

(прибавление избытка щелочи прекратит дальнейший переход цвета индикатора), а результаты титрования до первого перехода цвета (с использованием эмпирического титра CaCl_2), повидимому, должны зависеть от концентрации SiF_6^{2-} во фториде, поэтому применение метода Тананаева может быть рекомендовано лишь после тщательной проверки.

Выводы

1. Описанный метод прямого определения фторидов потенциометрическим титрованием раствора фторида, насыщенного силикофторидом, раствором азотнокислого кальция с индикаторным хингидронным электродом, дает результаты, несущественно отличающиеся от получаемых по методу, описанному одним из нас ранее (8).

2. Примесь сульфатов в обычно встречающихся в технических продуктах количествах не мешает определению.

3. Особо ценной может оказаться вариация этого метода для определения фторидов в присутствии других комплексных фторидов, борофторидов, так как и последние должны разлагаться избытком ионов кальция с выделением ионов водорода.

Получена 8/III 1936 г.

Литература

1. Nelson Allen a. Howell Furman, J. Amer. Chem. Soc., 55, 90, 1933.
2. Treadwell a. Kohle, Helv. Chim. Acta., 8, 500, 1925.
3. Кольтгоф и Фурман, Потенциометрическое титрование.
4. Тананаев, Заводская лаборатория, 10, 13, 1933.
5. Greef, Ber. 46, 2511, 1913 цитировано по статье Захарьевского, Заводская лаборатория, 3, 372, 1935.
6. Kurtenacker u. Jurenka. Z. anal. Chemie, 82, 210, 1930.
7. Рыси и Бакина, Гидролиз силикофториднона, Доклад Академии наук, II (XI), стр. 19—23, 1936.
8. Рыси и Безменова, Заводская лаборатория, 2, 163, 1935.
9. Борковский и Шпикельман, Отчет о работе „Унихим“, 1932 г. (не опубликовано).
10. Kubelka u. Pristoupil, Z. anorg. allg. Chemie, 197, 391, 1931.

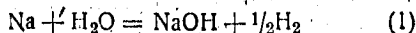
В. А. Плесков

Быстрый метод определения влаги в жидком аммиаке при помощи металлического натрия

(Физико-химический институт им. Карпова)

Существующие методы определения содержания воды в жидком аммиаке обладают значительными недостатками. Применяющийся обычно в заводском контроле стандартный метод по ОСТ 3763, заключающийся в испарении значительного количества (200—500 мл) жидкого аммиака и измерении остатка, требует для своего проведения длительного времени (12—24 час.); точность его крайне низка (относительное расхождение между параллельными определениями легко может достигать 20—40% от измеряемых величин и выше) и он является совершенно неприменимым для определения малых содержаний (сотых долей процента) влаги. Видоизменение этого метода, предложенное¹ Ильиным, Лившиц и Тихвинской, даёт значительно более точные результаты, но все же требует для проведения анализа 1—2 часа; определение сотых долей процента воды здесь также является затруднительным, хотя и не невозможным (при условии герметизации аппаратуры).

Описываемая ниже методика анализа представляет, по сравнению с упомянутыми выше способами, значительные преимущества, ибо она позволяет определять содержание воды в жидком аммиаке до 0,01% с относительной точностью около 2—3%, причем весь анализ при налаженной аппаратуре может быть закончен в 10—15 мин. Метод основан на реакции воды, растворенной в жидком аммиаке, с металлическим натрием:



Как известно, натрий и другие щелочные металлы растворяются в жидком аммиаке, причем растворы их обладают чрезвычайно интенсивной окраской (в разбавленных растворах — синей). При реакции с водой образуется щелочь, не растворимая в жидком аммиаке, и окраска исчезает; таким образом, сущность способа состоит в титровании определенной навески металлического натрия исследуемым аммиаком, причем индикатором служит избыток натрия.

¹ Журнал химической промышленности, 12, 54, 1935.

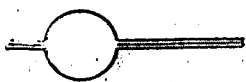
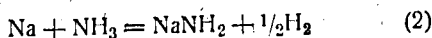


Рис. 1. Ампула для навески натрия

Титрование проводится при низкой температуре (около -35°).

Как показало предварительное исследование, реакция (1) сама по себе идет крайне медленно, даже при содержании в аммиаке 1—2% воды, однако в присутствии ничтожных следов (несколько мг в 1 л) солей меди она протекает количественно в течение долей секунды. Побочная реакция натрия с самым жидким аммиаком в обычных условиях идет также очень медленно



и практически не сказывается на результатах анализа; однако она сильно ускоряется и делается вполне ощутимой при наличии соединений железа; поэтому отбираемый для анализа аммиак должен быть тщательно отделен (фильтрованием) от примесей окислов железа, могущих попасть со стенок баллона и т. п.

Приготовление навесок натрия

Навески натрия берутся в тонкостенных стеклянных ампулах (рис. 1), легкоготавливаемых путем раздувания кусочка капилляра диаметром 0,2—0,3 мм с толщиной стенок в 1—2 мм. Ампулы должны легко раздавливаться при нажатии пинцетом. Диаметр шарика определяется величиной навески натрия; при содержании воды около 1—2% для титрования необходимо 200—300 мг натрия и диаметр ампулы должен быть около 6 мм; при содержании 0,1% воды для титрования достаточно 15—30 мг и диаметр ампулы может быть около 2—3 мм. Длина более короткого конца капилляра около 5 мм.

Взятие навески производится следующим образом. Небольшой кусочек натрия, освобожденный от окиси и керосина, осторожно расплавляется в маленькой пробирке и жидкий металл насасывается (при помощи каучука) в ампулу через ее короткий конец; предварительно ампула взвешивается (с точностью до 1 мг) на аналитических весах. Уровень натрия в ампуле должен доходить как раз до начала верхнего капилляра. После этого ампула осторожно обмывается водой (для удаления приставшего снаружи натрия), высушивается фильтровальной бумагой и взвешивается вторично. Разность дает вес натрия в ампуле.

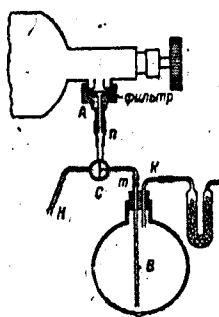


Рис. 2. Взятие пробы аммиака

Небольшим количеством натрия, заполняющим нижний капилляр ампулы и не участвующим в реакции, можно пренебречь, если диаметр капилляра не превышает 0,3 мм. Концы капилляра затем покрываются капелькой парафина, после чего ампула может сохраняться без заметной потери натрия в продолжение длительного времени.

При некотором избытке все операции по приготовлению навески производится крайне быстро; при наличии массовых аналитиков рекомендуется заранее заготовить запас навесок разной величины (от 10 до 200—300 мг).

Отбор пробы для анализа

Проба жидкого аммиака из баллона (или цистерны) отбирается в сухую дьюаровскую колбу на 0,5 л, как показано на рис. 2. На дно ниппеля A, навинчиваемого на резьбу вентилля баллона, предварительно кладутся: свинцовая прокладка, круглая латунная сеточка, кружок фильтровальной бумаги, вторая свинцовая прокладка. Диаметр нижнего отверстия ниппеля не должен превышать 5—6 мм, во избежание прорыва фильтра. Ниппель должен быть латунным, но не железным, так как иначе возможно попадание железа в пробу, что недопустимо.

Само собой разумеется, что резиновая пробка, закрывающая колбу, а также каучуковые соединения у m и n должны быть вполне термостойкими и все приспособления тщательно высушены. В колбу заранее вносится около 20—30 мг катализатора, представляющего безводный аммиак нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Соль эта может быть приготовлена² по Хорну путем насыщения водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ аммиаком с последующим осаждением и промывкой спиртом.

При взятии пробы сперва промывают вентиль и ниппель, спуская жидкий аммиак, при помощи крана C через трубку H. Затем поворачивают кран и наполняют аммиаком колбу B; отводная трубка K должна быть заперта V-образной трубкой, заполненной KOH. После наполнения колбы на трубку m надевается зажим и колба с пробой может быть перенесена для соединения с прибором, в котором проводится титрование.

Проведение титрования

Два варианта приборов для титрования изображены на рис. 3 и 4. Прибор на рис. 3 рассчитан на перемешивание титруемого раствора током сухого газообразного аммиака, поступающего через трубку M; предварительно аммиак, поступающий из балло-

² D. W. Horn, J. Amer. Chem. Soc. 39, 216, 1908.

на, сушат пропусканием через колонку, наполненную кусками едкого калия. Возможно также перемешивание водородом, получаемым из аппарата Киппа, очищенным так, как это производится при потенциометрических работах³, и высушенным. При отсутствии аммиака или водорода можно ограничиться перемешиванием от руки, при помощи мешалки *И* (рис. 4), однако при этом проведение титрования менее удобно, а при содержании воды более 0,2—0,3% затруднительно.

Из прибора предварительно удаляется влажный воздух продуванием сухим аммиаком или воздухом (в последнем случае — продувают резиновой грушей через осушительную трубку с кусками едкого калия), после чего прибор помещается в прозрачный дьюаровский стакан (диаметром 7—8 см, высотой 30 см), наполненный охлаждающей смесью из твердой углекислоты и ацетона или техническим жидким аммиаком. Последнее более удобно; необходимо лишь наличие тяги.

Трубка *т* колбы с пробой жидкого аммиака (рис. 2) присоединяется к трубке *С* (рис. 4) и при помощи резиновой груши жидкий аммиак из колбы перекачивается (при открытом кране *К*) в бюретку *А*, объем которой около 30—50 мл (объем части *В* прибора 100—150 мл). Затем через шлиф *Р* в прибор вносится ампула с натрием, которая в момент внесения раздавливается жестким пинцетом. После этого, приподнимая конический шлиф *Е* (соединяющийся с прибором при помощи кусочка каучука *Т*), осторожно спускают из бюретки аммиак, при непрерывном перемешивании, до исчезновения характерной окраски, обозначающей металлическому натрию. Выделяющиеся при этом хлопья едкого натра окрашены медью в слегка буроватый цвет, однако конец титрования замечается очень легко.

Вместо шлифа *Е* может применяться стеклянная палочка с кусочком каучука на

³ См., например, М и с л о в ц е в, «Определение концентрации водородных ионов».

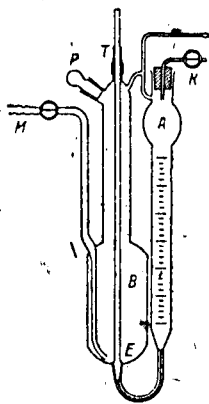


Рис. 3. Прибор для титрования

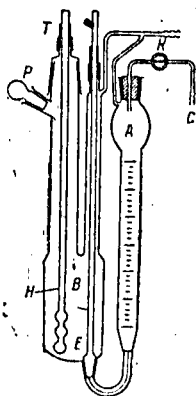


Рис. 4. Прибор для титрования

конец, плотно входящим в нижнее расширение капилляра.

Во избежание ошибок, связанных с перетитрованием, рекомендуется прибавлять аммиак осторожно, выжидая после введения каждой порции 2—3 сек; в особенности это следует соблюдать при большом содержании воды, когда выделяющиеся хлопья едкого натра затрудняют перемешивание (которое должно быть весьма энергичным). По этой же причине следует доводить титрование лишь до светлосиней или голубой окраски, которая должна устойчиво сохраняться в течение 30—40 сек., а не до полного обесцвечивания. При большом содержании воды титрование облегчается, если в колбе *В* (рис. 3) после внесения навески натрия сконденсировать 5—10 см³ сухого аммиака, энергично пропуская его через трубку *М*; и лишь после этого начать приливание аммиака из бюретки.

По окончании титрования вносится новая ампула с натрием и определение повторяется 1—2 раза, причем в случае надобности в бюретку добавляется аммиак из колбы. Если случайно раствор будет перетитрован, то дело можно исправить, введя небольшую навеску натрия и вновь дотитровав ее до голубой окраски. При большом содержании воды количество катализатора рекомендуется также увеличить до 40—50 мг на 500 мл.

При определении величины навесок натрия в соответствии с ожидаемым содержанием воды, следует иметь в виду, что 1 мг натрия эквивалентен 0,783 мг H_2O . Если ориентировочное содержание воды неизвестно, то рекомендуется первую навеску брать в 10—20 мг, с тем, чтобы первым титрованием установить факциональную величину последующих навесок так, чтобы на титрование шло 15—25 мл аммиака.

Процентное содержание воды вычисляется по уравнению

$$x = 114,7 \frac{g}{V},$$

где *V* — объем жидкого аммиака в мл, затраченный на титрование; *g* — навеска натрия в г.

При этом предполагается, что титрование проводится около —35°, когда плотность жидкого аммиака равна 0,683.

После окончания определений прибор вынимают из дьюаровского стакана, освобождают от аммиака, моют и тщательно высушивают. Краны и шлифы (кроме шлифа *Е*) смазываются сухим вазелином. Результаты, получаемые при помощи описанной методики, иллюстрируются таблицей, в которой даны также результаты параллельных анализов по стандартному методу.

Следует заметить, что в отличие от стандартного способа описанный метод дает истинное содержание влаги, что было проверено рядом опытов с внесением определенных навесок воды в сухой жидкий аммиак; совпадение открываемых количеств воды с заданными лежало в пределах 0,5%.

Таблица

Название пробы	% влаги методом	
	предлагаемым	стандартным
Синтетический аммиак Горловского завода	0,085 0,078 0,081	—
среднее	0,081	
То же с добавлением рассчитанного до 0,87% количества воды	0,88 0,90 0,88 0,87	0,83
среднее	0,88	
То же при общем содержании 0,03% воды	3,13 3,03 3,10 3,03	3,25
среднее	3,07	
Аммиак Московского газового завода	0,22 0,24	0,40
среднее	0,23	

При некотором усложнении вполне возможно определение содержания влаги в жидком аммиаке вплоть до 0,001%, однако, подобная чувствительность далеко выше требуемой в современных условиях. Таким образом и относительная точность определений может быть доведена до 0,1—0,2%, при условии титрования исследуе-

мого аммиака раствором натрия определенной концентрации; при этом сводятся к минимуму помехи, обусловленные реакцией (2), так как до самого конца титрования сохраняется избыток воды, делающий невозможным существование NaNH_2 .

Однако подобный порядок титрования вносит значительные осложнения, точность же методики, описанной в настоящей работе, вполне достаточна для практических целей. Заметим, что при отборе пробы жидкого аммиака значительная часть (до 10%) последнего испаряется, причем величина испарения зависит от ряда условий (температуры баллона и приемника, скорости вытекания и др.). В результате колебания содержания воды, связанные с отбором пробы, могут сами по себе достигать нескольких процентов.

Анализу мешает присутствие пиридина, фенола и ненасыщенных органических соединений, которые могут присутствовать в аммиаке, получаемом при сухой перегонке каменного угля; реагируя с металлическим натрием, они повышают кажущееся содержание воды. Поэтому применение описанного метода к аммиаку сухой перегонки угля может дать лишь представление об общем количестве присутствующих в нем примесей; впрочем в равной мере это относится и к применяемому в настоящее время стандартному методу.

Можно думать, что предлагаемый метод возможно применить к определению влаги не только в жидком аммиаке, но и в иных веществах и материалах, не растворимых в жидком аммиаке или хотя и растворимых, но не реагирующих с натрием. Определение может быть проведено путем экстракции исследуемого вещества сухим жидким аммиаком и анализа последнего на содержание воды.

Выражаем благодарность А. И. Шатенштейну, обратившему наше внимание на возможность применения щелочных металлов для определения содержания влаги.

Получена 10/XII 1936 г.