

Ю.Ю. Лурье

**Расчетные и справочные
таблицы для химиков**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Ю11

Ю.Ю. Лурье

Ю11 Расчетные и справочные таблицы для химиков / Ю.Ю. Лурье – М.: Книга по Требованию, 2013. – 334 с.

ISBN 978-5-458-60267-9

Книга является справочником для аналитиков химических лабораторий. Она включает основные справочные и расчетные таблицы, переработанные и дополненные с учетом большинства методов, получивших распространение в последние годы.

ISBN 978-5-458-60267-9

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

ПРЕДИСЛОВИЕ

Нашему читателю хорошо известны „Таблицы логарифмов“ Ф. В. Кюстера, которые много раз переиздавались в нашем Союзе. Это прекрасное пособие стало незаменимым для каждого химика, особенно химика-аналитика, так как многие из таблиц (главным образом таблицы атомных и молекулярных весов, аналитических множителей) составлены в форме, очень удобной для практического их использования при химико-аналитических расчетах.

Следует, однако, отметить, что содержание „Таблиц логарифмов“ Ф. Кюстера очень мало изменялось в течение последних 25 лет. Русский перевод таблиц сделан с 35—40 немецкого издания, которое мало отличается от издания 1920 года. Но 40—45 немецкое издание 1935 года лишь в очень незначительной мере подновлено по сравнению с предыдущими изданиями. Между тем, развитие всех химических дисциплин, в том числе и аналитической химии, было в последние 25 лет чрезвычайно интенсивным. Появились и огромное развитие получили различные физико-химические методы анализа: колориметрия, нефелометрия, потенциометрическое и кондуктометрическое титрование, полярография, новые формы электроанализа, амперометрия, широко распространилось применение цветных индикаторов не только в определениях методом нейтрализации, но и в различных оксидиметрических методах анализа (число применяемых индикаторов возросло во много десятков раз); очень большую роль стали играть новые реактивы, главным образом органические, как в весовом, так и в объемном и колориметрическом анализах. Сама теория аналитической химии претерпела за эти годы большие изменения, вследствие чего многое из того, что раньше собиралось и записывалось аналитиками, составляя как бы свод опытных данных, — стало теперь доступным для математических расчетов на основе теоретических положений.

Все эти изменения недостаточно отражены в „Таблицах логарифмов“ Ф. Кюстера. Кроме того, „Таблицы“ рассчитаны, с одной стороны, на слишком широкий круг читателей (книга

предназначена не только для химиков-аналитиков, но для всех химиков вообще, а также для фармацевтов, врачей и физиков), с другой же стороны — на читателей с относительно высокой квалификацией — пояснения ко многим таблицам изложены, на наш взгляд, в недостаточно популярной форме, особенно для рядовых заводских лабораторных работников

Изложенное выше объясняет то обстоятельство, что, задавшись целью переиздать это ценное для химиков практическое пособие, Издательство неизбежно пришло к необходимости предпринять его пересоставление заново. Конечно, чтобы в полной мере отразить в них современное состояние аналитической химии и удовлетворить все требования, предъявляемые химиками-аналитиками разных производств, необходимо участие в составлении книги специалистов по различным разделам аналитической химии. Так было и с первоначальными „Таблицами логарифмов“ Ф. Кюстера — А. Тили, в составлении которых принимало участие более 35 ученых разных стран. Однако настоятельная потребность в скорейшем выпуске книги побудила нас принять предложение Издательства и взять на себя ее пересоставление. Надеюсь, что при последующих изданиях к этой работе присоединятся многие наши советские специалисты и своими указаниями и добавлениями помогут улучшению этого справочника.

Перечислим основные добавления и изменения, сделанные нами в этом издании по сравнению с „Таблицами логарифмов“ Ф. Кюстера.

Табл. 1—3. В таблицах атомных и молекулярных весов, весов различных ионов, атомных групп и их кратных, помимо пересчета их по последним международным атомным весам, были внесены дополнения, связанные с появлением многих новых весовых методов анализа и с применением новых как органических, так и неорганических реактивов.

Табл. 4. Все аналитические „множители“ пересчитаны по новым атомным весам и к ним прибавлено большое число новых „множителей“, во-первых, для расчета содержания редких элементов, во-вторых, для вычислений, связанных с применением новых весовых методов анализа.

Табл. 6. Новая таблица. Число взвешиваемых осадков в аналитической химии настолько велико, что ограничиваться тем небольшим списком их, который дан в „Таблицах“ Кюстера, невозможно. Мы взамен их приводим общую таблицу поправок на приведение веса к пустоте, составленную по удельным весам взвешиваемых осадков. Величину уд. веса для каждого вещества можно найти во многих справочниках.

Табл. 7. Новая таблица Имеющаяся в „Таблицах“ Кюстера маленькая таблица растворимостей солей ни в коей мере не может удовлетворить ни аналитиков, ни технологов, ни научно-исследовательских работников в области других химических дисциплин Эта таблица содержит растворимости небольшого числа веществ и лишь при одной температуре (20°), что прежде всего не дает указаний о том, как ведет себя каждое вещество при его перекристаллизации. Кроме того, знание растворимости различных веществ при разных температурах необходимо для решения очень многих научных и технических вопросов. Новая таблица содержит данные о растворимости большого числа неорганических веществ при температурах от 0 до 100° с интервалами до 10°. Она составлена по более современным данным, главным образом по A Seidell, Solubilities of inorganic and metalorganic compounds, 3 ed., 1940 и Handbook of chemistry and physics, 28 ed., 1944, Cleveland, Ohio

Табл. 8 и 29 Новые таблицы О константах ионизации слабых электролитов и произведениях растворимости трудно-растворимых веществ можно сказать, что выбор наиболее вероятных цифр из множества противоречивых данных различных авторов представляет большое затруднение.

В пояснениях к табл 8 и 29 приведен ряд примеров применения констант ионизации слабых электролитов и произведений растворимости в различных расчетах, производимых в аналитической химии При этом мы исходили из современной теории диссоциации электролитов Дебая-Гюккеля. Хотя эта теория и является в настоящее время общепринятой, все же в учебниках аналитической химии обычно все расчеты, связанные с К ионизации слабых кислот и оснований и с S_p , даются без учета ионных сил различных растворов (а следовательно, и влияния посторонних солей), а коэффициенты активностей разных ионов или заменены „кажущимися степенями ионизации“ (что не всегда можно делать) или же совсем игнорируются (принимаются равными единице)

Таким образом мы сделали попытку ввести понятия, вытекающие из современной теории, в практику обычных химико-аналитических расчетов

Табл 12 Это — новая таблица Она содержит „множители“, необходимые для расчетов результатов анализов, выполняемых объемными методами нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования

Табл. 13. Новая таблица В „Таблицах“ Кюстера имеется таблица для расчета содержания азота по измерению объема этого газа. Для всех других газометрических определений ана-

литик должен сначала произвести вычисление так, как если бы измеряемый газ был азотом, а потом вводить соответствующие множители пересчета. Мы заменили поэтому таблицу Кюстера другими таблицами, в которых объем каждого газа приводится к нормальным условиям, а затем помножается на соответствующие расчетные коэффициенты.

Табл. 14. Новая таблица. Ареометрическая таблица Кюстера содержит данные для так называемой „старой“ шкалы ареометров Боме, в настоящее время вышедшей из употребления. Мы заменили ее новой таблицей, составленной по „рациональной“ и американской шкалам Боме. Хотя ареометры Боме и перестали производить в СССР, все же в литературе очень часто встречаются величины, выраженные в градусах Боме. Поэтому таблица эта должна быть полезной для заводских работников.

Табл. 15—21. Новые таблицы. Таблицы Кюстера содержат только одну таблицу взаимоотношения между удельным весом некоторых кислот и оснований и их нормальностью, причем таблица эта обрывается на сравнительно невысоких удельных весах растворов. Между тем в практике аналитиков (а также и технологов) приходится производить самые разнообразные пересчеты из одной формы выражения концентрации (процентная, в граммах на литр, нормальная) в другую, а также находить концентрацию по удельному весу и обратно. Для этого должны быть удобными табл. 15—21, в пояснениях к которым приведены характерные примеры их применения. Большинство цифр этих таблиц интерполировано или рассчитано нами заново.

Табл. 24. Таблица составлена заново, по новым формулам расчета pH при разных температурах, данным I. M. Kolthoff and H. A. Laitinen, pH and electrotitrations, N. Y., 1942.

Табл. 26. Новая таблица. Она содержит большинство применяемых в настоящее время цветных индикаторов pH и индикаторов для объемно-аналитических методов нейтрализации. В пояснениях к таблице приводятся примеры расчетов, необходимых для правильного выбора индикаторов, и даны указания для расчета поправок при применении индикаторов в растворах с разной ионной силой.

Данные для таблицы взяты как из основных трудов W. M. Clark, L. Michaelis, Gillespie, Sorensen, так и из новых книг Britton (последнее издание), Kolthoff, Mellon. Использована также таблица новых индикаторов, предлагаемых фирмой Eastman Kodak, и ряд статей в Journal of American Chemical Society, авторы которых предложили новые индикаторы с очень узкими границами pH перехода окрасок.

Табл. 28. Новая таблица, очень упрощающая нахождение логарифмов с обратным знаком всех величин, выраженных в форме $a \cdot 10^{-n}$

Табл. 30. Новая таблица. Эту таблицу мы считаем очень важной, так как, не зная окислительных потенциалов реакций окисления-восстановления, применяемых в аналитической химии, нельзя понять очень многих методов анализа. Тем более необходимы значения этих потенциалов каждому исследователю, разрабатывающему новые методы анализа.

Следует отметить, что составление такой таблицы встречает огромное препятствие в том, что различные авторы дают для одних и тех же констант совершенно различные, никак не согласующиеся между собой данные. При таком разном в числах мы не могли в большинстве случаев оставить в константах более трех (а иногда даже двух) значащих цифр, хотя отдельные авторы дают свои результаты с четырьмя и пятью значащими цифрами.

Это относится не только к потенциалам, но и к величинам констант ионизации кислот, произведениям растворимости и др.

В большинстве случаев мы помещали в таблицы данные более новых исследований, но не уверены в том, что наш выбор не был в той или иной мере субъективным. Мы просим поэтому научных работников, производивших определения потенциалов или других констант, или пользующихся различными константами в своих научных работах, прислать нам свои замечания с тем, чтобы в дальнейших изданиях можно было бы дать действительно объективную сводку всех физико-химических констант, имеющих применение в аналитической химии.

При составлении этой таблицы мы пользовались данными International Critical Tables, известными таблицами Landolt, затем Annual tables of constants and numeric data, издаваемым в Париже (таблицы Н. S. Harned и G. Akerlöf), очень полной таблицей из книги Latimer and Hildebrand, Reference book of inorganic chemistry, 1940, книгой М. Latimer, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, 1938, а также некоторыми отдельными статьями в Journal of American Chemical Society.

Табл. 31. Новая таблица. Окислительно-восстановительные индикаторы (называемые также redox-индикаторами) находят себе с каждым годом все большее применение в аналитической химии.

Таблица не претендует на полноту. Мы стремились включить в нее лишь важнейшие индикаторы.

Табл. 32. Новая таблица. Полярнографический метод анализа получил в последние годы очень широкое распространение

у нас в СССР и вышел уже из стен научно исследовательских институтов в лаборатории крупных промышленных предприятий. Приводимая таблица потенциалов полуволн, взятая нами без изменений из книги I. M. Kolthoff, Polarography, должна быть полезной всем работающим в этой области.

Табл. 34, 35 и 36 — все новые таблицы, не нуждающиеся, однако, в особых пояснениях.

Ю Ю. Лурье

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Цифровое выражение результатов произведенных взвешиваний и других измерений и последующие расчеты с этими цифрами требуют строгого соблюдения ряда правил.

Правило 1. Все числовые величины, как полученные измерениями непосредственно, так и производные от них, должны содержать столько значащих цифр, чтобы лишь последний знак был сомнительным, предпоследний знак должен быть точным.

Так, например, число 20,24 мл, выражающее показание обыкновенной бюретки, содержит надлежащее число цифр, ибо цифра 4 получена приблизительно, сделанной на-глаз, оценкой расстояния между краем мениска и ближайшим делением шкалы. Следовательно эта цифра сомнительна, — другой наблюдатель мог бы прочесть показание бюретки как 20,23 или 20,25 мл. Если при отмеривании раствора бюреткой нижняя граница мениска точно коснулась деления шкалы, показывающего 15 мл, то результат измерения должен быть выражен числом 15,00 мл, так как ошибка наблюдения не превышает 0,01—0,02 мл. Оба нуля в числе 15,00 мл будут значащими цифрами. Нули, стоящие в начале числа до первой отличной от нуля цифры, не считаются значащими цифрами. Так, в числе, выражающем вес золы фильтра 0,00004 г, только одна значащая цифра 4.

Если вес определен в граммах и выражен числом 23,4 г, в котором последний знак недостоверен, то при желании представить этот вес в миллиграммах следует писать не 23400 мг, что дало бы неверное представление о точности взвешивания, а $234 \cdot 10^3$ мг или $2,34 \cdot 10^5$ мг.

Правило 2. Отбрасывая лишнюю или неточную цифру, если эта цифра равна или больше 5, надо предыдущую цифру увеличить на 1.

Так при отбрасывании последней цифры в числе 16,236 мы получим 16,24.

Правило 3. При сложении (и вычитании) нескольких чисел оставляют в результате вычисления столько цифр после запятой, сколько их имеется в слагаемом с наименьшим числом десятичных знаков.

При составлении таблицы молекулярных весов (табл. 2) сложение атомных весов производилось согласно этому правилу, например.

1) Na ... 22,997	2) Pd 106,7
+ N 14,008	+ C ₂ ... 24,020
O ₈ 48,000	N ₂ 28,016
NaNO ₃ 85,005	Pd (CN) ₂ 158,736 = 158,7

Во втором примере атомный вес палладия дан только с одним знаком после запятой, так как уже эта цифра недостоверна. Поэтому и в результате сложения (в молекулярном весе цианистого палладия) мы должны в соответствии с правилом 3 оставить только один знак после запятой.

Правило 4 При умножении или делении предельная относительная ошибка произведения или частного не может быть меньше, чем относительная ошибка в наименее точном из взятых чисел.

Относительные ошибки обычно выражают в процентах — это отношение максимально возможной ошибки числа к самому числу, помноженное на 100.

Если надо, например, перемножить 0,0123 24,62 1,07461 и если мы примем, что максимальная абсолютная ошибка в каждом из этих чисел не превышает единицы в последнем знаке, то соответствующие относительные ошибки будут равны

$$\frac{1}{123} 100 = 0,8\%$$

$$\frac{1}{2462} 100 = 0,04\%$$

$$\frac{1}{107461} 100 = 0,001\%$$

Первое число имеет наибольшую относительную ошибку 0,8%. Следовательно и в произведении максимальная относительная ошибка не меньше 0,8%. Если мы сохраним в произведении три первых значащих цифры 0,325, то уже последняя цифра будет недостоверной, так как 0,8% от 0,325 составляет около 0,003.

В тех случаях, когда соблюдено правило 1, т. е. когда все числа, вошедшие в расчет, содержат не более одного недостоверного знака, можно применять более простое (хотя и менее точное) правило 4^а.

Правило 4^а При умножении и делении в результате вычисления следует сохранять столько значащих цифр, сколько их имеет то из вошедших в расчет чисел, в котором этих цифр меньше всего.

В приведенном выше примере первый из сомножителей имеет 3, второй 4 и третий 6 значащих цифр. Следовательно, в произведении мы должны оставить 3 значащих цифры, а остальные отбросить. Результат будет 0,325.

Отбрасывание лишних цифр согласно правилам 4 и 4^а мы имеем право производить только в конечном результате действия. Очень большие ошибки могут получиться, когда, желая облегчить вычисления, округляют числа сомножителей. Удобнее всего обеспечить достаточную точность, производя вычисления при помощи таблиц логарифмов, соблюдая правило 5.

Правило 5 При умножении и делении с помощью логарифмов достаточно столько знаков в мантиссах, сколько значащих цифр имеется в наименее точном из множителей.

Таким образом для большинства вычислений можно ограничиться таблицей четырехзначных логарифмов, помещенной на внутренних сторонах переплета этой книги

При выполнении вычислений согласно правилам 4^а и 5 конечные результаты вычислений иногда отклоняются от более правильных на одну или две единицы в последнем знаке. Чаще всего это происходит от того, что были отброшены цифры в промежуточных стадиях вычисления. Однако, это обстоятельство не имеет значения, так как и при более правильном выражении результата, последняя значащая цифра все равно недостоверна (см правило 1)

Наряду с чрезмерной и к тому же необоснованной точностью вычислений (длинный ряд цифр после запятой, когда уже первая из них сомнительна, пользование многозначными таблицами логарифмов и т. п.) большое распространение имеет и другая ошибка — излишняя точность отдельных измерений, приводящая к нахождению цифр, которые все равно будут отброшены при последующих вычислениях (если их производить правильно)

Химики-аналитики, например, привыкают все взвешивания производить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и подолгу просиживают у весов, определяя верную цифру в четвертом десятичном знаке. Между тем такая точность часто бесцельна. Приведем несколько примеров

1. Определяют сурьму в красной меди, в которой по Общесоюзному стандарту (ГОСТ 859—41) содержание сурьмы не должно превышать 0,003%. Для анализа берут навеску меди в 10 г. С какой точностью надо отвешивать медную стружку?

Получаемый результат должен содержать не более двух значащих цифр, так как уже при содержании 0,0031% Sb медь должна быть забракована. Большая точность не нужна и по существу применяемых методов анализа она недостижима. Таким образом максимальная абсолютная ошибка в конечном результате равна $\pm 0,0001\%$, что составляет $\pm 3,3\%$ от предельно допустимого содержания Sb в мегалас. Расчет производят по формуле

$$x = \frac{a}{w} 100\%$$

где a — найденное содержание сурьмы, w — навеска

По правилу 4 относительная ошибка в результате умножений и делений не будет больше, чем относительные ошибки в множителях и делителях. Если мы возьмем навеску меди с точностью до одной десятой грамма ($\pm 0,1$ г), то по отношению ко всей навеске в 10 г это составит относительную ошибку $\pm 1\%$, что значительно меньше $\pm 3,3\%$. Иначе говоря, если мы вместо 10 г меди отвесим 9,9 г или 10,1 г, то при содержании Sb, равном 0,30 мг, это приведет в первом случае к результату 0,00303%, во втором — к результату 0,00297%, что в обоих случаях будет округлено до 0,0030%. Следовательно, взвешивание можно производить на технических весах с точностью до десятых долей грамма

2. Точность колориметрических методов анализа обычно не превышает $\pm 5\%$ относительных, а в ряде методов относительная ошибка достигает $\pm 10\%$ и более. Согласно правилу 4 точность результата не может быть больше, чем точность наименее точного измерения и поэтому как бы точно ни производилось взвешивание пробы для анализа, но если этот анализ заканчивается колориметрическим опре-

делением, то точность результата не будет выше указанных $\pm 50\%$. Следовательно, если мы, отвешивая для анализа 1 г пробы, произведем эту операцию с точностью $\pm 0,01$ г, т. е. с предельной относительной ошибкой в $\pm 1\%$, то такая точность более чем достаточна.

В связи с этим, колориметрические методы применяются лишь для определения компонентов, содержащихся в исследуемом веществе в очень малых количествах, когда допустима большая относительная ошибка в получаемом результате. Если бы мы попытались определять железо в железной руде колориметрическим способом, то мы получили бы совершенно недопустимую ошибку в результате анализа.

Примечание. Не следует думать, что при определении малых количеств колориметрические методы анализа по точности уступают другим методам. Наоборот, если бы мы в предыдущем примере попытались производить определение Sb колориметрическим способом (как это обычно делается), а весовым, то нам пришлось бы находить вес около 0,0003 г Sb_2O_3 , что на обычных аналитических весах едва ли можно сделать с предельной ошибкой, меньшей $\pm 30\%$ относительных. При этом мы еще не учитываем неизбежной значительной ошибки от нечистоты прокаленного осадка, ошибки, которая не могла бы быть устранена даже применением микровесов.

3. В вычислениях результатов объемно-аналитических определений наименее точная цифра — число миллилитров титрующего раствора, израсходованного на титрование. Поскольку сотые доли миллилитров отмечаются приблизительно, мы можем принять, что максимальная ошибка отмеривания не меньше $\pm 0,02$ мл. Ошибка от натекания также равна $\pm 0,02$ мл. Таким образом общая ошибка может доходить до 0,04 мл.¹ При общем расходе титрующего раствора в 20 мл это составит 0,2% относительных. Мы можем отсюда вывести, что, беря для анализа 1 г, вполне можно производить отвешивание с точностью до 1 мг, это дает относительную ошибку в $\pm 0,5$ мг или 0,05%. Если на титрование расходуется меньше 20 мл титрующего раствора, то при взятии навески требуется еще меньшая точность.

С другой стороны, отвешивание исходного вещества для установки титра надо производить обязательно с точностью до единицы в четвертом десятичном знаке, так как в этом случае берут навеску всего лишь около 0,2 г и на титрование расходуют около 40 мл титрующего раствора.

При желании повысить точность объемно-аналитических методов надо заменить обычные бюретки весовыми бюретками², которые совершенно устраняют ошибки от отмеривания, натекания и различия в температуре. Тогда уже взятие навески пробы станет наименее точной операцией и ее следует производить с той относительной ошибкой, которая определяется точностью, требующейся в конечном результате ($\pm 0,01\%$ и менее).

Все сказанное нами выше не должно приводить к выводу, что брать навеску для анализа можно всегда с точностью ± 1 мг или с меньшей точностью. Наоборот, имеется ряд случаев анализа, когда необходимо использование всей той точности, какую могут дать аналитические весы, и когда даже точность микровесов оказывается недостаточной. Приведем два примера.

¹ См. И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, 2-е изд., М.—Л., 1941, стр. 386.

² См., например, И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, 2 изд., М.—Л., 1941, стр. 479.