

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД- И БРОМИД- ИОНОВ В СМЕСИ ХЛОРИДА, БРОМИДА, ХЛОРАТА И БРОМАТА КАЛИЯ

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Н. Л. БАТУРИНА

(Представлена кафедрой аналитической химии)

Количественные определения хлорид-, бромид-, хлорат- и бромат-ионов при их совместном присутствии относятся к трудным аналитическим задачам. Вместе с тем в контроле производства различных соединений этих галогенов такие определения часто имеют большое практическое значение.

Нами изучена возможность отдельного определения хлорид- и бромидионов в производственных растворах, содержащих одновременно хлорид, бромид, хлорат и бромат калия, по данным аргентометрического титрования суммы хлорида и бромида и суммарного веса образующегося при этом осадка хлористого и бромистого серебра. Этот же метод мы предполагаем использовать для последующего отдельного определения хлорат- и броматионов в этой смеси после восстановления их до хлорид- и бромидионов подходящим восстановителем.

Первые опыты были проведены со смесями децинормальных растворов хлористого и бромистого калия: 1 : 1, 10 : 1, 100 : 1, 1 : 10, 1 : 100, затем смесь была составлена из равных объемов децинормальных растворов хлористого, бромистого, хлорноватокислого и бромноватокислого калия, в дальнейшем опыты продолжались с растворами, в которых концентрация хлористого калия менялась от 1 до 10 г/л, бромистого калия — от 10 до 50 г/л, хлорноватокислого калия — от 1 до 13 г/л и бромноватокислого калия — от 1 до 17 г/л. Выбранный интервал концентраций солей отвечает составу реальных производственных растворов, в аналитическом контроле которых заинтересованы определенные предприятия.

Ход анализа. Аликвотную часть анализируемого раствора титруют 0,2 N раствором нитрата серебра по методу Мора. Концентрацию индикатора подбирают так, чтобы появление осадка хромата серебра точно фиксировало конец титрования хлорида и бромида калия и исключало возможность какого бы то ни было частичного осаждения бромата серебра. В соответствии с этим в наших опытах на каждое титрование расходовалось по 5—6 капель 10%-ного раствора K_2CrO_4 на 10 мл анализируемого раствора.

В новую порцию такого же объема анализируемого раствора (без добавления индикатора) вводят объем 0,2 N раствора нитрата серебра, равный объему, израсходованному на титрование суммы хлорида и бромида. Осадок хлористого и бромистого серебра фильтруют через высушенный до постоянного веса стеклянный фильтр с фильтрующим

дном № 3, промывают водой и сушат при 100—120°C до постоянного веса.

Расчетные формулы для вычисления содержания KCl и KBr в анализируемой смеси по объему раствора нитрата серебра, израсходованному на титрование, и весу осадка выведены из математического выражения закона эквивалентов для данных реакций, где левая часть уравнения выражает число *мг-экв* нитрата серебра, правая часть — *мг-экв* хлористого и бромистого серебра, участвующих в реакции:

$$V_{\text{AgNO}_3} N_{\text{AgNO}_3} = \frac{1000x}{\mathcal{E}_{\text{AgCl}}} + \frac{(H-x) 1000}{\mathcal{E}_{\text{AgBr}}},$$

где V_{AgNO_3} — объем раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование смеси, *мл*;

N_{AgNO_3} — нормальность раствора нитрата серебра, *г-экв/л*;

x — вес хлористого серебра в суммарном осадке, *г*;

H — вес осадка смеси;

$\mathcal{E}_{\text{AgCl}}$ — грамм-эквивалент хлористого серебра, *г*;

$\mathcal{E}_{\text{AgBr}}$ — грамм-эквивалент бромистого серебра, *г*.

После соответствующих преобразований получается следующее выражение для x :

$$x = \frac{3,221}{1000} (\mathcal{E}_{\text{AgBr}} V_{\text{AgNO}_3} N_{\text{AgNO}_3} - 1000H).$$

Для концентрации рабочего титрованного раствора нитрата серебра 0,2 это выражение после записи числового значения эквивалента бромистого серебра еще больше упрощается:

$$x = 0,121 V_{\text{AgNO}_3} - 3,221H$$

Учитывая фактор пересчета AgCl в KCl и AgBr в KBr ($\Phi_{\text{KCl/AgCl}} = 0,5201$, $\Phi_{\text{KBr/AgBr}} = 0,6337$), конечные формулы для вычисления содержания KCl и KBr в анализируемой смеси принимают вид:

$$V_{\text{KCl}} = 0,0629 V_{\text{AgNO}_3} - 1,675H,$$

$$V_{\text{KBr}} = 2,675H - 0,0767 V_{\text{AgNO}_3},$$

где V_{KCl} — содержание хлористого калия в анализируемой смеси, *г*

V_{KBr} — содержание бромистого калия в анализируемой смеси, *г*.

В табл. 1 приведены результаты наших опытов.

Таблица 1

Проверка точности метода на искусственных смесях

Состав анализируемого раствора, г/л				Найдено, г/л		Отн. ошибка, %	
KCl	KBr	KClO ₃	KBrO ₃	KCl	KBr	KCl	KBr
3,72	6,96	—	—	3,70	6,91	-0,6	-1,4
1,86	3,48	3,06	4,17	1,87	3,42	+0,5	-0,3
6,77	1,26	—	—	7,15	0,58	+5,6	-56
0,677	12,63	—	—	1,47	11,36	—	-7,8
7,45	1,36	—	—	6,49	0,94	-5,3	—
0,745	13,90	—	—	0,60	14,75	—	+12,3
10,00	50,00	10,00	10,00	7,63	48,85	-23,7	-2,3
10,00	40,00	10,00	10,00	7,41	42,48	-26	+6,2
5,00	45,00	5,00	5,00	2,00	48,10	—	+6,9

Из этих данных видно, что разработанный нами метод отдельного определения KCl и KBr в смеси KCl , KBr , $KClO_3$ и $KBrO_3$ может быть с успехом использован в контроле производства.

Вывод

Разработан объемно-весовой метод отдельного определения хлорид- и бромид-ионов в смеси KCl , KBr , $KClO_3$ и $KBrO_3$. Содержание KCl и KBr вычисляется из данных аргентометрического титрования суммы хлорида и бромида по методу Мора и веса образующегося при этом суммарного осадка $AgCl$ и $AgBr$.
