

Лурье Юлий Юльевич

**Справочник по
аналитической химии**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Л86

Л86 **Лурье Юлий Юльевич**
Справочник по аналитической химии / Лурье Юлий Юльевич – М.: Книга
по Требованию, 2024. – 440 с.

ISBN 978-5-458-33453-2

Эта книга — репринт оригинального издания (издательство "Химия", 1971 год), созданный на основе электронной копии высокого разрешения, которую очистили и обработали вручную, сохранив структуру и орфографию оригинального издания. Редкие, забытые и малоизвестные книги, изданные с петровских времен до наших дней, вновь доступны в виде печатных книг.

Справочник содержит основные таблицы, применяемые для вычисления результатов разнообразных химических анализов, а также практически все сведения, необходимые для работы химиков-аналитиков. Может служить пособием для студентов высших и средних специальных учебных заведений при изучении курса аналитической химии.

ISBN 978-5-458-33453-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

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.

Таблица 36. pH осаждения гидроокисей металлов	248
Таблица 37. Константы ионизации важнейших кислот и оснований	249
Таблица 38. Константы нестойкости комплексных ионов	255
А. Комплексы с неорганическими лигандами	255
Б. Комплексы с органическими лигандами	266
Таблица 39. Подвижность некоторых ионов при 25° С и бесконечном разбавлении	270
Таблица 40. Нормальные окислительные потенциалы (E^0) по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при 25° С	271
Таблица 41. Важнейшие окислительно-восстановительные индикаторы	288
А. Индикаторы, мало зависящие от pH и полной силы раствора	288
Б. Индикаторы, чувствительные к изменению pH и ионной силы раствора	290
Таблица 42. Длины волн спектра и соответствующие им окраски	294
Таблица 43. Фотометрические методы определения различных ионов	295
Таблица 44. Свойства некоторых растворителей	306
Таблица 45. Экстракция органических растворителями	310
А. Экстракция различных элементов в виде дитизонатов	310
Б. Экстракция различных элементов в виде диэтилдитиокарбаматов	314
В. Экстракция различных элементов в виде купферонатов	316
Г. Экстракция различных элементов в виде оксихинолятов	317
Д. Экстракция различных элементов из соляной, бромистоводородной, иодистоводородной и азотной кислот равным объемом диэтилового эфира	319
Таблица 46. Разделение органических соединений	320
А. Классификация индивидуальных соединений по их отношению к действию некоторых реагентов	320
Б. Состав групп	321
В. Принадлежность к основным группам различных органических соединений	324
Г. Распространенные соединения, положение которых в группах трудно предвидеть	325
Д. Разделение смесей	328
Таблица 47. Вещества, применяемые для высушивания	330
А. Высушивание газов	330
Б. Высушивание жидкостей	330
Таблица 48. Приготовление гигростатов	331
Таблица 49. Важнейшие органические реактивы	332
А. В алфавитном порядке реактивов	332
Б. В алфавитном порядке определяемых элементов	374
Таблица 50. Ситовая шкала	377
Таблица 51. Значения потенциалов полярографических полу- волн на ртутном капельном электроде	378
Таблица 52. Условия амперометрического титрования некоторых веществ	383
Таблица 53. Условия амперометрического титрования с двумя поляризованными индикаторными электродами	399
Таблица 54. Перенапряжение водорода и кислорода на различных электродах	412

Таблица 55. Потенциалы разложения 1 н. растворов некоторых соединений	414
Таблица 56. Фотометрия пламени	414
Таблица 57. Английские меры и меры США в сравнении с метрическими	415
Таблица 58. Упрощенная таблица пятизначных мантисс логарифмов	416
А. Логарифмы	416
Б. Антилогарифмы	420
П р и л о ж е н и я. Примеры пользования некоторыми таблицами	424
Таблица 7	424
Таблица 14	426
Таблица 16	431
Таблица 18	434
Таблица 20	435
Таблица 21	437
Таблица 40	439
П р е д м е т н ы й у к а з а т е л ь	443

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

В четвертом издании сделаны следующие основные изменения. Молекулярные веса и соответствующие им значения коэффициентов исправлены в соответствии с таблицей атомных весов 1967 года.

Значительные исправления в соответствии с новыми экспериментальными данными внесены в таблицы: произведений растворимости, констант ионизации кислот и оснований, констант нестойкости комплексных соединений, нормальных окислительных потенциалов, растворимости неорганических соединений в органических растворителях.

Таблицы индикаторов (№№ 22—28) дополнены новыми индикаторами, выпускаемыми нашей промышленностью.

Введены новые таблицы: № 42 — Длины волн спектра и соответствующие им окраски; № 43 — Фотометрические методы определения различных ионов; № 46 — Разделение органических соединений и табл. 53 — Условия амперометрического титрования с двумя поляризованными индикаторными электродами.

Ю. Ю. Лурье

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящий справочник предназначен для работников химико-аналитических лабораторий и для студентов высших и средних специальных учебных заведений. Студенты могут им пользоваться при решении различных задач (расчетных и экспериментальных) по курсам общей химии, аналитической химии, химической технологии и т. п.

По сравнению с выпущенным Госхимиздатом в 1947 г. справочником «Расчетные и справочные таблицы для химиков» настоящий справочник несколько сокращен и в то же время значительно обновлен. Исключены некоторые таблицы, редко используемые, во многих других оставлены лишь важнейшие данные. Исключены также те пояснения к таблицам, которые имеются во всех учебниках количественного анализа. Составлено большое число новых таблиц.

Таблицы произведений растворимости, констант ионизации слабых кислот и оснований и окислительно-восстановительных потенциалов составлены по новым данным. При составлении этих таблиц были использованы: J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillén, «Stability constants of Metal-ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances», London, 1958; W. M. Latimer, «The Oxidation States of the Elements and their potentials in aqueous Solutions», N. Y., 1952, Н. В. Аксельруд, Я. А. Фиалков, Укр. хим., журн., 16, 75, 283, 296 (1950) и другие статьи из советских и иностранных журналов.

Как известно, опубликованные различными авторами результаты определения указанных величин сильно разнятся. Выбор «наиболее

вероятного» значения каждой константы поэтому чрезвычайно затруднителен. Не существует международного органа, который ежегодно опубликовывал бы также «наиболее вероятные» значения указанных констант, как это делает, например, международная комиссия в отношении атомных весов. Сделанная мною выборка из многочисленных литературных данных поэтому неизбежно субъективна. Я буду очень благодарен, если мне будет сообщено, в каких случаях этот отбор был сделан неправильно, и учту также замечания в последующих изданиях книги.

4. Таблицы плотностей и концентраций различных кислот и оснований составлены заново для температуры 20° С.

5. Значения температур во всех таблицах приведены в градусах Цельсия (°С).

Таблицы 22, 32, 33, 34Б, 35, 39, 47, 48, 51—55 составлены доцентом кафедры аналитической химии МГУ П. К. Агасяном.

Взамен обычной таблицы пятизначных логарифмов в конце книги приведена «упрощенная» таблица пятизначных логарифмов и антилогарифмов. Она занимает такой же объем, какой имеют таблицы четырехзначных логарифмов. Это достигнуто тем, что взамен действительных значений разностей между мантиссами даны средние их значения для каждой строки таблицы. Ошибки, возникающие при работе с этой таблицей, не превышают 0,00002. В других таблицах справочника приведены точные значения пятизначных мантисс логарифмов.

1962 г.

Ю. Ю. Лурье

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Численное выражение результатов проведенных взвешиваний и других измерений и последующие расчеты с этими числами 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 показания обычной 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 массу золы фильтра 0,00004 г, только одна значащая цифра — 4.

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

Правило 2. При отбрасывании последней цифры, если эта цифра равна или больше 5, надо предыдущую цифру увеличить на 1.

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

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

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, умноженное на 100.

Если надо, например, перемножить $0,0123 \cdot 24,62 \cdot 1,07461$ и если принять, что максимальная абсолютная ошибка в каждом из этих

чисел не превышает единицы в последнем знаке, то соответствующие относительные ошибки будут равны:

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

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

$$\frac{1}{107\,461} \cdot 100 = 0,001\%$$

Первое число имеет наибольшую относительную ошибку (0,8%). Следовательно, в произведении максимальная относительная ошибка не меньше 0,8%. Если сохранить в произведении три первые значащие 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 значащие цифры, а остальные отбросить; результат будет 0,325.

Правило 5. Во всех промежуточных результатах следует сохранять одной цифрой больше, чем это требуют предыдущие правила. В окончательном результате эта «запасная цифра» отбрасывается.

Правило 6. Если некоторые данные имеют больше десятичных знаков (при сложении и вычитании) или больше значащих цифр (при умножении и делении), чем другие, то их следует предварительно округлить, сохраняя одну лишнюю цифру (см. правило 5).

Правило 7. 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 логарифмов, помещенной на стр. 416 этой книги.

Наряду с чрезмерной, 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 эти вычисления проводить правильно).

Химики-аналитики, например, привыкли все взвешивания проводить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и подолгу просят взвешивать у весов, определяя верную цифру в четвертом десятичном знаке. Между тем такая точность часто беспредельна. Приведем несколько примеров:

1. Определяют сурьму в красной меди, в которой содержание сурьмы не должно превышать 0,003%. Для анализа берут навеску меди 10 г. С какой точностью надо отвечать 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 металле. Расчет проводят по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{g} \%$$

где a — найденное содержание сурьмы;

g — навеска.

Если взять 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 вместо 10 г меди отвесить 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 проводить на технических весах с точностью до 0,1 г.

2. Точность колориметрических методов анализа (если оптическую плотность растворов измеряют визуально, а не в фотоколориметре или спектрофотометре) 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 проводилось взвешивание пробы для анализа, если этот анализ заканчивается колориметрическим определением, то точность результатов не будет выше указанных $\pm 5\%$. Следовательно, если, отвешивая для анализа 1 г пробы, проводят эту операцию с точностью $\pm 0,01$ г, т. е. с предельной относительной ошибкой $\pm 1\%$, то такая точность более чем достаточна.

Визуальные колориметрические методы применяются лишь для определения компонентов, содержащихся в исследуемом веществе в очень малых количествах, когда допустима большая относительная ошибка в получаемом результате. Если определять железо в железной руде визуальным колориметрическим способом, то получится совершенно недопустимая ошибка в результате анализа.

П р и м е ч а н и е. Не следует думать, что при определении малых количеств колориметрические методы анализа по точности уступают другим методам. Наоборот, если в предыдущем примере определять Sb не колориметрическим способом (как это обычно делается), а весовым, то пришлось бы взвешивать 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 еще не учитывается неизбежная значительная ошибка, возникающая вследствие присутствия в прокаленном осадке загрязнений, ошибка, которая не могла бы быть устранена даже в случае применения микровесов.

3. В вычислениях результатов объемно-аналитических определений наименее точная цифра — число миллилитров титрующего раствора,

израсходованного на титрование. Поскольку сотые доли миллилитра отмечаются приблизительно, можно принять, что максимальная ошибка отмеривания не менее $\pm 0,02$ мл. Ошибка от натекания также равна $\pm 0,02$ мл. Таким образом, общая ошибка может доходить до $0,04$ мл *. При общем расходе титрующего раствора 20 мл это составит $0,2\%$ относительных. Отсюда следует, что, беря для анализа 1 г, вполне можно проводить 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 проводить 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 бюретками **, применение которых совершенно устраняет ошибки от неточного отмеривания, натекания и различия в температуре. Тогда уже взятие навески пробы станет наименее точной операцией и ее следует проводить с той относительной ошибкой, которая определяется точностью, требующейся в конечном результате ($\pm 0,01\%$ и менее).

Все сказанное 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.

4. Красная медь электролитная должна содержать $99,95\%$ Cu . Аналитическое определение Cu в этом случае проводят при помощи электролиза. С какой точностью надо проводить взвешивания?

Ошибка в конечном результате, выраженном в процентах, должна быть не более $\pm 0,004\%$. При отвешивании пробы красной меди, равно как и при взвешивании платинового электрода до и после отложения на нем Cu , нужно, очевидно, иметь не меньшую точность. Если взять для анализа 1 г пробы, то при максимальной точности взвешивания на аналитических весах $\pm 0,2$ мг относительная ошибка будет равна $\pm 0,02\%$, что значительно больше допустимого. Поэтому в данном случае надо или применять еще более точные весы, чем обычные аналитические, или же (как это и делается) брать для анализа не менее 5 г анализируемого материала.

5. Предположим, что для определения Zn в медноцинковом сплаве, содержащем около 20% Zn , по причине ли малого количества имеющейся у аналитика стружки или учитывая некоторые преимущества в технике работы с малыми количествами вещества, берут навеску $0,02$ г. Анализ заканчивают взвешиванием осадка в виде $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. С какой точностью надо проводить взвешивания?

* См. И. М. Кольтоф, Е. Б. Сендал, Количественный анализ, 3-е изд., Госхимиздат, 1948, стр. 459.

** См., например, И. М. Кольтоф, Е. Б. Сендал, Количественный анализ, 3-е изд., Госхимиздат, 1948, стр. 561; И. М. Кольтоф, В. А. Стенгер, Объемный анализ, т. II, Госхимиздат, 1952, 25.

Результат анализа должен быть выражен с точностью до сотых долей процента (например, 19,84%), т. е. с допустимой ошибкой $\pm 0,01\%$ абсолютных; по отношению к содержанию Zn в 20% это составляет $\pm 0,05\%$ относительных. Эту же точность должны дать взвешивания навески металла и прокаленного осадка $Zn_2P_2O_7$. При навеске 20 мг величина $\pm 0,05\%$ составляет $\pm 0,01$ мг; тот же процент от массы прокаленного осадка (~ 8 мг) еще меньше, около $\pm 0,004$ мг. Но микрохимические весы дают ошибку около $\pm 0,01$ мг. Следовательно, в данном случае взвешивание даже на микрохимических весах не обеспечивает требуемой точности.

Таблица 1

Атомные веса элементов

1

Атомные веса различных элементов найдены с разной точностью, что выражено разным числом знаков после запятой. Если число, выражающее атомный вес, оканчивается одним или несколькими нулями, то нули эти в данном случае являются значащими цифрами, устанавливая ту точность, с которой атомный вес соответствующего элемента определен в настоящее время (см. правило 1, стр. 9).

При вычислении результатов химических анализов не следует выражать эти результаты с точностью, превышающей ту, с которой определен атомный вес. С этим ограничением надо особенно считаться при определении некоторых платиновых и редкоземельных элементов, а также рения.

В таблице приведены относительные атомные веса, данные Комиссий по атомным весам при Международном Союзе по чистой и прикладной химии (IUPAC) в 1965 г.

По постановлению этой Комиссии старая «кислородная химическая единица» атомных весов ($^{16}/_{16}$ среднего атомного веса природной изотопной смеси атомов кислорода) заменена «углеродной физической единицей» ($^{12}/_{12}$ массы атома изотопа углерода ^{12}C).

У всех элементов, кроме перечисленных ниже, число, выражающее атомный вес, дано с ошибкой, не превышающей $\pm 0,5$ последней его цифры.

Атомные веса следующих шести элементов находятся в пределах ошибок: бора $\pm 0,003$; водорода $\pm 0,00001$; кислорода $\pm 0,0001$; кремния $\pm 0,001$; серы $\pm 0,003$; углерода $\pm 0,00005$.

Причиной этих отклонений являются колебания в естественном изотопном составе указанных элементов.

Вследствие экспериментальных погрешностей в определении атомных весов нижеследующих шести элементов они даны в пределах ошибок: брома $\pm 0,001$; железа $\pm 0,003$; меди $\pm 0,001$; серебра $\pm 0,001$; хлора $\pm 0,001$; хрома $\pm 0,001$.

Атомные веса радиоактивных элементов приведены только для тория и урана, для других радиоактивных элементов указывается в квадратных скобках массовое число изотопа с наиболее продолжительным периодом полураспада.

Символ элемента	Порядко- вый номер	Название элемента	Атомный вес a	$\lg a$
Ac	89	Актиний	[227]	35 603
Ag	47	Серебро	107,868	03 289
Al	13	Алюминий	26,9815	43 106
Am	95	Америций	[243]	38 561
Ar	18	Аргон	39,948	60 150