

ХИМИЯ

Д. И. КУЗНЕЦОВ и А. А. КОЖУХОВСКИЙ

**АНАЛИЗ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ОДНОЗАМЕЩЕННЫЙ КАЛИЙ
И ОДНОЗАМЕЩЕННЫЙ АММОНИЙ-ФОСФАТ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 29 VI 1939)

При изучении растворимости и упругости пара в системе KN_2PO_4 — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — H_2O приходится иметь дело с количественным определением калия, аммония и фосфорной кислоты.

Соли, применявшиеся в данной работе, были химически чистыми для анализа. Они были трижды перекристаллизованы и просушены при 100° .

Просушивание при 100° однозамещенного фосфата аммония вызывалось необходимостью достижения стехиометрического состава, так как, просушивая его при обыкновенной температуре, не удавалось освободиться от незначительных примесей двузамещенного фосфата.

Просушиванием при 100° однозамещенного фосфата калия достигалось полное удаление гигроскопической воды.

Опыт показал, что если выпарить 10 см³ раствора, содержащего от 0.1 до 0.3 г, и даже больше, KN_2PO_4 или $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, то после 6 час. сушки при 100° можно получить практически безводную соль, отвечающую стехиометрическому составу. В случае присутствия обеих солей в растворе, таким же образом может быть определена сумма солей с точностью, превышающей 0.1% от определяемой величины.

Определение аммония в данном случае производилось путем отгонки аммиака и последующим титрованием.

Наибольшие трудности представляет определение калия. Причиной этому является наличие в растворах ионов PO_4''' и NH_4' .

Если определять калий в виде KClO_4 , то, как указывает большинство авторов, необходимо предварительное удаление аммония.

В наших опытах определение калия в присутствии аммония в виде перхлората всегда приводило к повышенным результатам. Мы поставили своей задачей найти наиболее удобный способ отделения аммония.

Во-первых были поставлены опыты по непосредственному удалению аммония путем нагревания. При нагревании в течение суток при 250° удаление аммония не было достигнуто. При сильном прокаливании при температурах 600 — 800° аммоний, конечно, полностью удаляется, но зато образуются полимеры калий-метафосфата. Эти соединения весьма медленно (более суток) растворяются в воде и быстрее при кипячении с HNO_3 или с HCl . Если же нагревать сухую соль в чашке на бунзеновской горелке, то аммоний можно сравнительно легко удалить, но почти

всегда имеет место образование незначительных количеств полимеров калий-метафосфата. Последний метод может, повидимому, дать хорошие результаты, если будут изучены условия образования нерастворимых метафосфатов и установлены оптимальные температуры для удаления аммония.

Следует отметить, что калий-метафосфат разъедает фарфор и поэтому следует пользоваться платиновой посудой.

Далее, был испытан следующий способ. К растворам фосфатов прибавлялся HClO_4 и как обычно отделялся KClO_4 с примесью NH_4ClO_4 . Осадок отфильтровывался, прокаливался и затем растворялся в воде. Раствор выпаривался досуха и прокаливался; при прокаливании часто происходит разбрызгивание соли, кроме того бывают легкие вспышки и при этом довольно трудно избежать потерь. После прокаливании получался KCl и по нему вычислялся процент K . Этот способ не дает хороших результатов и к тому же длителен и кропотлив.

Часто отделяют аммоний путем кипячения со щелочами, например с NaOH . Далее калий определяют в виде перхлората.

При проверке этого метода нами получены хорошие результаты, хотя требовалось осторожное выпаривание. HClO_4 прибавлялся в избытке, ибо в противном случае в осадке остается NaClO_4 , не вымывающийся нацело после многих промывок.

Ввиду недостатков, присущих предыдущим методам, был разработан другой метод, основанный на разрушении аммонийных солей при помощи царской водки. К разработке этого метода нас привел применяемый способ удаления хлористого аммония при помощи HNO_3 ⁽¹⁾.

Вопросу о взаимодействии хлорида аммония и азотной кислоты посвящена работа Васильева, Равдина и Лукьянова⁽²⁾, из которой видно, что аммоний может быть удален при 100° из NH_4Cl при помощи азотной кислоты; при этом азот выделяется в виде N_2 и NOCl . Естественно было предположить, что в смеси HNO_3 , HCl и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ вследствие присутствия HNO_2 пойдет реакция с солями аммония и произойдет удаление свободного азота. Опыт показал, что аммоний полностью удаляется из аммоний-фосфата. Определение калия производилось следующим способом. Некоторое количество раствора, содержащее количество калия, соответствующее от 0.1 до 0.2 г, испарялось в маленькой колбе Эрленмейера (испарение в стаканчике менее удобно). Затем, если навеска $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ не превышала 0.1 г, прибавлялось 1—2 см³ царской водки и раствор сначала медленно нагревался, а затем выпаривался досуха. Последняя операция повторялась три раза. Последний раз выпаривание прекращалось после исчезновения запаха HCl и HNO_3 . К пробе прибавлялось 2—3 см³ HClO_4 , а потом 5—6 см³ H_2O . Вода приливалась в таком количестве, чтобы при нагревании полностью растворился KClO_4 , выпавший от прибавления HClO_4 . Раствор выпаривался до появления густых паров HClO_4 , после чего охлаждался при встряхивании; к вполне остывшему раствору прибавляли 10 см³ спирта, содержащего 0.2% HClO_4 . Осадок растирался палочкой, фильтровался через стеклянный фильтр с пористым дном и высушивался в течение 15—20 мин. при 130 — 150° . Полученные результаты оказались вполне хорошими. Точность их была такая же, как и точность при обычном методе определения калия в виде перхлората.

Этот способ имеет те преимущества, что удаление аммония производится наиболее доступными для лаборатории реактивами, затем не вводится новый катион, что имеет место в случае отделения аммония при помощи NaOH .

Определение P_2O_5 производилось не в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, как обычно, а непосредственно в виде $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Этот способ не нашел еще широкого применения несмотря на то, что в литературе упоминают о нем.

Результаты, полученные при этом методе анализа, по точности не уступают результатам, полученным при определении P_2O_5 в виде $Mg_2P_2O_7$.

Определение производилось следующим образом. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ осаждался по Шмитцу. Раствор оставлялся на ночь, так как опыт показал, что из горячего раствора выпадает не шестиводный гидрат, а менее гидратированная соль. Затем он фильтровался через стеклянный фильтр с пористым дном, промывался три раза $2\frac{1}{2} N$ раствором аммиака, 3 раза 96%-м спиртом и наконец три раза эфиром. Через 10—15 мин. стояния на воздухе тигель взвешивался.

При этом методе не приходится применять широко распространенный прием сжигания фильтра, а последнее значительно удлиняет время, необходимое для анализа.

Поступило
7 VII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., **22**, 104 (1900). ² Васильев, Равдин, Лукьянова, ЖОХ, VII, 2917 (1927).