrātā vairs nav chlorionu. Nogulsnes izžāvē, filtru sadedzina atsevišķi, karsē nogulsnes, tās pamazām ielaižot bunsendegļa liesmā, tad 20 minūtes uz plēšām, atdzesina eksikatorā un sver. Karsēšana un svēršana jāatkārto, kamēr svārs vairs nemainās. Jāievēro, ka tīru CaO šādā ceļā var iegūt tikai karsējot nogulsnes platinas tīgelī. Porcelāna tīgelī, kas daudz vājāk vada siltumu, izkarsētās nogulsnes vienmēr satur CaCO₃, kamdēļ rezultāti ir par lieliem.

Lai iegūtu pareizākus rezultātus, ieteicams netīro CaO pārvērst sulfātā. Uz plēšām min. 20 izkarsētās un nosvērtās nogulsnes aplej lielākā (4 cm) tīgelī ar ūdeni, aplāj ar nelielu pulksteņstiklu un pa mazu spraugu pilina klāt puskoncentrētu sālsskābi līdz CaO ir izšķīdis. Šķīduma pilienu, kas pieķērušies pulksteņstiklam, ieskalo tīgelī, pielej uz katru 0,1 g CaO 1 ccm H₂SO₄ (1 : 9), iztvaicē vispirms ūdeni ar sālsskābi uz ūdensvannas vai augstu virs Ostvalda krāsns liesmas, pēc tam sērskābi uz lielākas Ostvalda krāsns liesmas, beidzot karsē nogulsnes bunsendegļa liesmā un sver iegūto CaSO₄.

Ērtāki var noteikt kalciju filtrējot kalcija oksalāta nogulsnes caur nosvērtu Guča tīgelī vai filtrtīgelī, kas izžāvēts 120°—130° temperatūrā, mazgājot nogulsnes vispirms ar siltu 1% amonija oksalāta šķīdumu, to aizskalojot no nogulsnēm un no tīgela sienām ar 50—100 ccm karsta ūdens, žāvējot nogulsnes minētajā temperatūrā un sverot savienojumu CaC₂O₄ · H₂O.

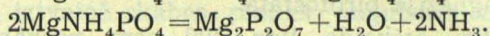
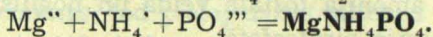
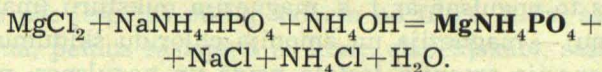
Tā kā amonija oksalāta izskalošana no CaC₂O₄ · H₂O nogulsnēm, to šķīstamības dēļ ūdenī, nav pilnīgi noteikti izdarāma, tad var arī filtrtīgelī ar nogulsnēm, kas izskalotas ar amonija oksalāta

šķīdumu, ielikt nedaudz lielākā tiģelī uz apm. 1 cm biezās porcelāna šķembeļu kārtas vai plātnes, neskaroties ar filtrtiģeli ārējā tiģeļa sienām, un karsēt min. 30 bunzendegļa liesmā, lai pārvērstu kalcija oksalatu karbonatā. Ja vajadzīga liela noteiktība, karsēšanas laikā ieteicams ievadīt filtrtiģelī caur Rozes tiģeļa vāciņu sausu CO_2 .

Šķīdumā, kuņā nogulsņējams kalcijs, drīkst būt vēl tikai alkaliju metalu sāļi, bet ja šķīdumā ir daudz alkaliju, sevišķi natrija sāļi, tad kalcija oksalata nogulsnes satur alkaliju oksalatus, un pareizu rezultātu iegūšanai nogulsnes jāizšķīdina sāļsskābē, un nogulsnēšana jāatkārto.

4. Magnezija noteikšana.

Skābu, amonija sāļi un alkaliju vai amonija fosfatu saturošu magnezija sāļš šķīdumu karstumā neitralizē ar amonjaku. Iegūtās magnezija amonija fosfata nogulsnes karsējot pārvērš magnezija pirofosfatā un sver.



Analizi atšķaida līdz 100 ccm, paskābina ar 1,5 ccm koncentrētas sāļsskābes, pielej 2 g amonija chlorida un 3,5 g natrija amonija fosfata šķīdumu 50 ccm ūdens, uzvāra un, pastāvīgi ar irbuli maisot, pilina klāt 5% amonjaku, kamēr parādās mazas duļķes, kas no apmaisīšanas neizzūd. Tad ar irbuli maisa dažas minūtes, nepieskaroties glāzes sienām, novēro, vai parādījušās nogulsnes ir kristaliskas, graudainas un pilina klāt amonjaku, kamēr šķīdums sāk ost pēc tā. Ja nogulsnes rodas ploksnai-

nas, tad tās izšķīdina, pielejot dažus pilienus konc. HCl, un šķīdumu gulsnē no jauna ar amonjaku. Beigās pielej šķīdumam ar nogulsnēm 10 ccm konc. amonjaka, ļauj vairāk stundas atdzist, skalo nogulsnes, dekantējot 4 reizes ar $2^{1/2}\%$ aukstu amonjaku, filtrē un mazgā filtrtīgeli ar tādu pašu amonjaku. Nogulsnes žāvē sausināmā skapī, tad pamazām sāk karsēt nogulsnes, noliekot tīgeli augstu virs bunzen-degļa liesmas un pamazām laižot zemāk. Kad nogulsnes sāk sadalīties, kas vērojams no amonjaka smakas, tīgeli atstāj tai stāvoklī, kamēr amonjaks vairs neatdalās. Tad karsē stiprāk un beidzot karsē uz tekludegļa vai 10 min. uz plēšām. — Jānoteic, cik gramu magnezija bija analizē.

Nogulsnējot magneziju citos apstākļos, var rasties citas nogulsnes — $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$, kuņas, izkarsētas, neatstāj magnezija pirofosfatu.

5. Fosforskābes noteikšana.

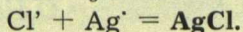
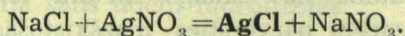
Fosforskābes noteikšanai alkaliju fosfatu šķīdumos to nogulsnē ar t. s. magnezija miksturu (maisījumu) — magnezija un amonija chlorīdu šķīdumu — magnezija amonija fosfata veidā un nogulsnes pārvērš magnezija pirofosfatā.

Analīzi atšķaida līdz 100 ccm, paskābina ar 1,5 ccm konc. HCl, pielej 30 ccm magnezija miksturas (55 g krist. magnezija chlorīda un 105 g amonija chlorīda litrā) un tālāk nogulsnē ar amonjaku, kā magneziju noteicot. Nogulsnēm parādīties tikai jānovēro, vai tās ir kristaliskas, graudainas. Ja rodas plokšnainas nogulsnes, tad tās izšķīdināmas, pielejot klāt dažus pilienus konc. sālskābes, un pēc tam šķīdumu no jauna neitralizē ar $2^{1/2}\%$ amonjaku. Fosforskābi nosakot, $MgNH_4PO_4$ nogulsnes ieteicams skalot ar $2^{1/2}\%$ amonjaku, kas satur 2%

NH_4NO_3 , adsorbētā $\text{Mg}(\text{OH})_2$ izšķīdināšanai. — Jānoteic, cik gramu P_2O_5 bija analizē.

6. Chlorionu noteikšana.

Chlorionus nogulsnē ar sudraba nitrata šķīdumu, un iegūtās sudraba chlorida nogulsnes sver.



Analizi atšķaida līdz 100 ccm, paskābina ar 0,5 ccm konc. slāpekļskābes, ko iepriekš atšķaida ar 10 ccm ūdens, un pastāvīgi apmaisot pilina klāt 5% sudraba nitrata šķīdumu, kamēr duļķes sarecējušas un jaunas duļķes vairs nerodas. Tad uzvāra, maisa šķīdumu, kamēr tas top pilnīgi dzidrs, un ļauj tam atdzist tumšā vietā. Nogulsnes skalo, dekantējot un uz filtra, ar aukstu ūdeni, kas paskābināts ar dažiem pilieniem slāpekļskābes; beidzot skalošanu, filtru izmazgā ar aukstu ūdeni, lai izskalotu slāpekļskābi, kuŗa sausinot saēd papīru. Izžāvētās nogulsnes pēc iespējas pilnīgi noņem no filtra, filtru sadedzinā, pelnus saslapina ar konc. slāpekļskābi, sasilda uz ūdensvannas, tad pielej dažus pilienus konc. sālsskābes, iztvaicē skābes, pieliek nogulsnes un žāvē virs bunsendegļa liesmas, turot tīgeli apm. 5 cm attālumā no liesmas gala, vai arī sausināmā skapī 130° temperatūrā. — Jānoteic, cik gramu chlora bija analizē.

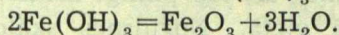
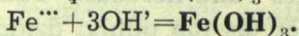
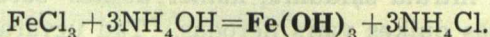
Parasti nogulsnētās sudraba chlorida nogulsnes var nofiltrēt arī caur Guča vai filtrtīgeli un izžāvēt 130° temperatūrā. Filtru sadedzinot sudraba chloridu pa daļai reducējam līdz metalam, ko atkal pārvēršam chloridā, izšķīdinot slāpekļskābē un nogulsnējot ar sālsskābi. — Nav ieteicams sudraba chloridu karsēt līdz sakušanai (452°), jo tas sakūst ar

tiģeļa glazuru, un tiģeli pēc tam grūti nākas iztīrīt. Vislabāk tas iztīrāms, ieliekot tiģelī gabaliņu cinka vai dzelzs un aplejot to ar atšķaidītu sērskābi: sudraba chlorīds reducējas par metalu, kas šķīst slāpekļskābē.

Aprakstītā kārtā chloru pareizi var noteikt tikai tad, ja šķīdumā nav smago metalu ionu, sevišķi tādu, kas varētu pārvērsties mazšķīstošās baziskās sāļīs.

7. Dzelzs noteikšana.

Ferijonus nogulsnē ar amonjaku hidroksīda veidā, kuŗu karsējot pārvērs oksidā.



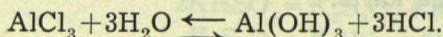
Analīzei, kuŗā var būt arī ferojoni, porcelāna bļodiņā pielej 1—2 ccm konc. slāpekļskābes, silda minūtes 15 uz ūdensvannas, atšķaida ar karstu ūdeni līdz 100 ccm un nogulsnē ar amonjaku (1:4), kamēr šķīdums tikai sāk ost pēc tā. Nogulsnes skalo 4 reizes, dekantējot ar karstu ūdeni, filtrē, skalo uz filtra ar karstu ūdeni, sausina, sadedzina filtru atsevišķi un karsē pilnā bunsendegļa liesmā, raugoties tikai, lai reducējošās gāzes netiktu tiģelī, jo tās varētu ferioksīdu reducēt par feroferioksīdu Fe_3O_4 , ko gaisā karsējot par ferioksīdu vairs pārvērst nevar.

Tā kā gļotainās dzelzs hidroksīda nogulsnes adsorbē šķīdumā esošo amonija chlorīdu, bet pēdējais karstumā reaģē ar dzelzs oksīdu, pie kam radies ferichlorīds izgaist, tad nogulsnes skalojamas ļoti rūpīgi. Ja tās ir aizsprostojušas filtra poras un filtrēšana norit ļoti gausi, tad ieteicams ar karsta ūdens strūklu, ko pūš no šļirckolbas, atsist nogulsnes no papīra, līdz ar to labi samaisot tās.

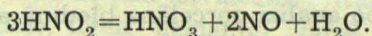
8. Aluminiņa noteikšana.

Aluminiņa ionus var nogulsnēt ar amonjaku — līdzīgi dzelzs ioniem, tikai šādi nogulsnētais gļotainais aluminiņa hidroksids ļoti grūti nofiltrējams, jo tas aizpilda visas filtra poras. Blīvākas, rupjākas nogulsnes var iegūt ar «lēno» hidrolīzi.

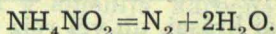
Aluminiņa sāļi ūdenī hidrolizējas:



Šo apgriezenisko reakciju ir iespējams padarīt pilnīgu, neitralizējot radušos skābi. Ja to dara ar amonjaku, tad hidrolīze norit ļoti ātri, un nogulsnes rodas ļoti sīku gļotu veidā. Daudz labāk filtrējamas nogulsnes iegūst neitralizējot skābi pamazām — ar amonija nitrīta vai nātrija nitrīta un amonija chlorīda šķīdumiem. Tad apmaiņas reakcijā rodas brīva slāpekļpaskābe, kas karstumā sadalās:



Šī reakcija norisinās, kamēr visa aluminiņa sāļš nav hidrolizēta. Tad amonija nitrīta pārākums arī sadalās:



Analīzi 500 ccm vārglāzē neitralizē, pilinot klāt atšķaidītu amonjaku, kamēr radušās nogulsnes apmaisot vairs neizšķīst, tad izšķīdina tās, pielejot klāt vienu pilienu atšķaidītas sālsskābes; pielej 15 ccm normāla nātrija nitrīta un 25 ccm normāla amonija chlorīda šķīdumu, atšķaida līdz 250 ccm ar vārošu ūdeni, apsedz vārglāzi ar pulksteņstiklu un lēni vāra uz Ostvalda krāsns mazas uguns, kamēr beidz atdalīties gāzes. Pēc tam šķīdumam pilina klāt amonjaku, kamēr tikko top manāma tā smaka, ļauj nogulsnēm nosēsties un skalo tās, dekantējot un uz filtra, ar karstu ūdeni. Tā kā nogulsnes adsorbē nātrija

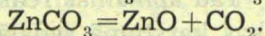
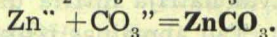
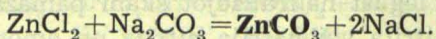
sālis, tad tās mazgājamas ļoti rūpīgi. Nogulsnes sausina, sadedzina, karsē uz bunsendegļa, beidzot uz plēšām un sveķu alumīnija oksīdu Al_2O_3 .

Amonija nītrīta vietā lēno hidrolīzi var panākt arī ar nātrija tiosulfātu vai kalija jodāta un kalija jodīda maisījumu.

Arī trīsvērtīgās dzelzs un chroma sālis var nogulsnēt līdzīgā kārtā.

9. Cinka noteikšana.

Cinka noteikšanai to nogulsnē ar nātrija karbonātu un iegūtās cinka karbonāta nogulsnes karsējot pārvērš oksīdā.

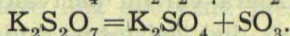
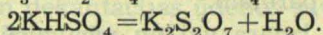
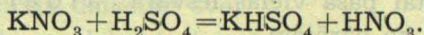


Vāji skābo analīzi porcelāna bļodiņā atšķaida līdz 150 ccm un pilina klāt nātrija karbonāta šķīdumu, kamēr parādās duļķes; tad uzvāra, pieliek šķīdriņmam, kurā jau nogulsnējies pa daļai cinka karbonāts, dažus fenolftaleīna pilienus, pēc tam nātrija karbonātu līdz rožainai krāsai, un vēl reiz uzvāra. Karsto šķīdumu filtrē, nogulsnes skalo ar karstu ūdeni, kamēr 20 pilieni filtrāta, iztvaicēti, neatstāj nekādu atlieku, izžāvē, filtru sadedzina atsevišķi un karsē nogulsnes no sākuma lēni, beidzot uz tekludegļa.

Ja analīze satur sulfātus, tad nogulsnes satur bazisko cinka sulfātu, ko var pārvērst oksīdā tikai, ja to karsē uz plēšām. — Cinka karbonāts var nogulsnēties nepilnīgi, ja šķīdums satur amonija sāli, kurās ar cinku dod šķīstošus kompleksus. Lai amoniju aizdzītu, analīzei pielej nātrija karbonātu līdz vāji baziskai reakcijai un vāra, kamēr atdalās viss amonjaks.

10. Kalija noteikšana.

Kaliju noteic kalija sāls šķīdumu iztvaicējot ar sērskābi un iztvaices paliekas ar karsēšanu pārvēršot kalija sulfatā. Šķīdumā nedrīkst būt citi negaistoši sārmī vai skābes (Na^+ etc., PO_4^{3-} , SiO_2).



Analizei porcelāna bļodiņā uzmanīgi pielej apm. 1 ccm konc. sērskābes un iztvaicē uz ūdensvannas (novelkamā skapī) viegli gaistošās skābes, kuņas var pazīt no smakas. Tad analīzi atdzesina, uzmanīgi atšķaida ar 3—4 ccm ūdens, pārlej nosvērtā 4 cm tīgelī, izskalo bļodiņu, iztvaicē ūdeni uz ūdensvannas, tad noliek tīgeli virs Ostvalda krāsns liesmiņas, lai sērskābe lēni iztvaicētos. Kad sērskābe vairs neatdalās, tīgeli uzmanīgi karsē bunzendegļa mazā liesmā, to pastāvīgi grozot ap tīgeli, pēc tam lielākā, kamēr baltie tvaiki vairs neatdalās un viela tīgelī pilnīgi sacietē. Tad tīgeli atdzesina, izbārsta tīgelī apm. 0,1 g amonija karbonāta un apsedz tīgeli ar vāciņu. Pēc dažām minūtēm vāciņu noņem un tīgeli karsē mazā liesmā, lai aizdzītu radušos amonija sulfātu. Pēc tam atdzesina un sver. Apstrādāšanu ar amonija karbonātu, karsēšanu un svēršanu atkārto, kamēr svars vairs nemainās. — Jānoteic, cik gramu kalija bija analizē.

Līdzīgā kārtā noteicams arī nātrijs.

Atdalīšanas.

Ja analizējamā viela satur vairākas sastāvdaļas, tad tikai retos gadījumos ir iespējams noteikt katru sastāvdaļu atsevišķi, nosverot zināmu vielas dau-

dzumu, izšķīdinot to un nogulsņējot noteicamo sastāvdaļu; gandrīz vienmēr vielas pārējās sastāvdaļas traucēs tīru nogulšņu iegūšanu, pašas pa daļai nogulsnēdamās līdz ar noteicamās sastāvdaļas nogulsnēm. Tamdēļ bieži vien jānoteic vairāk sastāvdaļas vienā un tai pašā vielas iesvarā, atdalot vienu sastāvdaļu no pārējām.

Atdalīšanu izdara vai nu pārtvaicējot noteicamo sastāvdaļu, ja tā dod gaistošus savienojumus, vai, visbiežāk, nogulsņējot to, izvēloties tādu nogulsnējošo reaģentu un tādus nogulsnēšanas apstākļus (temperatūru, atšķaidījumu, palīgreāģentus), kas dod iespēju iegūt tīras nogulsnes ar visu noteicamo sastāvdaļu.

Kramskābes, kalcija un magnēzija atdalīšana.

Analīzei tiek dots kalcija silikāta un magnēzija karbonāta maisījums. To vispirms izšķīdina sālskābē, iztvaicē ar sālskābi, lai sadalītu kalcija silikātu, un atdalījušos kramskābi nofiltrē. Filtratā nogulsnē kalciju oksalāta veidā un pēc tam magnēziju — magnēzija amonija fosfāta veidā.

Nosveŗ uz pulksteņstikla apm. 0,7 g vielas, ieber 150 ccm vārglāzē, aplej ar 20 ccm ūdens, apklāj vārglāzi ar pulksteņstiklu un pamazām pa vārglāzes snīpi pielej 20 ccm sālskābes (1:1). Kad ogļskābe vairs neatdalās, šķidrumu ar nogulsnēm pārlej porcelāna bļodiņā un uz ūdensvannas iztvaicē sausu. Atliekas aplej ar 10 ccm konc. sālskābes, iztvaicē skābi, silda uz ūdensvannas, kamēr iztvaices atliekas ir pilnīgi sausas, un pēc tam vēl vismaz pusstundu. Vēl siltās iztvaices atliekas apslapina ar konc. sālskābi un apklāj bļodiņu ar pulksteņstiklu; pēc 10—15 min. aplej ar 100 ccm karsta ūdens, labi samaisa, ļauj kramskābei nosēsties (tikai dažas minūtes, lai

kramskābe filtrējot neietu cauri filtram), nolej šķidrums caur filtru, ātri dekantē divi reizes ar karstu ūdeni, filtrē, skalo uz filtra ar karstu ūdeni, kamēr filtratā vairs nav manāmi chlorioni. Nogulsnes izžāvē, izkarsē pilnā bunsendegļa liesmā un iegūto silīcija dioksīdu sver.

Filtratu un dekantācijas ūdeņus savieno, atšķaida 700 ccm vārglāzē līdz 300 ccm, pielej 5 ccm konc. sālsskābes un 1 g ūdenī izšķīdinātas skābeņskābes. Ja skābeņskābes šķīdumu pielejot rodas nogulsnes, tad pilieniem jālej klāt konc. sālsskābe, kamēr tās izšķīst. Tad šķīdumu lēni vāra uz Ostvalda krāsns, pielej dažus metiloranža pilienus un, sildīšanu nepārtraucot, pamazām, pusstundas laikā, neitralizē šķīdumu, pilinot klāt 1% amonjaku. Ja metiloranža krāsa izzūd, vajaga pielikt vēl dažus pilienus. Šādā kārtā rīkojoties iegūst gandrīz pilnīgi tīras, magnēziju nesaturošas, nogulsnes. Kad šķidrums ir nokrāsojies dzeltens, tad pielej karstu amonija oksalata šķīdumu — 2 g amonija oksalata 40 ccm ūdens, lai šķīdumam atdziestot pa daļai nenogulsnētos arī magnēzijs, kas ar amonija oksalata pārākumu savienojas un rada viegli šķīstošas kompleksas sālis. Šķīdumam ar nogulsnēm ļauj atdzist, bet ne ilgāk par 4 stundām (citādi tomēr sāk nogulsnēties magnēzija oksalats), kalcijs oksalata nogulsnes dekantē, skalo u. t. t., kā kalciju noteicot.

Filtratu un pirmo dekantācijas ūdeni iztvaicē porcelāna bļodiņā uz ūdensvannas līdz 200 ccm, pārlej vārglāzē, izšķīdina duļķes, ja tādas ir parādījušās, ar dažiem konc. sālsskābes pilieniem, pieliek 4 g natrija amonija fosfata un nogulsnē magnēziju, kā aizrādīts magnēzija noteikšanas aprakstā.

Jānoteic, cik procentes silīcija dioksīda, kalcijs un magnēzija oksīdu bija vielā.

II. Tilpumanalīze.

Lai noteiktu kādu vielas sastāvdaļu tilpumanalīzes ceļā, zināms vielas daudzums jāizšķīdina un iegūtam šķīdumam jāpīlina klāt noteiktas koncentrācijas reaģenta šķīdums, novērojot, kāds reaģenta tilpums ir vajadzīgs, lai visa noteicamā vielas sastāvdaļa būtu reaģējusi. Tilpumanalīzes darbs tādēļ sadalās: 1) noteiktas koncentrācijas reaģentu gatavošanā, 2) analīzei pielietā reaģenta tilpuma izmērīšanā, ko veic ar dažādu mērtrauku palīdzību; trešā darbība — reakcijas beigu momenta noteikšana — ir vienkārša, pateicoties indikatoriem — vielām, kas nicīgos daudzumos pie analizējamās vielas šķīduma pieliktas, ar savas krāsas maiņu vai citādi norāda momentu, kad visa noteicamā sastāvdaļa ir jau reaģējusi un ir pielīets nicīgs reaģenta pārkums.

Mērtrauki.

Tilpumanalīzē lietojamie mērtrauki ir mērkolba, pipete, birete un mērcilindrs.

Mērkolba ir tievkaķla, apaļa, stāvkolba ar kaķlā iekodinātu, noslēgtu svītru, kuķa ir līmeniska, ja kolba stāv uz līmeniskas plāksnes. Ja kolbā ielej tik daudz šķīduma, ka mēnesīša zemākais punkts atrodas uz viena līmeņa ar svītru, tad kolbā ir ieliets uz tās apzīmētais tilpums. Šādas mērkolbas «ielīešanai» Vācijas fabrikas apzīmē ar burtu E (Einguß). Gatavo arī mērkolbas, no kuķām, ja tās norādītā kārtā piepīldītas, izlīst zināms tilpums. Šīs mērkolbas «izlīešanai» apzīmē ar burtu A (Ausguß). Tā kā izlejojot plāna šķīduma kārtīņa palīek pie mērkolbas

sienām, tad šo mērkolbu tilpums patiesībā ir lielāks, nekā aprādīts. Uz dažām mērkolbām ir divi svītras: augšējā — izliešanai, apakšējā — ieliešanai. Visbiežāk lieto mērkolbas ieliešanai — noteiktas koncentrācijas šķīdumu gatavošanai un šķīdumu atšķaidīšanai.

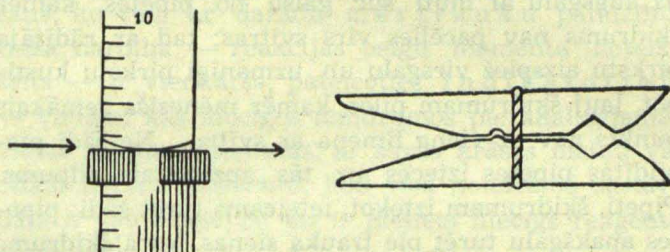
Pipetes. Ja noteikts šķīduma tilpums jāpārlej no viena trauka otrā, jālieto pipetes jeb iesūkles — stikla caurules ar cilindrisku paplašinājumu vidū. Caurules apakšējais gals ir izvilks un sašaurināts; augšējā caurules daļā ir iekodināta svītra. Lai piepildītu pipeti, tās apakšējo galu iebāž šķīdumā un pa augšgalu ar muti sūc gaisu no pipetes, kamēr šķīdums nav pacēlies virs svītras; tad ar rādītāja pirkstu aizspiež virsgalu un, uzmanīgi pirkstu kustinot, ļauj šķīdumam pilēt, kamēr mēnesiša zemākais punkts nav uz viena līmeņa ar svītru. No šādi piepildītas pipetes iztecēs uz tās apzīmētais tilpums. Pipeti, šķīdumam iztekot, ieteicams turēt šādi: pipetes apakšgalu turēt pie trauka sienas, kuŗā šķīdums nolaižams, un atņemt nost 15 sek., pēc tam, kad šķīdums pa caurules apakšējo daļu iztecējis, neskaitot to pilienu, kas paliek sašaurinātā galā un ko nedrīkst izpūst. Ja pipetei arī uz apakšējās caurules ir iekodināta svītra, tad šķīdums nolaižams tikai līdz šai svītrai.

Ar mērpipeti var nomērīt un pārliet no viena trauka otrā dažādus šķīdumu tilpumus. Tās ir pipetes, kuŗu vidējā cilindriskā daļa ir iedalīta kubikcentimetra desmitās daļās.

Biretes lieto tad, kad jānoteic citā traukā pārlejāmā šķīduma tilpums, ja tas iepriekš nav noteikti paredzams. Tās ir kubikcentimetra desmitās daļās iedalītas cilindriskas stikla caurules, kas apakšā noslēgtas ar stikla aizgriezni, zem kuŗa atrodas īss

smaili izvilks stikla caurules galiņš. Biretēm bez aizgriežņa tā vietā ieliek īsu gumijas šļūtenes gabaliņu, ko saspiež ar spaili vai kuŗā iebīda īsu stikla irbuļa galiņu. Pagriežot aizgriežņi vai saspiežot spaili jeb gumijas šļūteni, ap irbuļa gabaliņu ļausim šķidrumam tecēt.

Tilpuma nolasišana biretēm un mērpipetēm ir grūtāka, nekā mērkolbām un pipetēm, jo uz šīm svītra, uz kuŗas jānostāda šķidruma mēnesīša zemākais punkts, ir noslēgta aploce, un tamdēļ nostādījums ir pareizs, ja šīs aploces priekšējā un pakalējā



daļa sakrīt vienā taisnē, pie kuŗas pieskaŗas mēnesīša zemākais punkts. Uz biretēm un mērpipetēm tikai beidzamajā laikā iezīmes sāk vilkt visapkārt caurulei — aploces vai, vismaz, pusaploces veidā, bet visbiežāk sastopamas tikai īsas svītriņas. Šai gadījumā nolaset jārūpējas, lai acis būtu uz viena līmeņa ar šķidruma mēnesīša zemāko punktu, jo citādi nolasēs būs nepareizas un mainīsies, ja acis turēsīm augstāk vai zemāk. Lai pamazinātu šo paralakses kļūdu, vajadzētu turēt pēc iespējas tuvu zem mēnesīša zemākā punkta līmenisku plāksni visapkārt biretei, kuŗai, kā jau visiem mērtraukiem, nolaset jāstāv svērtēniski. Šādu līmenisku plāksni iegūst, piestiprinot biretei veļas spiedi.

Otra nolases kļūda rodas šķidrums mēnesīša neskaidrības, kā arī tā vietas maiņas dēļ atkarībā no apgaismošanas. Lai dabūtu skaidru, asu mēnesīti, ieteicams uzmaukt biretei balta papīra gabaliņu un to aiz biretes tikmēr grozīt no vienas puses uz otru, kamēr nav novērojams tumšs, asi norobežots mēnesītis. Var arī papīra apakšējo daļu nokrāsot melnu un tad turēt papīru tādā augstumā, lai robeža starp balto un melno daļu atrastos dažus milimetrus zem mēnesīša. Protams, visas nolases jāizdara pie vienādiem papīriša stāvokļiem.

Mērcilindru caurmērs ir parasti lielāks, nekā līdzīga tilpuma biretei, un tamdēļ to noteiktība mazāka. Tie lietojami tādu šķidrumu mērīšanai, kuŗu daudzums drīkst mazliet mainīties, neietekmējot analīzes rezultātus, un analīzes aplēsē nav sastopams.

Tilpuma vienības un normalā temperatūra.

Tilpumanalizē pieņemtā tilpuma vienība ir **litrs** — tilpums, ko ieņem viens kilograms ūdens pie $+4^{\circ}\text{C}$, nosvērts bezgaisa telpā. Tā kā trauku tilpums mainās līdzī temperatūrai, tad mērtrauki rāda pareizi tikai pie vienas, mērtrauka «**normalā**», temperatūras. Visbiežāk mērtrauki tiek kalibrēti 15° , $17,5^{\circ}$ un 20°C . Lai, piemēram, pagatavotu litra mērkolbu, kuŗas normalā temperatūra būtu 15° , mums vajadzētu bezgaisa telpā iesvērt kolbā, kuŗas temperatūra būtu 15° , vienu kilogramu ūdens pie $+4^{\circ}\text{C}$, kas, protams, nav izdarāms. Bet ir iespējams aplēst to normalās temperatūras ūdens daudzumu gramos, kas ieņem vienu litru, svēršanai notiekot gaisā pie normalā gaisa spiediena un temperatūras. Tā pie 15° viens litrs ūdens sver 998,063 gramus, svēršanai notiekot misiņa atsvariem.

Senāk mērtraukus kalibrēja pēc t. s. Mora (Mohr) litra. Mora litrs ir tilpums, ko ieņem viens kilograms ūdens, svērts gaisā, misiņa atsvariem, un tā lielums, protams, mainās līdz ar ūdens temperatūru. Pie 15° Mora litrs ir līdzīgs 1,0019 «īstā» litra. Uz mērtraukiem, kas kalibrēti pēc Mora litra, ir atzīmēta tikai trauka normalā temperatūra, piem., +15°C.; uz «īstā» litra mērtraukiem parasti atzīmē

divi temperatūras, piem., $\frac{+15^{\circ}}{+4^{\circ}}$. Strādājot ar mēr-

traukiem, kas visi kalibrēti pēc Mora, var sasniegt tikpat labus rezultātus, kā strādājot ar «īstā» litra mērtraukiem; bet ja pie vienas un tās pašas analīzes ir jāstrādā ar dažādi kalibrētiem traukiem, tad rezultāti nebūs īsti pareizi, jo Mora litrs ir par apm. 0,2% lielāks par īsto, kas pie ļoti noteikti izdarāmu analīžu aplēses ir jāņem vērā.

Strādājot ar mērtraukiem jā rūpējas, lai šķīdumu temperatūra būtu līdzīga trauka normalai temperatūrai, vai arī analīzes aplēšot jāņem vērā tilpuma maiņa. Sekojošā tabulā ir norādītas korektūras, kas izdarāmas pie 1000 ccm ūdens vai decinormāla šķīduma, kuŗa temperatūra nav līdzīga mērtrauka normalai temperatūrai: 15°, lai atrastu tilpumu, kādu tie ieņemtu pie 15°:

+ 5° .	+0,60	+ 15° .	0,00	+ 20° .	—0,76
+ 10° .	+0,46	.	.	+ 25° .	—1,79

Ja, piemēram, no bīretes, kuŗa normalā temperatūra ir 15°, esam izlaiduši 25 ccm decinormāla šķīduma, kuŗa temperatūra bija 20°, tad īstais, uz 15° reducētais tilpums būs

$$25 - \frac{0,76 \cdot 25}{1000} = 24.981 \text{ ccm.}$$

Kā redzams no tabulas, tad korekturas ūdenim un decinormaliem šķīdumiem pie 10^0 lielas temperatūru starpības nepārsniedz $0,179^0\%$, kamdēļ arī pie parastiem darbiem, ja nav vajadzīga sevišķi liela noteiktība, tās var arī neievērot.

Mērtrauku pārbaude. Vācijas fabrikas izgatavo trīs mērtrauku šķiras.

Pirmās šķiras mērtrauki tiek kalibrēti, iesvērot tanīs vajadzīgo ūdens daudzumu, un pēc tam vēl tiek pārbaudīti valsts laboratorijās; šīs šķiras mērtrauku pielaižamās kļūdas ir noteiktas ar likumu, un to lielums ir maziem mērtraukiem (10 ccm pipetes) — $0,2^0\%$ no mērtrauka tilpuma, vidējiem (25 ccm biretes) — $0,12^0\%$ un lieliem (1000 ccm mērkolbas) — tikai $0,025^0\%$.

Otrās šķiras mērtrauki arī tiek kalibrēti ar iesvēršanu, bet valsts laboratorijās pārbaudīti netiek, un to kļūdas nav zināmas, tomēr tie noteiktības ziņā neatšķiras no pirmās šķiras traukiem un ir daudz lētāki. Šīs šķiras traukus apzīmē ar uzrakstu «Normal».

Trešās šķiras mērtrauki tiek kalibrēti, iemērījot tanīs vajadzīgo ūdens tilpumu ar sevišķu aparātu palīdzību; šīs šķiras mērtrauku noteiktība ir vismazākā, bet ja tie ir ražoti lielās pazīstamās fabrikās, tad to kļūdas lielākas par pielaižamām nebūs.

Ja rodas šaubas par mērtrauku pareizību, tad tie pārbaudāmi, izsvērot tos ar destilētu ūdeni: mērkolbas nosvēr, tukšas un piepildītas līdz svītrai ar ūdeni; pipetes piepilda ar ūdeni, iztukšo nosvērtā sveķamā glāzītē, ko pēc tam atkal nosvēr; biretes piepilda līdz nullei un tad ielaiž nosvērtā sveķamā glāzītē 5, 10, 15 u. t. t. ccm, no nulles sākot. Zinot ūdens svaru, var aplēst mērtrauka tilpumu, ievērojot sekojošo tabulu, kuŗā aprādīts, cik gramu dažādu

temperatūru ūdens jāiesver litra mētraukā, kuŗa normalā temperatūra ir 15° , lai tas būtu piepildīts līdz svītrai, pie normalā gaisa spiediena un 15° gaisa temperatūras:

10° . . . 998,529	15° . . . 998,063	20° . . . 997,301
11° . . . 461	16° . . . 997,934	21° . . . 117
12° . . . 381	17° . . . 792	22° . . . 996,922
13° . . . 287	18° . . . 640	23° . . . 717
14° . . . 181	19° . . . 475	24° . . . 502

Šie skaitļi jāpamazina par $0,067$, ja mētrauku normalā temperatūra ir $17,5^{\circ}$, un par $0,135$, ja tā ir 20° .

Ja, piemēram, esam atraduši, ka 20 ccm pipete, kuŗas normalā temperatūra ir 15° , satur $20,045$ g 20° silta ūdens, tad tās īsto tilpumu atradīsim no proporcijas:

$$\begin{array}{r} 1000 \text{ ccm} 997,301 \text{ g} \\ X 20,045 \text{ g} \\ \hline \end{array}$$

$$X = \frac{20,045 \cdot 1000}{997,301} = 20,09 \text{ ccm}$$

Mētraukus izsverot, tie jāpilda un jāiztukšo tādā pašā kārtā, kādā tie tiks lietoti darbā. Protams, tiem jābūt pilnīgi tīriem. No tīra mētrauka šķidrums notek pilnīgi, neatstājot karājamies pie sienām atsevišķus pilienus. Mētraukus tīra, tos kādu laiku skalojot ar 10% nātrija bichromāta šķīdumu koncentrētā sērskābē. Nav ieteicams turēt mētraukus vaļējus, jo tad tie atkal ātri paliek netīri, bet tos vajaga aiztaisīt ar aizbāzni vai apsegt ar sausu mēģināmo stobriņu.

Šķīdumu gatavošana.

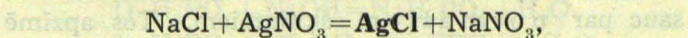
Empiriskie un normalie šķīdumi. Tilpumanalizē lietojamos šķīdumus var gatavot dažādās koncentra-

cijās, piemērojot tās praktiskām vajadzībām. Ja šķīdums lietojams tikai vienas vielas daudzkārtējai noteikšanai (piem. fabriku laboratorijās), tad ir izdevīgi lietot tādas koncentrācijas šķīdumus, ka pielietā reaģenta kubikcentimetru skaits lai būtu līdzīgs noteicamās vielas daudzumam gramos. Atgriežoties pie ievadā apcerētā piemēra — sudraba noteikšanas, mēs varētu pagatavot tādu natrija chlorīda šķīdumu, kuŗa 100 ccm nogulsnē 1 g sudraba. Ja analīzei mēs ņemtu 1 g kausējuma un sudraba nogulsnēšanai būtu vajadzīgi 45 ccm, tad sudraba daudzums šai gramā būtu 0,45 g un sudraba saturs kausējumā 45%.

Protams, ne tikai aplēšanas vienkāršība noteic šķīdumu koncentrācijas izvēli. Izdevīgi ir lietot atšķaidītus šķīdumus, jo tad analīzes var veikt ar mazākiem reaģentu un analizējamās vielas daudzumiem, bet atšķaidītos šķīdumos daudz reakcijas norit gausi, un grūti ir novērojamas reakcijas beigas. Ja grūti ir pagatavot analizējamās vielas viendabīgu vidējo paraugu, tad analīzei jāņem vairāk vielas, un ērtāk būs lietot koncentrētākus reaģentu šķīdumus, ja to pieļaus reaģentu šķīstamība.

Šķīdumus, kuŗu koncentrācija ir izvēlēta no tīri praktiska viedokļa, sauc par empiriskiem.

Natrija chlorīda šķīdumu sudraba nogulsnēšanai varētu gatavot arī no cita — teoretiska viedokļa. Kā redzams no nolīdzinājuma,



viena natrija chlorīda molekula reaģē ar vienu sudraba nitrāta molekulu, un viens sudraba atoms tiek nogulsnēts no viena chlora atoma. Tā kā natrija atomsvars ir 23,0, chlora — 35,5, sudraba — 107,9, slāpekļa — 14,0 un skābekļa — 16,0, tad viena

natrija chlorīda grammolekula ($23,0 + 35,5 = 58,5$ g) atbilst vienai sudraba nitrāta grammolekulai ($107,9 + 14,0 + 3 \cdot 16,0 = 169,9$ g); šie natrija chlorīda un sudraba nitrāta daudzumi ir līdzvērtīgi jeb ekvivalenti, tāpat kā viena natrija chlorīda grammolekula ar vienu sudraba gramatomu, vai viens chlora gramatoms ar vienu sudraba nitrāta grammolekulu. Ja vienu natrija chlorīda un vienu sudraba nitrāta grammolekulu atsevišķi izšķīdināsim ūdenī, tad šie šķīdumi reaģēs viens ar otru pilnīgi, pārvērdamies vienā sudraba chlorīda un vienā natrija nitrāta grammolekulā; nereaģējuša natrija chlorīda vai sudraba nitrāta pāri nepaliks.

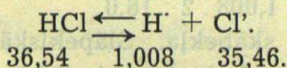
Ja ekvivalentus sudraba nitrāta un natrija chlorīda daudzumus, piem., desmito grammolekulas daļu, atšķaidīsim līdz vienādiem tilpumiem, piem., vienam litram, tad šie šķīdumi arī būs savā starpā līdzvērtīgi — kaut kāds natrija chlorīda šķīduma tilpums (12 ccm) nogulsnes līdzīgu sudraba nitrāta šķīduma tilpumu (arī 12; ne mazāk, ne vairāk).

Šo ekvivalences jeb līdzvērtības principu var piemērot visiem tilpumanalizē lietojamiem šķīdumiem, noteicot par līdzvērtības vienību vienu ūdeņraža gramatomu (1,008 g). Vielās daudzumu gramos, kas reakcijā atbilst vienam ūdeņraža gramatomam, sauc par gramekvivalentu jeb normālsvaru, un šķīdumus, kas litrā satur vienu gramekvivalentu, sauc par normāliem šķīdumiem. Tos apzīmē ar burtu N jeb n; ja šķīdums litrā satur tikai kādu gramekvivalenta daļu (piem., pusi vai ceturtdaļu), tad to apzīmē ar skaitli

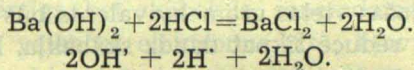
$$\left(\frac{1}{2}n, \frac{n}{2} \text{ vai } \frac{1}{4}n, \frac{n}{4} \right).$$

Lai noteiktu kādas vielas gramekvivalentu, jāzina, kā tā reakcijā darbojas, ievērojot, ka bieži viena un tā pati viela dažādos apstākļos reaģē dažādi, un tai tamdēļ var būt vairāk dažādu gramekvivalentu.

Neitralizācijas reakcijās skābes darbojas ar saviem ūdeņraža ioniem, un par skābes gramekvivalentu skaita to skābes daudzumu, kas dotā reakcijā var atdalīt pavisam 1,008 g ūdeņraža ionu. Sālskābes gramekvivalents ir līdzīgs tās grammolekulai, jo tā, pilnīgi disociējot, var dot vienu ūdeņraža gramatomu:



Par sārmu gramekvivalentu sauc to daudzumu, kuŗa neitralizācijai vajadzīgi 1,008 g ūdeņraža ionu. Barija hidroksida gramekvivalents ir līdzīgs pusgrammolekulai, jo vienas barija hidroksida grammolekulas neitralizēšanai vajadzīgi divi sālskābes gramekvivalenti, kas satur divus ūdeņraža gramatomus:



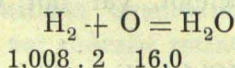
Kā jau minēts, var būt gadījumi, kad vienai un tai pašai vielai ir vairāki gramekvivalenti. Piem., neitralizējot fosforskābi H_3PO_4 ar natrija hidroksidu, iespējamās divas reakcijas:

- 1) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
- 2) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$

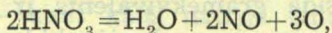
Titrējot metiloranžu (skat. 51. lpp.) klātbūtnē varam konstatēt pirmās reakcijas beigas, kad tikai viens ūdeņraža atoms apmainīts pret natriju, turpretim izdarot titrēšanu fenolftaleīnā klātbūtnē, fosforskābi varam notitrēt pēc

otrās reakcijas. No tā redzams, ka fosforskābe attiecībā pret metiloranžu ir vienbaziska un tās gramekvivalents ir vienāds ar molekularsvaru, bet attiecībā pret fenolftaleīnu divbaziska un gramekvivalents = $\frac{H_3PO_4}{2}$.

Oksidēšanas reakcijās par oksidējošās vielas gramekvivalentu sauc tādu daudzumu, kas reducējošām vielām spēj atdot tik daudz skābekļa, cik vajadzīgs 1,008 g ūdeņraža oksidēšanai saskaņā ar reakciju

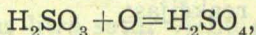


tā tad $16/2 = 8$ g skābekļa. Slāpekļskābes, kā oksidējošas vielas, gramekvivalents ir līdzīgs grammolekulas trešdaļai, jo divi slāpekļskābes grammolekulas reducējoties spēj atdot trīs skābekļa gramatomus:



kuņi spēj oksidēt sešus ūdeņraža gramatomus; slāpekļskābes gramekvivalents tamdēļ ir grammolekulas divi sestdaļas jeb viena trešdaļa.

Reducējošās vielas gramekvivalents būs tāds daudzums, kas reducē tikpat daudz skābekļa, kā 1,008 g ūdeņraža. Sēra paskābes gramekvivalents ir līdzīgs grammolekulas pusei, jo vienas sēra paskābes grammolekulas oksidēšanai ir vajadzīgs viens skābekļa gramatoms:



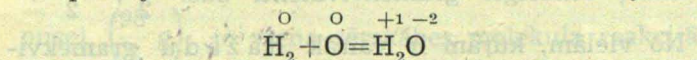
bet viens skābekļa gramatoms spēj oksidēt divi ūdeņraža gramatomus.

Nogulsnēšanas reakcijās, kuņas pa lielāki daļai ir apmaiņas reakcijas, vielu gramekvivalentus noteic pēc iespējas pieturoties pie tiem gramekvivalentiem, kas tām būtu neitralizācijas reakcijās.

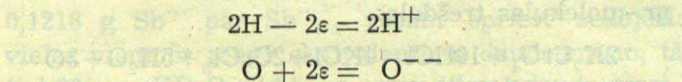
Ja reakciju nolīdzinājumus rakstām ionos, tad ūdeņraža gramatomam (1,008 g) atbilstošais ekvivalences mērogs ir viens faradejs (96540 kulonu) pozitīvās vai negatīvās elektrības, ko formulās apzīmē ar punktu vai komatu. Neitralizācijas un apmaiņas reakcijās gramekvivalenti būs tie daudzumi, kas saistīti ar vienu faradeju pozitīvās vai negatīvās elektrības, piem. H' (1,008 g), Na' (23,0 g), Cl' (35,46 g), $\frac{SO_4''}{2}$ ($\frac{96}{2}$ g) vai atbilstošie nedisociētu vielu daudzumi, piem. HCl , $NaCl$, $\frac{Na_2SO_4}{2}$ u. t. t.

Gramekvivalents oksidēšanas un reducēšanas reakcijās no ionu teorijas viedokļa.

Aplūkojot visvienkāršāko oksidēšanas reakciju

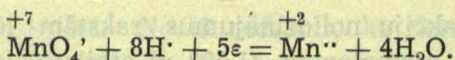


redzam, ka ūdeņradis no nullvērtīga ir kļuvis pozitīvi vienvērtīgs, bet skābeklis, saņemdam no ūdeņraža divus valences elektronus (2ϵ), kļuvis negatīvi divvērtīgs. Lietojot ionu nolīdzinājumus, varam rakstīt to šādi:



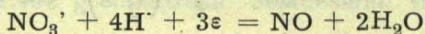
Tā tad viens ūdeņraža atoms oksidējoties atdod vienu elektronu. Šo apstākli oksidēšanas un reducēšanas reakcijās ņem kā pamatu ekvivalentsvara, resp. gramekvivalenta noteikšanai.

Piem., mangānometrijā MnO_4' -ions skābā vidē reaģē šādi:



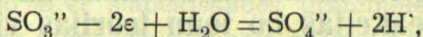
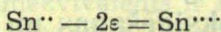
Šeit MnO_4' saņem 5 elektronus, t. i. tik daudz, cik varētu atdot 5 ūdeņraža atomi oksidējoties, kādēļ KMnO_4 ekvivalentsvars (gramekvivalents) oksidēšanas reakcijās skābā vidē būs $\frac{\text{KMnO}_4}{5}$.

Nitrācija gramekvivalents saskaņā ar reakciju:



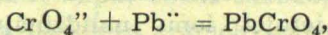
būs vienāds ar gramiona trešdaļu.

Reducējošu ionu ekvivalenti spēj atdot vienu elektronu, piem.:

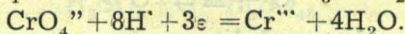
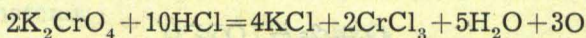


kādēļ attiecīgie gramekvivalenti būs: $\frac{\text{Sn}^{2+}}{2}$, $\frac{\text{SO}_3^{2-}}{2}$.

No vielām, kuņām ir vairāk dažādu gramekvivalentu, var minēt kalija chromātu. Nogulsnes šānas reakcijā tā gramekvivalents ir vienāds ar gr.-mol. pusi, saskaņā ar reakciju:



bet oksidēšanas reakcijās tā gr.-ekviv. ir gr.-molekulas trešdaļa:



Tilpumanalīžu aplēses. Lietojot šķīdumus, kuņu koncentrācijas ir izteiktas ar vielu gramekvivalentiem, panākam arī vienkāršāku rezultātu aplēšanu, jo tā kā vienas vielas gramekvivalents vai tā daļa vienmēr reaģē ar otras vielas gramekvivalentu vai līdzīgu daļu, tad arī vienādi normali šķīdumi, kas

vienādos tilpumos satur vienādas gramekvivalenta daļas, būs līdzvērtīgi, reaģējot vienādiem tilpumiem.

Ja nezināma NaOH daudzuma neitralizēšanai vajaga 20 ccm $n/10$ H_2SO_4 , tad NaOH ir bijis tik daudz, cik ir 20 ccm $n/10$ NaOH šķīdumā. Lai aplēstu NaOH daudzumu gramos, vispirms jāatrod, cik gramu NaOH ir 1000 ccm $n/10$ NaOH šķīduma — viena gramekvivalenta ($23 + 16 + 1 = 40$ g) desmitā daļa, un pēc tam 20 ccm:

$$\begin{array}{r} 1000 \text{ ccm } n/10 \text{ NaOH} - 4 \text{ g NaOH} \\ 20 \text{ " " " " } - x \text{ " "} \end{array}$$

$$x = \frac{4 \cdot 20}{1000} \text{ g NaOH}$$

Lai aplēstu, cik gramu H_2SO_4 ir 500 ccm $n/20$ šķīdumā neitralizēšanas reakcijām, jāatrod vispirms H_2SO_4 gramekvivalents, kas līdzinās grammolekulas pusei ($\frac{98}{2}$ g), jo viena sērskābes molekula reakcijā darbojas ar divi H grammiem. Vienā litrā $n/20$ šķīduma būs gramekvivalenta divdesmitā daļa, bet 500 ccm — vēl divreiz mazāk.

Lai aprēķinātu, cik normals (cik gramekvivalentu satur litrā) $KBrO_3$ šķīdums, kuŗa 20 ccm oksidē 0,1218 g Sb^{III} par Sb^{V} , varam spriest sekojoši: vielas vienmēr reaģē ekvivalentiem daudzumiem, tā tad 20 ccm $KBrO_3$ šķīduma satur tikpat daudz gramekvivalentu kā 0,1218 g Sb. Antimona gramekvivalents ir līdzīgs gramatoma pusei ($\frac{121,8}{2} = 60,9$ g), jo $Sb^{III} - 2e = Sb^{V}$ vai $Sb_2O_3 + O_2 = Sb_2O_5$. Tamdēļ gramekvivalentu daudzumu 0,1218 gramos Sb atradīsim no porcijas:

$$\begin{array}{r} \frac{121,8}{2} \text{ g Sb} - 1000 \text{ ccm} - 1n \\ 0,1218 \text{ „} \quad \quad \quad 20 \text{ „} - x \end{array}$$

$$x = \frac{1 \cdot 2 \cdot 0,1218 \cdot 1000}{121,8 \cdot 20} = n/10,$$

t. i. KBrO_3 šķīdums ir decinormals.

Titrs, titra šķīdumi, titrēšana. Skaitļi, kas norāda, cik gramu vielas šķīdums satur litrā vai cik miligramu kubikcentimetrā, sauc par šķīduma titru, piem. normalas sālsskābes titrs ir 36,46, jo tā satur tikdaudz gramus chlorūdeņraža litrā. Tilpumanalizē lietojamos noteiktas koncentrācijas šķīdumus sauc par titra šķīdumiem, un tilpumanalīzes galveno darbību — viena šķīduma pilināšanu otrā līdz reakcijas beigām šo šķīdumu titru salīdzināšanas nolūkā — par titrēšanu.

Normalu šķīdumu gatavošana. Normalās vielas. Lai pagatavotu normalu šķīdumu, jānosveļ uz pulksteņstikla vai sveķamā glāzītē viens vielas gramekvivalents; viss jāiebeļ tīrā litra mērkolbā; jāpiepilda līdz pusei ar ūdeni, tikmēr jākrata, kamēr visa viela izšķīst; tad jāpieleļ ūdens līdz kaklam, atkal labi jāsamaisa; jāuzpilda ūdens līdz svītrai, jāuzliek aizbāznis un pilnīgi jā sajauc šķīdums, reizes 10 apgriežot kolbu ar aizbāzni uz leju.

Šādi pagatavots šķīdums ir noteikti normalšķīdums tikai tajos gadījumos, kad nosvērtās vielas sastāvs pilnīgi atbilst formulai, pēc kuŗas aplēsts gramekvivalents, t. i. kad viela ir pilnīgi tīra, bez citu vielu piemaisījumiem, tās sastāvs ar laiku nemainās (oksidēšanās, reducēšanās, kristalūdens zaudēšanas dēļ) un kad to šķīdumu koncentrācija arī nemainās. Vienas, kuŗām šīs īpašības piemīt un no kuŗām tamdēļ

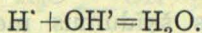
iespējams pagatavot pilnīgi noteiktas koncentrācijas šķīdumus, nosverot vajadzīgo vielas daudzumu un atšķaidot līdz vajadzīgam tilpumam, sauc par *normālām vielām*. Normalu vielu šķīdumus lieto citu vielu šķīdumu koncentrācijas noteikšanai, un tamdēļ tos gatavo ne mazāk par 500 ccm, lai to noteiktība būtu lielāka.

Tilpumanalizes iedalīšana.

Tilpumanalīze sadalās: 1) Acidimetrijā un alkalimetrijā, 2) oksidimetrijā un 3) sedimentrijā.

1. Acidimetrija un alkalimetrija

māca noteikt skābju un sārma daudzumus. Lai noteiktu kāda sārma daudzumu, to titrē ar zināmas koncentrācijas skābes šķīdumu, un otrādi. Titrējot norisinās neitralizēšanas reakcija — skābes ūdeņraža ioni un sārma hidroksilioni savstarpīgi neitralizējas:



Neitrālā šķīdumā, tāpat kā tīrā ūdenī, H' un OH' koncentrācijas ir vienādas — pie 23° litrā atrodas 10^{-7} grammolu, tā tad $1,008 \cdot 10^{-7}$ gramu H' un $17 \cdot 10^{-7}$ gramu OH' . Skābos šķīdumos H' koncentrācija ir lielāka, sārmainos — mazāka par 10^{-7} gramoliem litrā. Lai titrējot varētu notvert acumirkli, kurā šķīdums top neitrals, jālieto indikatori. Acidimetrijā un alkalimetrijā visbiežāk lieto divi indikatorus — metiloranžu un fenolftaleīnu.

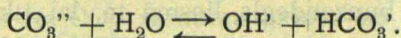
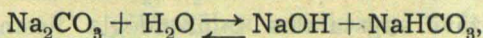
Metiloranžs ir dimetilaminoazobenzolsulfoskābe vai tās nātrija sāls. Kā indikatoru lieto 0,1% ūdens šķīdumu, kas sārmainos šķīdumos un tīru ūdeni nokrāso dzeltenus, skābus — sarkanus. Titrē-

šanai jālieto pēc iespējas maz indikatora — tikai tik daudz, cik vajadzīgs, lai šķīdums būtu vāji nokrāsots, parasti 1—2 pilieni, citādi krāsas maiņa nav asa. Krāsas maiņa ir arī jo asāka, jo koncentrētāki ir titrējamie šķīdumi, kamdēļ ieteicams šķīdumus nevajadzīgi neatšķaidīt, strādāt ar apmēram vienādas koncentrācijas šķīdumiem un titrēšanai ņemt vienādus šķīdumu tilpumus, kā analīzi titrējot, tā šķīdumu titrus noteicot. Tā kā vieglāk ir novērot dzeltenās krāsas pārvēršanos rozā, tad ieteicams titrēšanu beigt ar skābi, lai gan šķīdums ir vistuvāk neitralam tad, kad brūnganā krāsa tikko pārgājusi dzeltenā (brūni sarkanā jeb laša krāsā); katrā ziņā ieteicams titrēt vienmēr vienādā kārtā, ļejoj sārmam vienmēr klāt skābi, vai — skābei klāt sārmu.

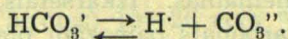
Metiloranžs lietojams kā stipru, tā vāju sārmu, bet tikai stipru skābju titrēšanai. Vājās neorganiskās skābes (HCN , B_2O_3 , As_2O_3 , CrO_3) nemaz neietekmē metiloranža krāsu; sērūdeņraža un ogļskābes piesātinātos šķīdumus metiloranžs nokrāso oranži sarkanus. Organiskās skābes metiloranža klātbūtnē tieši titrēt nevar. Arī karstus šķīdumus metiloranža klātbūtnē titrēt nevar, jo krāsas maiņa nav asa.

Fenolftaleīnu lieto kā 1% spirta šķīdumu. Sārmainus šķīdumus tas nokrāso sarkanus, skābus — atstāj bez pārmaiņas. Fenolftaleīns lietojams kā organisku, tā neorganisku skābju, bet tikai stipru sārmu titrēšanai. Fenolftaleīns ir ļoti jūtīgs arī pret vājām skābēm, kamdēļ titrēšana bieži vien jāizdara karstumā, lai atturētu ogļskābi, kas vienmēr atrodama gaisā. Stipru sārmu koncentrēti šķīdumi arī atkrāso fenolftaleīnu, bet krāsa atkal parādās, ja šķīdumu atšķaida.

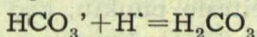
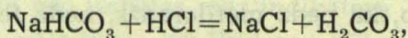
Jāievēro, ka nedz metiloranžs, nedz fenolftaleīns nenorāda īsto neitrālo punktu, kad šķīdumā ir 10^{-7} molu H' litrā: metiloranžs maina savu krāsu, kad šķīdumā ir $10^{-8,1}$ līdz $10^{-4,4}$ molu H' , fenolftaleīns — pie $10^{-8,2}$ līdz 10^{-10} . Tā tad metiloranžs maina savu krāsu, kad šķīdums patiesībā ir vāji skābs, fenolftaleīns — kad tas ir vāji sārmainš. Tamdēļ arī ir iespējams, ka vienu un to pašu šķīdumu metiloranžs apzīmē par sārmainu, bet fenolftaleīns — par skābu. Piem., ja līdztekus titrēsim divi vienādus sodas šķīduma daudzumus ar sālsskābi abu indikatoru klātbūtnē, tad novērosim, ka fenolftaleīns jau norādīs skābu reakciju, kad metiloranžs vēl būs dzeltens, un ka sodas neitralizēšanai metiloranža klātbūtnē vajaga divreiz vairāk sālsskābes. Šī parādība izskaidrojama sekojoši: soda šķīdumā hidrolizējas, pie kam rodas OH' :



Ja šķīdumam lēni pilināsim klāt sālsskābi, tad vispirms tiek neitralizēti hidroksilioni. Kad tie būs neitralizēti, šķīdumā paliks nātrija bikarbonats, kas gandrīz nemaz nehidrolizējas, kamdēļ šķīdumā būs tikai nātrija un bikarbonāta ioni; pēdējais savukārt disociē tikai ļoti niecīgā mērā pēc reakcijas:



Ūdeņraža ionu koncentrācija šai šķīdumā būs nedaudz mazāka par 10^{-7} un fenolftaleīns zaudēs krāsu, jo tas maina krāsu jau tad, kad šķīdumā ir tikai 10^{-10} līdz $10^{-8,2}$ molu H' litrā. Metiloranžs, turpretim, maina savu krāsu tikai tad, kad viss bikarbonats ir sadalīts:

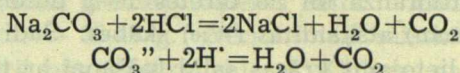


un bez tam vēl pielīti niecīgs sālsskābes pārākums, jo brīvā ogļskābe sadalās īonos ļoti mazā mērā, tā kā no ogļskābes vien radušos H' koncentrācija ir par mazu, lai notīktu pilnīga metīloranža krāsas maiņa.

Normalas vielas. Kā normalo vielu acidimetrijā un alkalimetrijā lieto tīru, chlorīdus, sulfātus un ūdenī nešķīstošus piemaisījumus nesaturošu un izkarsētu nātrija karbonātu. Analīzes vajadzībām ir pārdošanā pietiekoši tīrs nātrija karbonāts, ko apzīmē ar «pro analysi» — analīzei. Var arī pagatavot pietiekoši tīru Na_2CO_3 , izkarsējot NaHCO_3 , kas savas mazākās šķīstamības dēļ vieglāk iegūstams tīrā veidā. Tīro Na_2CO_3 vai NaHCO_3 vispirms izžāvē augstu virs bunsēdegļa liesmas, pēc tam karsē bunsēdegļa liesmā tā, lai tikai liesmas gāls pieskartos tīgēļa dibenam (270^0 — 300^0). Karsējot vajaga vairāk reizes apmaisīt vielu ar platīnas drāti vai smaili izvilktu stikla īrbuli. Pārāk stipri karsēt nav īeteicams, jo tad nātrija karbonāts sakūst, zaudēdams pa daļai ogļskābi. Pēc pusstundas karsēšanas tīgēli atdzēsina eksīkatorā, tad apsedz ar vāciņu, nosver, karsē vēl 15 minūtes un pārīecinās, ka svārs vāirs nemainās. Izkarsētais, ūdenī nesaturošais nātrija karbonāts pamazām pievelk miklumu, kamdēļ tas sverāms ātri.

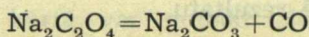
Tā kā deggāze satur sēra savīenījumus, kas sadeg par sēra dioksīdu, bet pēdējais varētu izspīest daļu ogļskābes no nātrija karbonāta, tad ļoti noteiktās analīzēs īeteicams tīgēli īelīkt slīpi gulošas asbestā plātnes caurumā, lai dūmgāzes netīktu tīgēli.

Saskaņā ar neutralizācijas reakciju:



natrija karbonata gramekvivalents ir līdzīgs gram-
molekulas pusei — $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{106}{2} = 53$ gramiem.

Natrija oksalatu, kas karsēts pārvēršas natrija karbonatā:



arī var lietot kā normalu vielu skābju titru noteikšanai. Sārmu šķīdumu koncentrāciju noteikšanai var lietot tīru, sīki kristalisku skābeņskābi $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Parastā skābeņskābe satur kalcija un kalija oksalatus un ir vairākkārt pārkristalizējama no karstas, atšķaidītas sālsskābes.

Sālsskābes noteikšana.

1. $n/10$ Na_2CO_3 šķīdumu gatavo no natrija karbonata, ko iegūst izkarsējot aprakstītā kārtā vajadzīgo natrija bikarbonata daudzumu.

2. Analīze, kuŗa tiek dota 100 ccm mērkolbā, jāatšķaida līdz svītrai.

Izskalo vairāk reizes ar dažiem kubikcentimetriem ielejamā šķīduma lietojamās mētraukus — bireti un pipeti, ielaiž tīrā porcelāna bļodiņā (ar pipeti vai no biretes) 10—20 ccm $n/10$ Na_2CO_3 , piepilina dažus metiloranža pilienus un no biretes pilina klāt sālsskābi saturošo analīzi, apmaisot ar stikla irbuli, kamēr šķīduma dzeltenā krāsa nepārvēršas brūnganā (laša krāsā), kuŗa no nākošā, jau liekā sālsskābes piliena top sarkana.

Uzzināšanai, kādai jābūt indikatora krāsai titrēšanas beigās, rīkojas sekojoši: destilētam ūdenim

pielej vienu pilienu (mākslīgā apgaismojumā vairāk!) metīloranža un no biretes 1—2 pilienus (0,04 līdz 0,08 ccm) atšķaidītas ($n/10$) skābes. Šādi iegūtais šķīdums lietojams krāsas salīdzināšanai ar titrējamo šķīdumu. Paraugšķīduma tilpumam jābūt apmēram vienādam ar titrējamā šķīduma tilpumu. Ieteicams titrēšanai ņemt tik daudz analīzes, lai pieļejamā šķīduma izietu ne mazāk par 10 ccm, jo tad nelielās nolases un citas gadījuma kļūdas relatīvi mazāk ietekmē rezultātu.

Titrēšana jāatkārto, kamēr dabūtie skaitļi neatšķiras viens no otra vairāk par 0,05 ccm. Ja starpības ir lielākas, tad tiek darīta kāda kļūda: šķīdumi mērkolbās nav samaisīti; biretes un pipetes nav iepriekš izskalotas ar ielejamiem šķīdumiem; biretes un pipetes ir netīras, kamdēļ šķīdums paliek karājoties pie sienām pilienu veidā; šķīdumi no bīretēm vai pipetēm tiek nolaisti pārāk ātri vai nevienādā kārtā; biretes stikla aizgrieznis laiž garām šķīdumu, kādēļ tas viegli iesmērējams ar vazelīnu; gumijas šļūtenē pie biretes, zem spiedņa, ir palicis gaisa pūslītis, ko var izdzīt, paceļot snīpi uz augšu un tad ļaujot šķīdumam tecēt; kubikcentimetru nolase netiek izdarīta vienādā kārtā; ir pielīti par daudz metīloranža, kamdēļ tā krāsas maiņa nav asa u. t. t.

3. Ja 10 ccm $n/10$ Na_2CO_3 neītralizēšanai ir bijuši vajadzīgi, piem., 10,34, 10,40 un 10,36 ccm analīzes, tad vidējais rezultāts būtu
$$\frac{10,34 + 10,40 + 10,36}{3} = 10,37 \text{ ccm.}$$
 Tā tad 10,37 ccm analīzes satur 10 ccm $n/10$ HCl. Visā analīzē (100 ccm) tad ir bijis
$$\frac{10 \cdot 100}{10,37} = 96,45 \text{ ccm } n/10 \text{ HCl.}$$

Jānodod sodas saturs analizē normalas sodas šķīduma kubikcentimetros.

Sodas aplēses piemērs.

Pieņemsim, ka \sim^*) $n/10$ HCl pārbaudē iegūti sekojoši dati:

10 ccm $n/10$ Na_2CO_3 — 10,5 ccm $\sim n/10$ HCl,
bet titrējot ar pagatavoto skābi sodas analīzi:

10 ccm sodas — 15 ccm $\sim n/10$ HCl.

Uz visu analīzi (100 ccm) — X

$$X = \frac{15 \cdot 100}{10} = 150 \text{ ccm } \sim n/10 \text{ HCl.}$$

Tālāk pēc trejskaitļu likuma sodas saturs aplēšams šādi:

10 ccm	$n/10$ Na_2CO_3	— 10,5 ccm	$\sim n/10$ HCl
x		— 150	„ „

$$X = \frac{10 \cdot 150}{10,5} = 142,86 \text{ ccm } n/10 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Izteiksmi $\frac{10}{10,5}$ sauc par sālskābes faktoru.

Tas rāda, ar cik kubikcentimetriem $n/10$ Na_2CO_3 notitrējams viens kubikcentimetrs sālskābes jeb cik 1 ccm HCl satur kubikcentimetrus decinormālas sālskābes.

Faktors vispār izsakāms šādi: $f = \frac{\text{normālsķīd. ccm}}{\text{pētāmā šķīd. ccm}}$

Parasti tilpumanalīzes aplēses vienmēr izdara lietojot faktoru. Minētā piemērā sodas aplēse ar faktoru tad izdarāma saīsinātā veidā:

$$x = 150 \cdot \frac{10}{10,5} = 142,86 \text{ ccm } n/10 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

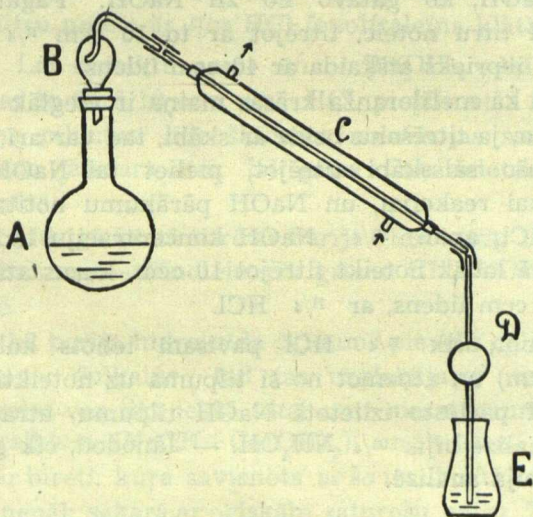
*) \sim nozīmē „aptuveni“.

Līdzīgā kārtā var titrēt NaOH, KOH, NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, kā arī noteikt alkaliju daudzumus cianidos, sulfidos, arsenitos un boratos, jo šajos savienojumos attiecīgās skābes ir vājas un metiloranžu sarkanu nekrāso.

Amonjaka noteikšana.

Ja amonija sāļi vāra ar natrija hidroksida šķīdumu, atdalās amonjaks, ko uztver zināmā $n/4$ sāļsskābes daudzumā. Sāļsskābes pārākumu attitrē ar apmēram $n/4$ NaOH, kuŗa koncentrāciju noteic ar $n/4$ HCl.

Amonjaka noteikšanai jāsastāda sekojošs aparats: 500 ccm Jēnas stikla kolbai A piemēro gumijas aizbāzni ar caurumu pilienu uztvērējam B, kuŗa otrs



gals pievienots dzesētājam C. Tā lejasgalam ar gumijas šļūtenes gabaliņu pievieno pipeti D, kuŗas galu ielaiž kolbā E.

Kolbā E ielaiž precīzi 50 ccm $n/4$ HCl un pipetes D galu ielaiž skābē. Analīzi, kuŗa tiek dota kolbā A, atšķaida ar 75 ccm ūdens, tad iemet sarkana lakmusa papīra gabaliņu, lej klāt 10% NaOH šķīdumu līdz sārmainai reakcijai un vēl 15 ccm pārākumu, savieno tūlīt kolbu A ar pilienu uztvērēju un dzesētāju, caur kuŗu sāk laist ūdeni, un, ar bunsendegli kolbu A karsējot, pārdestilē kolbā E pusi no šķīduma. Jāievēro, ka tvaicējot nedrīkst pārtraukt kolbas A sildīšanu, jo citādi skābe no kolbas E var pārskriet kolbā A: Pārтваicēšanu beidzot, vispirms atvieno pilienu uztvērēju no dzesētāja, pēc tam nodzeš uguni un noslēdz ūdeni. Atvieno pipeti D no dzesētāja un ieskalo ar ūdeni skābes atliekas no pipetes D kolbā E.

Pārpalikušo, amonjaka neneitralizēto, skābi visu turpat kolbā E titrē metiloranža klātbūtnē, ar apm. $n/4$ NaOH, ko gatavo no 2n NaOH. Pagatavotā NaOH titru noteic, titrējot ar to 10 ccm $n/4$ HCl, kuŗus iepriekš atšķaida ar 40 ccm ūdens.

Tā kā metiloranža krāsas maiņa ir vieglāk novērojama, ja titrēšanu beidz ar skābi, tad var arī, pārpalikušo sālskābi titrējot, pieliet tai NaOH līdz baziskai reakcijai, un NaOH pārākumu notitrēt ar $n/4$ HCl; apm. $n/4$ NaOH koncentrāciju tādā gadījumā labāk noteikt titrējot 10 ccm, kuŗus atšķaida ar 40 ccm ūdens, ar $n/4$ HCl.

Zinot, cik $n/4$ HCl pavisam ieliets kolbā E (50 ccm) un atņemot no šī tilpuma uz noteikti $n/4$ NaOH pārlēsto izlietotā NaOH tilpumu, atradīsim, cik analizē bijis $n/4$ NH_4OH . — Jānodod, cik gramu NH_3 bija analizē.

Amonjaka aplēses piemērs:

Pieņemsim, ka pārpalikušās skābes notitrēšanai patērēti 12 ccm $\sim n/4$ NaOH, bet NaOH koncen-

Barija hidroksīda šķīduma titru var noteikt arī ar skābeņskābes šķīdumu, ko gatavo atšķaidot līdz litram

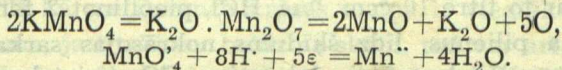
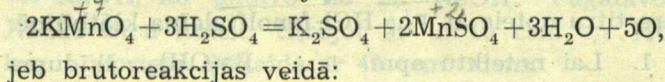
$$\frac{(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \cdot 10} = \frac{126,048}{20} = 6,3024 \text{ g tīras skābeņskābes.}$$

2. Oksīdimetrija.

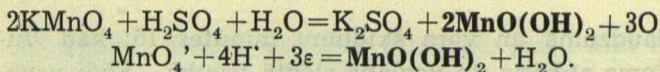
Šai tilpumanalīzes daļai ir īpatnējas reakcijas, kurās noteicamā viela tiek oksidēta vai pati oksidē. Svarīgākās oksīdimetrijas metodes ir mangānometrija un jodometrija.

a) Mangānometrija.

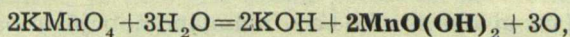
Nosaukums cēlies no kalija permangānāta, ko šai metodē lieto kā oksidējošo vielu:



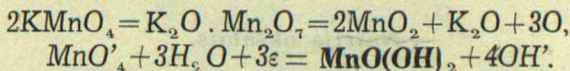
Skābos šķīdumos vijolētais permangānāta ions reducējas par divvērtīgo mangāna ionu, kuŗa krāsa atšķaidītos šķīdumos nemaz nav manāma. Titrējot ar kalija permangānāta šķīdumu kādu reducējošu vielu, novērosim, ka kalija permangānāta krāsa izzūd, ja vēl nav oksidēta visa reducējošā viela; pēc tam parādās kalija permangānāta atšķaidītā šķīduma rozainā krāsa un norāda reakcijas beigas, tā ka sevišķs indikators mangānometrijā nav vajadzīgs. Ja titrējamā šķīdumā nav pietiekoša skābes daudzuma, tad permangānāta reducējas tikai līdz četrvērtīgam mangāna ionam, kas hidrolizējas un nogulsnesas brūnā mangāna dioksīda hidrāta veidā:



Arī neitralos un baziskos šķīdumos norisinās līdzīga reakcija:



jeb brutoreakcija:



Šais gadījumos divi kalija permangānata molekulas atdod reducējošai vielai tikai trīs skābekļa atomus un nevis piecus, kā skābā šķīdumā; tamdēļ titrējot skābā vidē jā rūpējas par pietiekošu skābes daudzumu šķīdumā. Paskābināšanai parasti lieto sērskābi, jo sērskābes šķīdumos titrēšana ar kalija permangānatu norisinās bez traucējumiem.

Tā kā divi kalija permangānata molekulas skābā vidē atdod piecus skābekļa atomus, kas varētu oksidēt desmit ūdeņraža ekvivalentiem atbilstošu reducējošu vielu daudzumu, tad kalija permangānata

gramekvivalents būs $\frac{2\text{KMnO}_4}{10} = \frac{2 \cdot 158,03}{10} = 31,606 \text{ g}.$

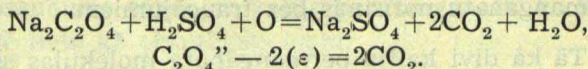
Parasti strādā ar decinormaliem šķīdumiem. Lai gan kalija permangānatu iegūst ļoti tīru, ar pilnīgi formulai atbilstošu sastāvu, tomēr pilnīgi normāla viela tā nav, jo tā šķīdums pirmās nedēļās pēc pagatavošanas maina savu koncentrāciju — top vājāks, oksidēdams visas oksidējamās vielas, kas atrodas ūdenī (putekļus, organiskus piemaisījumus, amonjaku u. t. t.). Kad visi ūdens piemaisījumi ir oksidēti, šķīduma titrs vairs nemainās. Lai pagatavotu ātrā laikā pastāvīgu kalija permangānata šķīdumu, ņem mazliet vairāk par teoretisko daudzumu kalija permangānata, saberž, izšķīdina to vajadzīgā ūdens

daudzumā un vāra šķīdumu minūtes 15; kad šķīdums atdzisis, to uzglabā slēgtā traukā. Šādi pagatavota kalija permangānata šķīduma koncentrāciju noteic ar normālo vielu palīdzību.

Normalās vielas mangānometrijā ir nātrija oksalāts, skābeņskābe, dzelzs un Mora sāls.

Nātrija oksalāts.

Pēc Serensena (Sørensen) priekšrakstiem pagatavotais nātrija oksalāts $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ no piemaisījumiem satur tikai niecīgu (0,10%) ūdens daudzumu, ko var aizdzīt, žāvējot sāli divi stundas 100° temperatūrā, bet šī operācija ir lieka, ja nav vajadzīga sevišķi liela noteiktība. Nātrija oksalāts oksidējas pēc sekojoša nolīdzinājuma:



Tā kā viens skābekļa atoms spēj oksidēt divi ūdeņraža ekvivalentus, tad nātrija oksalāta gram-ekvivalents būs

$$\frac{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2} = \frac{134}{2} = 67 \text{ g.}$$

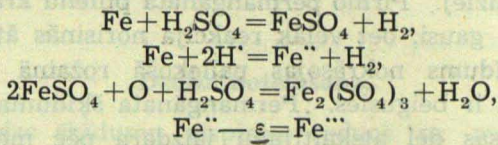
Lai veicinātu nātrija oksalāta šķīšanu ūdenī, to var paskābināt ar atšķaidītu sērskābi (1:5). Protams, nātrija oksalāta šķīduma gatavošanai labāki ņemt vārītu un atdzesētu, skābekli nesaturošu, ūdeni.

Līdzīgi nātrija oksalātam arī brīvo skābeņskābi $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ var lietot kā normālo vielu, tikai tās ūdens saturs var mazliet mainīties, ja tā nav tikko pārkristalizēta.

Dzelzs.

Tīru, elektrolītiskā ceļā iegūto dzelzi lieto kalija permangānata titra noteikšanai, ja jānoteic ir dzelzs

daudzumi. Dzelzi izšķīdina sērskābē, gaisu klāt nelaižot, un radušos ferosulfatu oksidē ar kalija permangānātu. Dzelzs gramekvivalents ir līdzīgs gramatomam, jo šķīdumā dzelzs pāriet kā divvērtīgā, bet divu dzelzs atomu oksidēšanai ir vajadzīgs tikai viens skābekļa atoms:



Elektrolitiskās dzelzs vietā lieto arī puķu vai kļaviņu drāti, kas satur apm. 99,70% dzelzs, bet kuņas sērskābes šķīdumā atrodamas vēl citas reducējošas vielas.

Mora sāls.

Mora sāls — feroamonija sulfats $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — arī satur divvērtīgu dzelzi, un tās gramekvivalents oksidēšanas reakcijās ir līdzīgs grammolekulai. Mora sāls bieži satur trīsvērtīgas dzelzs savienojumu piemaisījumus, un tās ūdens saturs arī var mainīties, kamdēļ ļoti noteiktās analizēs tā kā normalā viela nav lietojama.

Visērtāk kalija permangānata šķīduma koncentrāciju var noteikt ar natrija oksalātu vai skābeņskābi, jo no šīm vielām var pagatavot decinormalus šķīdumus, kas nemainās vairākus mēnešus, ja tie satur sērskābi. Dzelzs un Mora sāls šķīdumi turpretim oksidējas no gaisa skābekļa, kamdēļ tie katru reizi jāiesveļ, jāizšķīdina skābē un tūlīt jātitrē ar kalija permangānātu.

Kalija permangānata šķīduma titra noteikšanai smailkolbā vai vārglāzē ielaiž 10—20 ccm $n/10$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ šķīduma, pielej

10 ccm atšķ. H_2SO_4 (1:5), 50 ccm karsta ūdens un apmaisot pilina klāt kalija permangānātu. Tas turams bīretēs ar stikla aizgriezni, ko nedrīkst iesmērēt ar vazelīnu; ja tas tomēr jādara vai ja jālieto bīretes ar gumijas šļūteni, tad permangānata šķīdums ielejams bīretēs īsi pirms titrēšanas, un tā atliekas pēc titrēšanas jāizlej. Pirmo permangānata pilienu krāsa izzūd ļoti gausi, bet vēlāk reakcija norisinās ātri, un kad šķīdums nokrāsojas paliekošā rožainā krāsā, reakcija ir beigusies. Permangānata šķīduma tumšās krāsas dēļ atskaitījumi jāizdara pēc mēnesiņa augšējās malas.

Skābeņskābes (oksalskābes) noteikšana.

Mērkolbā doto analīzi atšķaida ar destilētu ūdeni līdz 100 ccm, saturu labi samaisa un ar pipeti ņem 20 ccm, kuŗus ielej smailkolbā; pielej vēl klāt ~ 10 ccm atšķaidītu H_2SO_4 (1:5), 50 ccm karsta (~ 80°) ūdens un apmaisot pilina klāt kalija permangānātu, kuŗa titrs nosakāms kā augstāk aizrādīts. Ja titrējot rodas brūns mangāna peroksīda nogulsnis, tad vēl pielejama sērskābe. Titrēšana beidzama, kad parādās tikko manāma rožaina nokrāsa.

Skābeņskābes aplēses piemērs.

Pieņemsim, ka uz 20 ccm $n_{/10} Na_2C_2O_4$ iziet 21 ccm ~ $n_{/10} KMnO_4$, tad $KMnO_4$ šķīduma faktors

$$f = \frac{20}{21}$$

Ja uz 20 ccm analīzes ($H_2C_2O_4$) iziet 30 ccm ~ $n_{/10} KMnO_4$, tad uz visas analīzes (100 ccm) izietu 150 ccm ~ $n_{/10} KMnO_4$. Tā tad analīze satur

$$\frac{20}{21} \cdot 150 \text{ ccm } n_{/10} H_2C_2O_4.$$

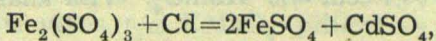
Ja šī koncentrācija izsakāma gramos, tad rīkojamies kā parasts:

$$1000 \text{ ccm } n/10 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \cdot 10} \text{ g}$$

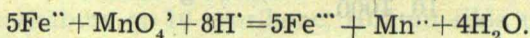
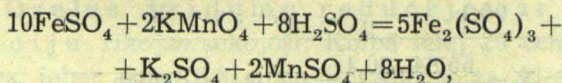
$$\frac{20}{21} \cdot 150 \text{ ,, ,, } - \text{ x.}$$

Dzelzs noteikšana.

Dzelzs šķīdumu vispirms reducē ar metaliskā kadmija palīdzību:



Divvērtīgās dzelzs sāls šķīdumu oksidē ar kalija permangānata šķīdumu:



1. Lai trīsvērtīgās dzelzs reducēšana norisinātos ātri, lieto smalku, elektrolitiskā ceļā iegūtu kadmija pulveri. Mazā filtrējamā caurulē ieliek stikla vates kušķi un uz tā uzber 4—6 ccm biezu kadmija kārtu. Cauruli iesprauž aizbāznī, un to uzliek uz smailkolbas. Caur šo kadmija filtru pilieniem laiž cauri 20 ccm analīzes, kuŗa notek smailkolbā jau pilnīgi reducēta. Beidzot filtru izskalo vairāk reizes ar vārītu, atdzesētu ūdeni, pielej smailkolbā 20 ccm sērskābes (1 : 5), kuŗa pagatavota no vārīta, atdzesēta ūdens, atšķaida ar 200 ccm tāda paša ūdens un tūlīt titrē ar permangānata šķīdumu, kamēr šķīdums nokrāsojas rožains.

2. Ja kalija permangānāta šķīduma titru noteicot tā iziet 10,1 ccm uz 10 ccm $n_{/10}$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, tad viens permangānāta šķīduma kubikcentimetrs ir

līdzvērtīgs $\frac{10}{10,1}$ ccm $n_{/10}$ KMnO_4 . Ja 20 ccm analīzes notitrēšanai bija vajadzīgs 18,2 ccm permangānāta, tad visas analīzes (100 ccm) oksidēšanai būtu

vajadzīgs $\frac{18,2 \cdot 100}{20} = 91,00$ ccm KMnO_4 , kas atbilst

$\frac{10 \cdot 91,0}{10,1} = 90,1$ ccm $n_{/10}$ KMnO_4 . Visā analīzē tam-

dēļ bijis 90,1 ccm $n_{/10}$ Fe^{++} šķīduma. Tā kā dzelzs gramekvivalents ir līdzīgs gramatomam, tad

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ ccm } n_{/10} \text{ Fe}^{++} & \cdot \cdot & \frac{55,84}{10} \text{ g Fe,} \\ 90,1 & \text{,,} & \cdot \cdot \quad \text{X} \end{array}$$

$$\text{X} = \frac{55,84 \cdot 90,1}{10 \cdot 1000} = 0,5031 \text{ g dzelzs.}$$

3. Ja dzelzs šķīdums satur sālsskābi, tad kalija permangānāts pa daļai oksidē arī to; reakcijas beigās arī grūtāk novērojamas, jo ferichlorīda dzeltenā krāsa traucē. Sālsskābes oksidēšanu gandrīz pilnīgi var novērst, pieliekot reducētām dzelzs šķīdumam mangāna sulfātu, kuŗa klātbūtnē divvērtīgā dzelzs tiek oksidēta daudz ātrāk, nekā chlorūdeņradis; ferichlorīda dzeltenā krāsa izzūd, ja šķīdumam pieliek fosforskābi maz disociētā bezkrāsas kompleksā ferifosfāta rašanās dēļ. Parasti šīs vielas savieno vienā šķīdumā, kas litrā satur 67 g kristaliskā mangāna sulfāta ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 138 ccm fosforskābes (ip. sv. 1,7) un 130 ccm konc. sērskābes (1,82). No šī (Reinhardt'a) maisījuma katrai titrēšanai ņem

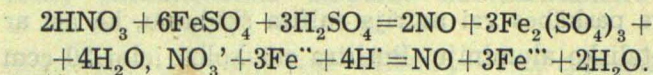
6—8 ccm un atšķaida titrējamo šķīdumu līdz 500 ccm.

Trīsvērtīgās dzelzs šķīdumu var reducēt arī ar sēra paskābes vai natrija sulfīta šķīdumu, kā arī ar metalisko alumīniju. Puslitra stāvkolbā ielej 20 ccm vāji skābās analīzes, uzvāra uz Ostvalda krāsns maizas liesmiņas, pilina klāt sēra paskābes vai NaHSO_3 šķīdumu līdz ferriionu krāsas izzušanai un vēl mazu pārākumu; tad pieliek 25 ccm H_2SO_4 (1 : 5) un vāra CO_2 straumē (skat. nākošā darba aparaturu), kamēr viss SO_2 aizdzīts, ko vislabāk var vērot, laižot no kolbas izejošo gāzi caur atšķaidītu sērskābi, kuņai piepilināts viens $n/10$ KMnO_4 piliens — ja 5 min. laikā permangānata krāsa neizzūd, tad viss SO_2 ir jau aizdzīts. Pēc tam atdzisina CO_2 straumē, atšķaida ar aukstu izvārītu ūdeni līdz 300 ccm un titrē.

Dzelzs šķīdumu reducējot ar alumīniju rīkojas sekojoši: Kolbā ielej 20 ccm analīzes, ieber apm. 0,3 g smalki sagrieztas Al-stiepuļes, paskābina ar 10 ccm konc. HCl un silda uz Ostvalda krāsns liesmiņas, kamēr viss Al izšķīst un Fe^{+++} reducējas par Fe^{++} . Pēc tam nodzeš uguni, laiž cauri CO_2 , kamēr kolba atdziest, atšķaida ar 200 ccm novārīta destilēta ūdens, pielej 7 ccm Reinhardt'a šķīduma, titrē ar KMnO_4 , kamēr rodas neilgu laiku paliekoša rozaina krāsa. Jāņem vērā, ka alumīnijs var saturēt reducējošus piemaisījumus ($\text{Fe}!$), kādēļ tas pārbaudāms ar t. s. «tukšo» mēģinājumu. Šim nolūkam izšķīdina atkal 0,3 g Al desmit kubikcentimetros konc. HCl , atdzesē ogļskābes straumē un nosaka, cik KMnO_4 iziet reducējošo piemaisījumu oksidēšanai. Ja, piem., uz 20 ccm analīzes iziet 5,48 ccm KMnO_4 , bet uz «tukšo» mēģinājumu 0,23 ccm KMnO_4 , tad analīzei izgājis 5,25 ccm KMnO_4 .

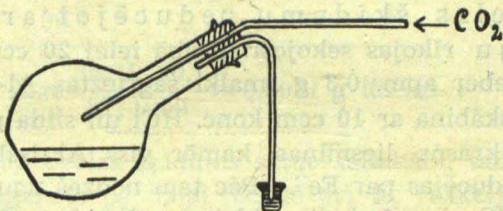
Slāpekļskābes noteikšana.

Slāpekļskābe oksidē ferosālis par ferisālīm:



Kad vāra zināmu ferosāls daudzumu ar tādu analīzes daudzumu, ka visa ferosāls lai netiktu oksidēta, tad pārpalikušo ferosāls daudzumu var noteikt, titrējot to ar kalija permangānata šķīdumu. Zinot, cik ferosāls ir reducējusi slāpekļskābi, var apļest tās daudzumu.

1. Sastāda aparātu ogļskābes iegūšanai (Kipa vai tamlīdzīgu) ar vienu skalotni, kuņā ielej ūdeni un dažus permangānata kubikcentimetrus; pielāgo 500 ccm apaļai stāvkolbai aizbāzni, caur kuņu iet divi



caurules — viena, gaŗāka, līdz kolbas vidum, otra — tikai kādu centimetru aiz aizbāžņa. Gaŗākās caurules ārējo galu savieno ar skalotni, īsākās — ar otru gaŗāku cauruli, kuņas galu var ielaist trauciņā ar ūdeni. Kad aparāts sastādīts, laiŗ caur to ogļskābi minūtes 10, lai izspiestu gaisu no ogļskābes iegūšanas aparāta un kolbas.

2. Nosver uz pulkstenstikla 1,8000 g Mora sāls, raugoties, lai sveramā sāli nebūtu brūnganu oksidējušos daļiņu, ieber to kolbā, kas pildīta ar ogļskābi,

pielej 20 ccm analizes, 40 ccm atšķ. HCl (2 d. konc. skābes, 1 d. ūdens), uzliek tūlīt aizbāzni, laiž cauri lēnu ogļskābes strāvu un, kolbu uzmanīgi salancinot, izšķīdina Mora sāli. Pēc tam silda kolbu 20 min. uz Ostvalda krāsns mazas liesmiņas, ko tura pēc iespējas tuvi kolbai, lai šķīdums pārāk neiztvaicētos. Beidzot tumši brūno šķīdumu vāra, kamēr tas top dzeltens (apm. $\frac{1}{4}$ stundu) un atdzesina, ogļskābes strāvu nepārtraucot. Atdzisušo šķīdumu atšķaida ar 400 ccm izvārīta, atdzesēta ūdens, pielej 6 ccm dzelzs noteikšanā aprakstītā mangāna sulfata šķīduma un tūlīt titrē ar kalija permangānātu, kamēr šķīdums nokrāsojas rožains.

3. Lai pārbaudītu Mora sāls sastāvu, nosver 0,9000 g, izšķīdina 20 ccm HCl (2 : 1), pieliek 6 ccm mangāna sulfata šķīduma, atšķaida līdz apmēram 450 ccm un titrē ar permangānātu.

4. Kalija permangānata šķīduma titru noteic ar natrija oksalata šķīdumu.

5. Jānoteic, cik gramu slāpekļskābes anhidrida N_2O_5 bija analizē. Vispirms jāapleš, cik decinormāla dzelzs šķīduma kubikcentimetriem ir līdzvērtīgi 1,8000 g Mora sāls. Kā jau agrāk redzējām, Mora sāls gramekvivalents oksidēšanās reakcijās ir līdzīgs grammolekulai, t. i. 392,15 g. Tamdēļ

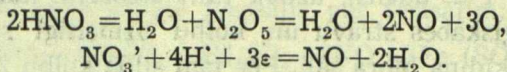
$$\frac{392,15}{10} \text{ g Mora sāls} - 1000 \text{ ccm } n/10 \text{ Fe}^{++};$$

$$\underline{1,800 \text{ g Mora sāls} - X}$$

$$X = \frac{1000 \cdot 10 \cdot 1,8}{392,15} = 45,9 \text{ ccm } n/10 \text{ Fe}^{++}.$$

Ja pārpalikušās divvērtīgās dzelzs oksidēšanai bija vajadzīgs, piemēram, 21,9 ccm $n/10$ $KMnO_4$, tad $(45,9 - 21,9) = 24,0$ ccm $n/10$ Fe^{++} ir oksidēti no slāpekļskābes, kuŗas 20 ccm analizes ir bijis 24 ccm

$n/10$ šķīduma. Slāpekļskābe oksidē pēc sekojošas schēmas:



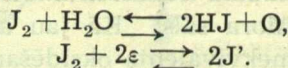
Slāpekļskābes anhidrida gramekvivalents būs līdzīgs molekulas sestai daļai $\frac{\text{N}_2\text{O}_5}{6} = \frac{108,01}{6} = 18,00 \text{ g N}_2\text{O}_5$.

Visā analizē ir bijis $\frac{24,0 \cdot 100}{20} = 120 \text{ ccm } n/10 \text{ N}_2\text{O}_5$, kas satur $\frac{18,00 \cdot 120}{10 \cdot 1000} = 0,2160 \text{ g N}_2\text{O}_5$.

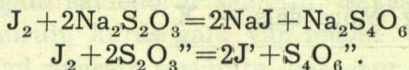
Ja Mora sāli pārbaudot atrasts, ka 0,900 g oksidēšanai vajadzīgs nevis $\frac{45,9}{2} = 22,95 \text{ cm } n/10 \text{ KMnO}_4$, bet cits daudzums, tad tas ņemams vērā aplēšanā.

b) Jodometrija.

Šai oksidimetrijas daļā kā oksidējošo vielu lieto jodu, kas reaģē pēc sekojošas schēmas:



Daudzas oksidējošas vielas savukārt spēj oksidēt jodūdeņradi; atbrīvotā joda daudzumu var noteikt, reducējot to ar natrija tiosulfata šķīdumu:



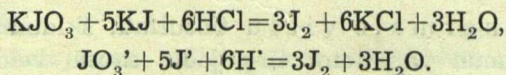
Kā indikatoru jodometrijā lieto stērķeļu šķīdumu, kas no visniecīgākiem joda daudzumiem nokrāsojas tumši zils. To gatavo izšķīdinot litrā karsta ūdens 2 g ar dažiem kubikcentimetriem auksta ūdens samaisītu šķīstošo stērķeļu.

Neviena no jodometrijā lietojamām titra vielām — ne jods, ne natrija tiosulfats — nav pilnīgi normalas vielas. Jodu var iegūt pilnīgi tīru, to vairākkārtīgi sublimējot, un tādu tīru jodu var lietot natrija tiosulfata šķīduma titra noteikšanai, izšķīdinot zinamu joda daudzumu koncentrētā kalija jodida šķīdumā (ūdenī jods nešķīst), atšķaidot ar ūdeni un titrējot ar natrija tiosulfatu. Joda šķīdumi, turpretim, nav pastāvīgi, un to koncentrācija pamazām mazinās joda iztvaicēšanās dēļ. Apmēram decinormalu joda šķīdumu gatavo, izšķīdinot vajadzīgo

daudzumu
$$\frac{J_2}{2 \cdot 10} = \frac{2 \cdot 127}{2 \cdot 10} = 12,7 \text{ g joda koncentrētā kalija jodida šķīdumā, ko iegūst no apm. 20 g kalija jodida un pēc tam atšķaidot šķīdumu līdz litram.}$$

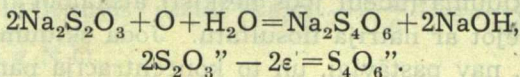
Joda šķīduma koncentrāciju parasti nosaka, titrējot 10 ccm joda šķīduma, kurus atšķaida līdz 100 ccm, ar zinamas koncentrācijas natrija tiosulfata šķīdumu, kamēr joda brūnā krāsa tikko vairs manāma, tad pielejot stērķeļu šķīdumu un turpinot titrēšanu līdz zilās krāsas izžūšanai.

Jāievēro, ka kalija jodids, kas vajadzīgs joda šķīduma gatavošanai, bieži satur arī kalija jodatu, kas skābā vidē reaģē ar kalija jodīdu, pie kam atdalās jods:

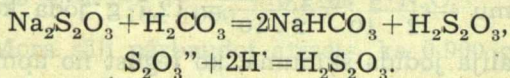


Skāba joda šķīduma koncentrācija būs lielāka par neitrāla šķīduma koncentrāciju. Ja ar joda šķīdumu titrējams skābs šķīdums, tad joda šķīduma titru nosaka ar sāļsskābi paskābināto joda šķīdumu titrējot ar natrija tiosulfata šķīdumu.

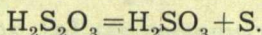
Nātrija tiosulfāta apmēram decinormalo šķīdumu gatavo, izšķīdinot līdz litram $\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{10} = \frac{248,2}{10} = 25$ gramus, jo tā gramekvivalents oksidēšanās reakcijās ir līdzīgs grammolekulai:



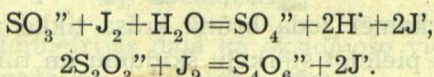
Tikko pagatavotā šķīduma titrs mainās — top lielāks, jo ūdens parasti satur ogļskābi, kas sadala tiosulfātu:



Brīvā tiosērskābe sadalās tālāk:



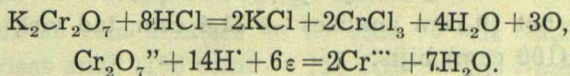
Radušās sēra paskābes oksidēšanai vajadzīgs vairāk joda, nekā tiosērskābes oksidēšanai:



Kad visa ogļskābe ir saistīta, nātrija tiosulfāta šķīduma titrs vairs nemainās ilgāku laiku. Tā kā destilētā ūdenī ogļskābes ir maz, tad to var neitralizēt, pielejot pagatavotam tiosulfāta šķīdumam dažus pilienus normala nātrija hidroksīda šķīduma.

Kā normalo vielu tiosulfāta šķīduma titra noteikšanai var lietot tīru jodu sausā veidā, bet biežāk lieto oksidējošu normalu vielu šķīdumus, kuri spēj oksidēt kalija jodīda šķīdumu, atdalīdami brīvu jodu. Tādas oksidējošas vielas ir kalija bichromāts $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kalija bijodāts $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ un arī zināmas koncentrācijas kalija permangānāta šķīdums. Visbiežāk lieto decinormalu kalija bichromāta šķīdu-

mu. Kalija bichromats ir viegli iegūstams pilnīgi tīrs, un pēc sausināšanas 130° temperatūrā tā sastāvs atbilst formulai. Kā oksidējoša viela tas darbojas sekojoši:



Tā gramekvivalents oksidēšanas reakcijās līdzinās grammolekulas sestai daļai $\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \frac{294,2}{6} = 49,033\text{g}$.

Natrija tiosulfata šķīduma titra noteikšanai ielaiž 500 ccm smailkolbā 10 ccm $\frac{n}{10} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 ccm kalija jodida šķīduma (1:20), 10 ccm sālsskābes (2:1), labi sajauc, pēc tam atšķaida līdz 200—300 ccm un pilina klāt natrija tiosulfatu līdz vāji dzeltenai krāsai, pielej 5—10 ccm stērķeļu šķīduma (ieteicams lietot vienmēr to pašu daudzumu), un tumši zilam šķīdumam pilina klāt tiosulfatu, kamēr zilā krāsa tikko izzūd, atstādama šķīdumu gaiši zaļu (trīsvērtīgā chroma šķīduma krāsa!).

Jāievēro, ka natrija tiosulfata šķīdums jāpilina klāt un titrējamais šķīdums jālancina, jo daudz tiosulfata uz reizi pielaižot var gadīties, ka daļa sadalās sērpaskābē, kamdēļ rezultāti būs mainīgi.

Ja lietojamais kalija jodids satur jodatu, tad ieteicams lietot vienmēr to pašu šķīduma daudzumu un noteikt, cik tiosulfata šķīduma vajadzīgs, lai reducētu jodu, ko izdala jodats: ņem 10 ccm kalija jodida šķīduma, atšķaida līdz 100 ccm, paskābina ar 5 ccm sālsskābes (2:1) un titrē ar natrija tiosulfatu. Atrastais daudzums jāņem vērā aplēšanā.

Chromskābes noteikšana.

Ar 10 ccm analīzes rīkojas, kā nātrija tiosulfāta šķīduma titru noteicot.

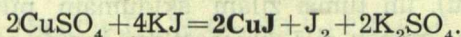
Ja 10 ccm n_{10} $K_2Cr_2O_7$ atbilst 10,20 ccm tiosulfāta, bet 10 ccm analīzes — 11,4 ccm, tad visā analīzē (100 ccm) bijis:

$$\frac{10 \cdot 11,4 \cdot 10}{10,20} \text{ ccm } n_{10} \text{ CrO}_3 \text{ šķīduma.}$$

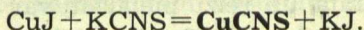
Chromskābes anhidrida gramekvivalents būs $\frac{CrO_3}{3} = \frac{100}{3} = 33,33$ g CrO_3 , jo viens kalija bichromāta ekvivalents $\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$ satur $\frac{2 \cdot CrO_3}{6} = \frac{CrO_3}{3}$. Jānoteic, cik gramu chromskābes anhidrida bija analīzē.

Vaŗa noteikšana.

Vaŗa sālis reaŗē ar KJ šādi:



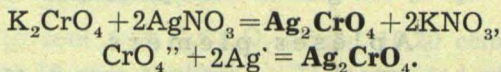
Tā kā CuJ nedaudz šķīst ūdenī, tad ir vajadzīgs daudz (5 gr) KJ, lai šī reakcija norisinātos pilnīgi, bet ja maisījumam vēl pieliek kādu rodanīdu, tad izšķīdušais CuJ pārvēršas daudz mazāk šķīstošā $CuCNS$:



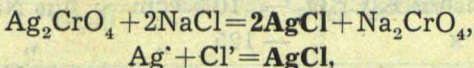
Kalija jodīds atkal atbrīvojas, kamdēļ iespējams iztikt ar nelielu šīs vielas daudzumu.

1. 20 ccm analīzes paskābina ar 10 ccm 2n HCl, pielej 1 ccm n KJ, 10 ccm 10% KCNS un tūlīt titrē atdalījušos jodu ar $Na_2S_2O_3$ šķīdumu, kamēr tikko vēl manāma joda krāsa, tad pielej 10 ccm stērķeļu šķīduma un beidz titrēšanu, kad zilā krāsa 5 min. laikā vairs neparādās.

chromata šķīduma un pilināsim klāt sudraba nitrata šķīdumu, tad no katra piliena šķīdumā parādīsies sarkanbrūnas nogulsnes:



Ja šķīdumu apmaisīsim, sarkanās nogulsnes izzudīs un parādīsies baltas:



jo sudraba chromata šķīstamība ir tik liela, ka šķīdumā ir pietiekoši daudz sudraba ionu, lai varētu rasties mazāk šķīstošais sudraba chlorīds. Sarkanā nogulšņu rašanās un pārvēršanās baltās turpināsies tik ilgi, kamēr šķīdumā vēl būs ar sudraba ionu nesaistīti chlorioni. Tikko visi chlorioni būs saistīti ar sudrabu, nākošais sudraba nitrata piliens nokrāsos visu šķīdumu vāji sarkanā krāsā, rādīdams reakcijas beigas.

Reakciju nolīdzinājumi mums rāda, ka vienas nātrija chlorīda molekulas nogulsnešanai vajadzīga viena sudraba nitrata molekula. Šo vielu gramēkvivalenti ir līdzīgi grammolekulām, tāpat kā neitralizācijas reakcijās. Parasti strādā ar decinormāliem šķīdumiem.

Kā normalo vielu sudraba nitrata šķīduma titra noteikšanai lieto tīru nātrija chlorīdu, ko izkarsē tīgelī uz bunsendegļa liesmas, kamēr sāls vairs nesprēgā.

Sudraba nitrata šķīduma titra noteikšanai 10 ccm $n/10$ NaCl šķīduma ielej porcelāna bļodiņā, piepilina dažus pilienus piesātināta kalija chromata šķīduma un pilina klāt, ar irbuli pastāvīgi apmaisot, sudraba nitrata šķīdumu, kamēr šķīdums nokrāsojas iesarkans. Tā kā šķīdums top

sarkans tikai no sudraba nitrata pārākuma, tad, pieņemot, ka esam pielējuši vienādus kalija chromata daudzumus un vienādus sudraba nitrata pārākumus, šķīdums nokrāsosies jo stiprāki, jo mazāks būs tā tilpums. Tamdēļ titrējamās šķīdumus nevajaga atšķaidīt.

Analīzi titrē tāpat kā nātrija chlorīda šķīdumu. Jānoteic chlora saturs analizē.

Kalija chromata vietā kā indikatoru var lietot arī nātrija arsenātu, kuŗa šķīdums ir bez krāsas, bet sudraba sāls — brūna.

Bromionus arī var noteikt pēc šīs metodes.

Aplēses piemērs.

Dati:

10 ccm $n/10$ NaCl — 11 ccm $\sim n/10$ AgNO₃.

10 ccm anal. — 14 ccm $\sim n/10$ AgNO₃.

Aplēse:

10 ccm anal. — 14 ccm $\sim n/10$ AgNO₃.

Visa analīze (100 ccm) 140 ccm $\sim n/10$ AgNO₃.

10 ccm $n/10$ NaCl — 11 ccm $\sim n/10$ AgNO₃

x " — 140 " "

$$X = \frac{10 \cdot 140}{11} = 127,27 \text{ ccm } n/10 \text{ Cl'}$$

1000 ccm $n/10$ Cl' — 3,546 g Cl

127,27 " " — X

$$X = \frac{3,546 \cdot 127,27}{1000} = 0,4513 \text{ g Cl.}$$

Chlorionu noteikšana pēc Folharda (Volhard).

Šis paņēmiens ir šāds: analizējamā chlorīda šķīdumam pielej sudraba nitrata pārākumu un pēdējo attitrē ar rodanīda šķīdumu. Folharda metodei, sa-

līdzinot to ar Mora paņēmieni, tā priekšrocība, ka varam to pielietot arī skābos šķīdumos.

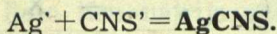
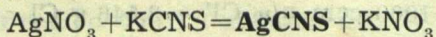
Darbā vajadzīgie šķīdumi: $\sim n/10$ AgNO_3 , $\sim n/10$ KCNS (resp. NH_4CNS), $n/10$ NaCl , $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aukstumā piesātināts, ar tīru konc. HNO_3 paskābināts (hidrolizes pavājināšanai) šķīdums kā indikators. Kalija rodanida, sudraba nitrata un natrija chlorida gramekvivalenti ir līdzīgi šo vielu gram-molekulām. Kā normalvielu lieto NaCl , ko pirms svēršanas izkarsē un atdzesē.

Šinī darbā izdarāmas trīs titrēšanas:

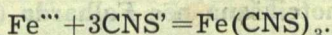
- 1) AgNO_3 un KCNS koncentrāciju samēra noteikšana;
- 2) KCNS koncentrācijas jeb faktora noteikšana;
- 3) pašas analīzes titrēšana.

Pirmā titrēšana.

Vispirms noteic kalija rodanida un sudraba nitrata šķīdumu koncentrāciju samēru, ielejot 250 ccm smailkolbā 10 ccm sudraba nitrata šķīduma, 2 ccm indikatora, atšķaidot ar 100 ccm ūdens un pilinot klāt kalija rodanida šķīdumu, kamēr šķīdums top iesarkans:



Kad viss sudrabs nogulsnēts, nākošais kalija rodanida piliens nokrāso šķīdumu sarkanā ferirodanida krāsā:

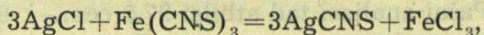


Pieņemsim, ka titrējot esam dabūjuši šādu rezultātu: 10 cm AgNO_3 nogulsnēšanai vajadzīgi 11,0 ccm KCNS šķīduma.

Otrā titrēšana.

Ielej smailkolbā 10 ccm $n/10$ NaCl, 75 ccm ūdens, 25 ccm sudraba nitrata šķīduma, paskābina ar dažiem pilieniem konc. HNO_3 , uzvāra un krata, kamēr šķīdums kļūst pilnīgi dzidrs. Atdzisušam šķīdumam pielej 2 ccm indikatora un titrē pāri palikušo sudraba nitrātu ar kalija rodanida šķīdumu.

Tā kā sudraba chlorida šķīstamība ir lielāka par sudraba rodanida šķīstamību, tad ir iespējama šāda reakcija:



kādēļ sudraba chlorida nogulsņu klātbūtnē ferirodanida sarkanā krāsa izzūd. Lai šī reakcija netraucētu titrēšanu, šķīdumu ar sudraba chlorida nogulsnēm tad arī uzvāra un maisa, kamēr nogulsnes pilnīgi sarecē, jo tad tās kļūst blīvākas, to virsma un līdz ar to arī šķīstamība mazāka, un tās daudz lēnāk reaģē ar ferirodanidu.

Var arī sudraba chlorida nogulsnes nofiltrēt vai pieliet šķīdumam ēteri, kas lielā mērā pamazina AgCl šķīstamību.

Pieņemsim, ka otrās titrēšanas rezultāti šādi:

AgNO_3 pārākuma (no ņemtiem 25 ccm) nogulsnēšanai patērēti 12 ccm KCNS.

No pirmās titrēšanas zināms, ka 10 ccm AgNO_3 notitrēšanai vajadzīgi 11,0 ccm KCNS, kādēļ

$$25 \text{ ccm } \text{AgNO}_3 \text{ notitrēšanai būtu vajadzīgi } \frac{11 \cdot 25}{10} =$$

$= 27,5$ cmm KCNS. Tā kā AgNO_3 pārākuma notitrēšanai patērēti 12 ccm KCNS, tad 10 ccm $n/10$ NaCl notitrēšanai izlietota tikai daļa no 25 ccm AgNO_3 ,

kas atbilst $27,5 \text{ ccm} - 12 \text{ ccm} = 15,5 \text{ ccm KCNS}$,
 resp. $10 \text{ ccm } n/10 \text{ AgNO}_3$; KCNS šķīduma faktors

$$\text{tad būs } f = \frac{10}{15,5}.$$

Trešā titrēšana ir pašas analīzes apstrādāšana. Ņem 10 ccm analīzes un rīkojas pilnīgi tāpat kā otrā titrēšanā. Pieņemsim, ka 25 ccm AgNO_3 un 10 ccm analīzes maisījuma notitrēšanai vajadzīgi 9 ccm KCNS . Tas nozīmē, ka AgNO_3 pārākums notitrēts ar 9 ccm KCNS . Pašai analīzei tad atbilst $27,5 \text{ ccm} - 9 \text{ ccm} = 18,5 \text{ ccm KCNS}$. Uz visu analīzi (100 ccm) tad izietu 185 ccm KCNS .

Galīgais aplēsums būtu šāds:

$$X = 185 \cdot \frac{10}{15,5} = 119,3 \text{ ccm } n/10 \text{ KCNS resp. } n/10 \text{ AgNO}_3.$$

Visā analīzē tā tad ir bijis $119,3 \text{ ccm } n/10$ chlorionu šķīduma. Chlora daudzums analīzē būs:

$$\begin{array}{r} 1000 \text{ ccm } n/10 \text{ Cl} - 3,546 \text{ g} \\ 119,3 \text{ „ „ „} - X \end{array}$$

$$X = \frac{3,546 \cdot 119,3}{1000} = 0,4230 \text{ g Cl}.$$

Šī metode lietojama arī bromīdu, jodīdu, cianīdu un rodanīdu noteikšanai. AgBr un AgJ šķīstamība mazāka nekā AgCNS , kādēļ arī šīs nogulsnes nav vajadzīgs atfiltrēt pirms AgNO_3 pārākuma attitrēšanas. Titrējot cianīdus, sudraba cianīds katrā ziņā atfiltrējams, jo tas apmaiņas reakcijā reaģē ar rodanīdu. Jodīdus noteicot indikators pielejams tikai pēc tam, kad jodīds jau pilnīgi nogulsnēts ar AgNO_3 pārākumu. Pretējā gadījumā ferisāls izvietņos jodu no jodīda šķīduma. Folharda metode nav

lietojama, kad izdarāma analīze dzīvsudraba sāļu, kā arī oksidētāju klātbūtnē. Dzīvsudraba sāļi reaģējot ar rodanionu dod nešķīstošu dzīvsudraba rodanīdu, bet oksidētāji rodanionu oksidē.
