

шення константи кристалічної ґратки. Це обумовлено тим, що атом міді [$r = 1,28 \text{ \AA}$] заміщується більш крупним атомом літію [$r = 1,55 \text{ \AA}$].

Для досліджуваної системи імовірна діаграма стану з евтектикою і обмеженими областями твердих розчинів або діаграма стану з неперервним рядом твердих розчинів при високих температурах і обмеженими твердими розчинами при нижчих температурах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Є. І. Гладішевський і П. І. Крип'якевич. Наук. зап. ЛДУ, т. 34, серія хім., вип. 4, 1955, стор. 64.
2. Г. Б. Бокий. Введение в кристаллохимию, стр. 173. Изд. МГУ, [1954].
3. Ф. И. Шамрай. Литий и его сплавы. Изд. АН СССР, М. 1952.
4. Е. И. Гладышевский, Е. Е. Черкашин. ЖНХ, т. 1, № 6, 1956, стр. 1394.

Подана до друку 15 травня 1957 р.

В. К. ЗІНЧУК

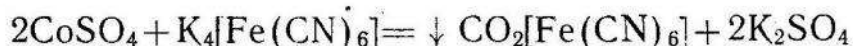
(Науковий керівник В. К. Золотухін)

ПРО ПРЯМЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВІЛЬНОЇ КИСЛОТИ В СОЛЯХ Со

В розчинах малогідролізованих і безбарвних солей важких металів вільну кислоту визначають прямим титруванням лугами.

У випадку ж солей, які у водних розчинах гідролізуються або забарвлюються, пряме титрування неможливе як через неточну фіксацію еквівалентної точки, так і через помилки, які виникають в результаті гідролізу. Тому в таких випадках катіони важких металів спочатку осаджують у вигляді важкорозчинних солей або зв'язують у тривкі комплекси. Завданням роботи було визначення вільної кислоти в солях Со, в яких пряме її визначення неможливе як через забарвлення розчинів солей Со, так і в результаті того, що солі Со піддаються гідролізу.

Co^{++} зв'язувався у вигляді важкорозчинної солі за реакцією:



практично нерозчинний у воді і кислотах аж до концентрованих, в яких він помітно розчиняється. Забарвлення осаду $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в деякій мірі сприяє титруванню на відміну від $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, який заважає цьому через коричнево-червоне забарвлення. Внаслідок аморфності осаду $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ фільтрування затягувалось на довгий час. Робились спроби

фільтрувати його через простий або густий фільтр, а також через фільтр з відсисанням на воронці Бюхнера, але в усіх випадках осад частково проходив у фільтрат і до того ж фільтрування тривало 1,5—2 години.

Були зроблені спроби гарячого фільтрування, відстоювання осаду, а також коагулюючої дії електроліту (KCl), що не дало позитивних результатів. При стоянні ж і нагріванні осаду була помітна дисоціація комплексу $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, окислення Fe^{2+} в Fe^{3+} і утворення синього забарвлення берлінської блакиті.

Тому розчин титрувався в присутності осаду $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ лугом по метилоранжу. Це дає ту перевагу, що осад частково адсорбує H^+ на своїй поверхні, а при його наявності кислотні йони частково відтитровуються, що підвищує точність визначення.

При досліджуванні використовувались: 0,1 *н*-розчин CoSO_4 , 0,2 *н*-розчин $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, HCl , H_2SO_4 і NaOH точних концентрацій. Азотна кислота не використовувалась тому, що вона частково окислює як Co^{2+} в Co^{3+} , так і Fe^{2+} в Fe^{3+} .

Досліди проводились так: в колбах об'ємом в 100, 200 і 250 *мл* до однієї і тієї ж кількості розчину солі Co додавались різні кількості кислоти, одна і та ж (подвійна по відношенню до солі Co) кількість розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Такі суміші перемішувались і розводились до міток в мірних колбах. Для титрування відбирались порції по 25 *мл* (при об'ємі 100 *мл*) і по 50 *мл* (при об'ємах в 200 і 250 *мл*).

Титрування, як вже вказувалось, проводилось лугом по метилоранжу. Встановлено, що кислота відтитровувалась з різною точністю залежно від того, до якого об'єму проводилось розбавлення. Зі збільшенням розбавлення точність зростала. Так, при розбавленні до 100 *мл*, тобто при концентрації в 0,01 *н*-солі Co , помилка становила 3,5—3,0%, а при розбавленні до 250 *мл*, тобто при 0,004-*н* концентрації солі Co помилка коливається в межах 1% (0,53—0,83%).

ВИСНОВКИ

1. Вільну кислоту (HCl , H_2SO_4) в солях Co можна визначати досить точно прямим титруванням, якщо Co^{2+} зв'язати у важкорозчинну сіль $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — ферріціанід кобальту; не відфільтровуючи його.

2. Точність визначення збільшується зі зменшенням концентрації солі Co .

3. Оскільки ферріціаніди важких металів важкорозчинні у воді і кислотах, то можна припустити, що ферріціанідний метод визначення вільної кислоти буде придатним для розчинів солей Ni , Zn , Fe і їх сумішей з солями Co .