

УДК 543.79:546'131'212

*О.Г. ПОЛЯЧЕНОК, Л.Д. ПОЛЯЧЕНОК,  
Т.М. СУПОНЕВА, А.Н. ПАХОМЕНКО*

## **О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ГИДРАТОВ**

При синтезе и изучении физико-химических свойств неорганических соединений обычно необходимо точно охарактеризовать их стехиометрический состав, то есть соотношения между количеством молей  $\nu(i)$  всех компонентов. В соответствии с законом кратных отношений эти соотношения (стехиометрические коэффициенты) являются либо целочисленными, либо представляют собой

отношения небольших целых чисел. Известно, что закон кратных отношений выполняется на практике далеко не всегда. Значительные отклонения от теоретических целочисленных стехиометрических коэффициентов возможны в нескольких случаях.

1. Существуют многочисленные соединения переменного состава или твердые растворы, образованные соединениями постоянного состава. Этот случай чаще всего реализуется для таких веществ, как оксиды, сульфиды, нитриды и другие соединения. Для таких соединений стехиометрические коэффициенты изменяются в зависимости от способа и условий синтеза вещества. Ясно, что в этом случае получение точной и воспроизводимой информации о физико-химических свойствах вещества полностью определяется возможностью надежного определения их стехиометрического состава.

2. В веществе какой-то элемент присутствует одновременно в двух (или более) различных степенях окисления. Это может наблюдаться при синтезе некоторых соединений низшей степени окисления, например, в хлоридных системах  $WCl_6 - WCl_5 - WCl_4$ ,  $FeCl_3 - FeCl_2$ ,  $CuCl_2 - CuCl$  и во многих других случаях. Получаемые экспериментально стехиометрические коэффициенты определяются количественным соотношением между присутствующими различными формами этого элемента. Очень часто присутствие разных форм является не следствием их термодинамической устойчивости в данных конкретных условиях, а определяется кинетическими факторами – малой скоростью установления равновесия в системе с двумя или несколькими твердыми фазами. В этом случае отличие стехиометрических коэффициентов от целочисленных величин указывает на необходимость совершенствования метода синтеза данного вещества.

3. В веществе одновременно присутствуют два (или более) координационных соединения с разными координационными числами. Например, сульфат меди образует 3 различных гидрата –  $CuSO_4 \cdot H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и, в принципе, все они могут одновременно находиться в веществе, если условия синтеза интересующего нас конкретного гидрата недостаточно отработаны. Этот случай во многом аналогичен предшествующему – роль кинетических факторов для реакций с участием твердых фаз особенно важна для гидратов, поскольку температуры дегидратации обычно невелики.

4. В веществе присутствуют продукты окисления кислородом воздуха или гидролиза парами воды. Этот случай, строго говоря, выходит за рамки обсуждаемых вопросов, поскольку при этом в веществе появляется еще один элемент – кислород (оксосоединения) или даже два элемента в виде группы OH (гидроксосоединения). Однако анализ веществ на кислород практически никогда не делается ввиду его сложности, поэтому о загрязнении вещества кислород-содержащими соединениями можно на практике судить только на основе стехиометрического анализа. Например, появление в трихлоридах редкоземельных элементов  $LnCl_3$  продуктов высокотемпературного гидролиза – оксохлоридов  $LnOCl$  приводит к очевидному уменьшению стехиометрических коэффициентов  $\nu(Cl):\nu(Ln)$ .

Известно, что наиболее точными химическими методами анализа являются классические – весовой и объемный [1]. Относительная погрешность определения этими методами при тщательной работе, как правило, не превышает  $\pm 0,1\%$ . Получение аналитических результатов с более высокой точностью в отдельных, специфических случаях в принципе возможно. Однако даже достижение точности и правильности результатов на уровне  $\pm 0,1\%$  очень непросто и требует больших усилий и учета ряда дополнительных факторов.

Ниже проанализированы возможности аналитического определения стехиометрического состава химических соединений на примере хлоридов металлов

и их гидратов. Общая формула таких соединений  $MCl_n \cdot mH_2O$ , то есть для характеристики состава этих веществ необходимы один (для безводных солей) или два (для гидратов) стехиометрических коэффициента:  $n = \nu(Cl) : \nu(M)$  и  $m = \nu(H_2O) : \nu(MCl_n)$ . В общем случае для таких веществ необходимо определение всех трех компонентов – металла, хлора и воды.

Рассмотрим прежде всего результаты проведенного нами полного стехиометрического анализа образцов безводных хлоридов некоторых металлов, которые позволяют оценить точность используемых аналитических методов (табл. 1). Здесь представлены полученные результаты для безводных хлоридов кальция и меди (I). Оба препарата соответствовали квалификации “особо чистый”;  $CaCl_2$  был высушен в бюксе при температуре  $250^\circ C$ ,  $CuCl$  был синтезирован для получения монокристаллов и дополнительно перегонялся в вакууме в присутствии металлической меди. Кальций определялся путем комплексонометрического титрования с точностью  $\pm 0,1\%$ , точность стандартизации раствора трилона Б с использованием собственных стандартов составляла  $\pm 0,2\%$ . Хлор определялся весовым методом путем осаждения  $AgNO_3$ , точность определения  $\pm 0,1\%$ .

Таблица 1

**Результаты стехиометрического анализа образцов безводных хлоридов кальция и меди (I)**

Результаты	$CaCl_2$	$CuCl$
Взято для анализа, г ( $\pm 0,1\%$ )	1,7626	2,5118
Получено:		
Металл, г ( $\nu$ , ммоль) ( $\pm 0,3\%$ )	0,6368 (15,888)	1,6101 (25,338)
Хлор, г ( $\nu$ , ммоль) ( $\pm 0,1\%$ )	1,1233 (31,682)	0,8997 (25,377)
Сумма (металл + хлор), г	1,7601	2,5098
Разность (взято – получено), г (%)	0,0025 (0,1%)	0,0020 (0,1%)
Массовая доля металла $\omega(M)$		
Рассчитано	0,3611	0,6419
Получено ( $\pm 0,4\%$ )	0,3613	0,6410
Массовая доля хлора $\omega(Cl)$		
Рассчитано	0,6389	0,3581
Получено ( $\pm 0,2\%$ )	0,6373	0,3582
Стехиометрический коэффициент $n = \nu(Cl) : \nu(M)$ ( $\pm 0,4\%$ )	1,994 $\pm$ 0,008	1,002 $\pm$ 0,004

Как следует из данных табл. 1, стехиометрические коэффициенты  $\nu(Cl) : \nu(M)$  для обоих хлоридов соответствуют, в пределах экспериментальной погрешности  $\pm 0,4\%$ , теоретическим для  $CaCl_2$  и  $CuCl$ . При этом важным показателем точности этих результатов является хорошее согласие найденной аналитической суммы (металл + хлор) с исходными навесками хлоридов – их разница не превышает  $\pm 0,1\%$ . Эти результаты свидетельствуют о достаточной надежности использованных нами методов определения металла и хлора.

При анализе гидратов необходимо определить не только металл и хлор, но и воду. Существует много методов количественного определения содержания  $H_2O$  в различных материалах [2]. Все они весьма сложны и не всегда дают результаты требуемой точности. Один из самых распространенных и точных методов – титрование реактивом Фишера [3], который представляет собой раствор  $I_2$  и  $SO_2$  в пиридине и метаноле. Этот метод неудобен тем, что требуются особые предосторожности ввиду ядовитости используемых растворителей.

Нами исследована возможность достаточно точного определения содержания воды в гидратах хлоридов металлов по результатам определения лишь

металла и хлора. При этом количество воды определялось по разности: исходная навеска вещества минус аналитическая сумма (металл + хлор).

В табл. 2 представлены результаты определения содержания воды и стехиометрических коэффициентов некоторых гидратов хлоридов металлов, для которых, по условиям их синтеза, можно предполагать близость этих коэффициентов к целочисленным значениям.

Таблица 2

Результаты стехиометрического анализа образцов гидратов хлоридов некоторых металлов

Результаты	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Взято для анализа, г ( $\pm 0,1\%$ )	2,3900	5,9738	4,6146	4,9693
Получено:				
Металл, г ( $v$ , ммоль) ( $\pm 0,3\%$ )	0,8900 (14,006)	1,4835 (25,277)	1,8100 (13,030)	1,3758 (25,043)
Хлор, г ( $v$ , ммоль) ( $\pm 0,1\%$ )	0,9918 (27,975)	1,7821 (50,267)	1,3885 (39,165)	1,7770 (50,123)
Сумма (металл + хлор), г	1,8818	3,2656	3,1985	3,1528
Вода:				
Рассчитано, г	0,5051	2,7167	1,4116	1,8094
Получено по разности, г ( $v$ , ммоль)	0,5082 (28,209)	2,7082 (150,328)	1,4161 (78,605)	1,8165 (100,831)
Разность (получено – рассчитано), г (%)	0,0031 (+0,6%)	0,0085 (-0,3%)	0,0045 (+0,3%)	0,0071 (+0,4%)
Массовая доля металла $\omega(\text{M})$				
Рассчитано	0,3727	0,2469	0,3931	0,2776
Получено ( $\pm 0,4\%$ )	0,3724	0,2483	0,3922	0,2769
Массовая доля хлора $\omega(\text{Cl})$				
Рассчитано	0,4159	0,2983	0,3010	0,3583
Получено ( $\pm 0,2\%$ )	0,4150	0,2983	0,3009	0,3576
Стехиометрические коэффициенты				
$n = v(\text{Cl}) : v(\text{M})$ ( $\pm 0,4\%$ )	1,997 $\pm$ 0,008	1,989 $\pm$ 0,008	3,006 $\pm$ 0,012	2,001 $\pm$ 0,008
$m = v(\text{H}_2\text{O}) : v(\text{MCl}_n)$ ( $\pm 1\%$ )	2,01 $\pm$ 0,02	5,95 $\pm$ 0,06	6,03 $\pm$ 0,06	4,03 $\pm$ 0,04

Мы видим, что в этом случае, как и для безводных хлоридов (табл. 1), найденные стехиометрические коэффициенты  $n = v(\text{Cl}) : v(\text{M})$  хорошо, в пределах ожидаемой погрешности  $\pm 0,4\%$ , согласуются с теоретическими. Погрешность определения количества воды оказывается на уровне  $\pm 0,5\%$ . Такая точность для большинства химических работ вполне достаточна, тем более, что и лучшие прямые методы определения воды далеко не всегда могут обеспечить эту точность. В итоге стехиометрические коэффициенты  $m = v(\text{H}_2\text{O}) : v(\text{MCl}_n)$  определяются с относительной погрешностью  $\pm 1\%$ . Для всех изученных гидратов хлоридов металлов (табл. 2) найденные величины  $m$  в пределах этой погрешности совпадают с теоретическими. Это подтверждает правильность нашей оценки точности рассматриваемого метода определения состава этих гидратов и достаточную надежность получаемых результатов.

Как уже отмечалось, определение хлора производилось нами весовым методом путем осаждения  $\text{AgCl}$ , так как объемные аргентометрические методы для наших окрашенных веществ не обеспечивают требуемой точности определения точки эквивалентности. Хотя этот метод и является самым точным, однако он очень длителен. Полученные нами результаты (табл. 1 и 2) позволяют провести теоретический анализ возможности и точности получения информации о стехиометрическом составе хлоридов и их гидратов на основании неполных аналитических данных – путем определения только одного металла.

Последнее выполняется, в отличие от весового метода, быстро – объемным методом.

Выведем уравнения, необходимые для расчета стехиометрического состава хлоридов и их гидратов по результатам определения содержания металла  $\omega(M)$ .

Массовая доля металла в его хлориде  $MCl_n$  равна:

$$\omega(M) = \frac{A(M)}{A(M) + nA(Cl)}, \quad (1)$$

где  $A(M)$  и  $A(Cl)$  – атомные массы металла и хлора. Тогда получаем:

$$\frac{1}{\omega(M)} = 1 + \frac{A(Cl)}{A(M)} n = 1 + \frac{n}{f_1}, \quad (2)$$

где множитель  $f_1$  – константа для данного хлорида металла, которая вычисляется по атомным массам металла и хлора:

$$f_1 = \frac{A(M)}{A(Cl)}. \quad (3)$$

Тогда получаем:

$$n = \left( \frac{1}{\omega(M)} - 1 \right) \frac{A(M)}{A(Cl)} = \left( \frac{1}{\omega(M)} - 1 \right) f_1. \quad (4)$$

Аналогично, массовая доля металла в гидрате хлорида  $MCl_n \cdot mH_2O$  равна:

$$\omega(M) = \frac{A(M)}{M(MCl_n) + mM(H_2O)}, \quad (5)$$

где  $M(MCl_n)$  и  $M(H_2O)$  – молекулярные массы безводного хлорида металла и воды. Тогда

$$\frac{1}{\omega(M)} = \frac{M(MCl_n)}{A(M)} + \frac{M(H_2O)}{A(M)} m = f_2 + \frac{m}{f_3}, \quad (6)$$

где  $f_2$  и  $f_3$  – константы для данного гидрата хлорида металла, которые вычисляются по соответствующим атомным и молекулярным массам:

$$f_2 = \frac{M(MCl_n)}{A(M)}, \quad f_3 = \frac{A(M)}{M(H_2O)}. \quad (7)$$

Тогда получаем:

$$m = \left( \frac{1}{\omega(M)} - f_2 \right) f_3. \quad (8)$$

Подставляя найденные экспериментально величины  $\omega(M)$  (табл. 1 и 2) в уравнения (4) и (8), получаем искомый результат – величины стехиометрических коэффициентов  $n$  и  $m$ . Результаты вычислений представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

**Результаты расчета стехиометрического состава образцов  
CaCl<sub>2</sub> и CuCl по уравнению (4)**

Результаты	CaCl <sub>2</sub>	CuCl
Найдено – массовая доля металла ω(M) ±0,4%	0,3613	0,6410
f <sub>1</sub>	1,1305	1,7924
Стехиометрический коэффициент n: Получено (табл.1) (±0,4%) Рассчитано по уравнению (4)	1,994 ± 0,008 2,00 ± 0,01 (±0,5%)	1,002 ± 0,004 1,00 ± 0,01 (±1%)

Мы видим, что стехиометрический состав безводных хлоридов металлов может быть получен с приемлемой для многих целей точностью (±0,5–1%) на основании определения только одного компонента – металла. Как отмечалось ранее (табл. 1 и 2), использованные нами аналитические методики обеспечивают относительную точность определения металла на уровне ±0,3%, причем ±0,2%, то есть основная часть погрешности, – это точность (правильность) определения концентрации стандартного раствора трилона Б. Поэтому дальнейшее повышение точности этого метода определения стехиометрического состава веществ в принципе возможно и требует увеличения точности используемых первичных стандартов. Необходимо также учитывать поправки на изменение температуры растворов.

Представленная в последней строке табл. 3 абсолютная погрешность стехиометрических коэффициентов n (±0,01) легко получается путем анализа уравнения (4). Действительно, относительная погрешность определения ω(M) составляет ±0,4% (0,3% – анализ, 0,1% – точность или правильность навески хлорида). Расчет показывает, что относительная погрешность 1/ω(M) для наших хлоридов имеет такое же значение ±0,4%. После умножения величины 1/ω(M) на 0,004 получаем ее абсолютную погрешность, и она равна погрешности всего выражения ( $\frac{1}{\omega(M)} - 1$ ). После умножения на фактор f<sub>1</sub> получаем искомую абсолютную погрешность стехиометрического коэффициента n ±0,01.

Таблица 4

**Результаты расчета стехиометрического состава образцов  
гидратов хлоридов некоторых металлов по уравнению (8)**

Результаты	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	LaCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Найдено – массовая доля металла ω(M) ±0,4%	0,3724	0,2483	0,3922	0,2769
f <sub>2</sub>	2,1158	2,2100	1,7657	2,2907
f <sub>3</sub>	3,5273	3,2550	7,7104	3,0495
Стехиометрический коэффициент m: Получено (табл.2) (±1%) Рассчитано по уравнению (8)	2,01±0,02 2,01±0,03 (±1,5%)	5,95±0,06 5,92±0,05 (±1%)	6,03±0,06 6,05±0,08 (±1,5%)	4,03±0,04 4,03±0,04 (±1%)

Мы видим, что стехиометрический коэффициент m также может быть найден с достаточной точностью ±1–1,5% на основании определения только одного компонента – металла. Разумеется, в этом методе при использовании уравнения (8) предполагается точное соответствие другого коэффициента n=v(Cl):v(M) теоретическому значению. Представленная в предпоследней строке табл. 4 абсолютная погрешность стехиометрических коэффициентов m получается путем такого же анализа уравнения (8), как и уравнения (4) в предыдущем случае.

Таблица 5

**Результаты стехиометрического анализа образцов гидратов хлоридов некоторых РЗЭ**

Результаты	LaCl <sub>3</sub> ·mH <sub>2</sub> O	CeCl <sub>3</sub> ·mH <sub>2</sub> O	PrCl <sub>3</sub> ·mH <sub>2</sub> O	NdCl <sub>3</sub> ·mH <sub>2</sub> O
Взято для анализа, г (±0,1%)	4,7800	4,5560	4,8818	4,8778
Получено:				
Металл, г (v, ммоль) (±0,3%)	1,7722 (12,758)	1,7522 (12,505)	1,9897 (14,121)	2,0236 (14,029)
Хлор, г (v, ммоль) (±0,1%)	1,3610 (38,389)	1,3355 (37,670)	1,5065 (42,493)	1,4837 (41,850)
Сумма (металл + хлор), г	3,1332	3,0877	3,4962	3,5073
Вода, получено по разности, г (v, ммоль)	1,6468 (91,411)	1,4683 (81,503)	1,3856 (76,912)	1,3705 (76,074)
Массовая доля металла ω(M), получено (±0,4%)	0,3708	0,3846	0,4076	0,4149
Массовая доля хлора ω(Cl), получено (±0,2%)	0,2092	0,2931	0,3086	0,3042
Стехиометрические коэффициенты n = v(Cl):v(M) (±0,4%) m = v(H <sub>2</sub> O):v(MCl <sub>n</sub> ) (±1%)	3,009±0,012 7,16±0,07	3,012±0,012 6,52±0,07	3,009±0,012 5,45±0,06	2,983±0,012 5,42±0,06

В табл. 5 и 6 представлены результаты стехиометрического анализа некоторых гидратов трихлоридов редкоземельных элементов (РЗЭ) LnCl<sub>3</sub>·mH<sub>2</sub>O, для которых стехиометрические коэффициенты m, по условиям синтеза веществ, не являются целочисленными.

В табл. 5 даны результаты анализа, основанные на определении и металла, и хлора. Мы видим, что, как и в случае хлоридов, представленных в табл. 2, точность определения стехиометрических коэффициентов  $n = v(\text{Cl}):v(\text{Ln})$  оказывается на уровне ±0,4%, а точность определения стехиометрических коэффициентов  $m = v(\text{H}_2\text{O}):v(\text{LnCl}_3)$  – на уровне ±1%.

В табл. 6 даны результаты расчетов по уравнению (8), то есть только по результатам анализа на металл. Как и в случае хлоридов, представленных в табл. 4, стехиометрический коэффициент  $m = v(\text{H}_2\text{O}):v(\text{LnCl}_3)$  может быть найден с достаточной точностью ±1–1,5% на основании определения только одного компонента – металла. Поэтому такой удобный способ определения содержания H<sub>2</sub>O в этих гидратах вполне может быть использован при отработке методик синтеза гидратов определенного состава.

Таблица 6

**Результаты расчета стехиометрического состава образцов гидратов хлоридов некоторых РЗЭ по уравнению (8)**

Результаты	LaCl <sub>3</sub> ·mH <sub>2</sub> O	CeCl <sub>3</sub> ·mH <sub>2</sub> O	PrCl <sub>3</sub> ·mH <sub>2</sub> O	NdCl <sub>3</sub> ·mH <sub>2</sub> O
Найдено – массовая доля металла ω(M) ±0,4%	0,3708	0,3846	0,4076	0,4149
f <sub>2</sub>	1,7657	1,7591	1,7548	1,7374
f <sub>3</sub>	7,7104	7,7778	7,8216	8,0065
Стехиометрический коэффициент m:				
Получено (табл.5) (±1%)	7,16±0,07	6,52±0,07	5,45±0,06	5,42±0,06
Рассчитано по уравнению (8)	7,18±0,08 (±1%)	6,54±0,08 (±1%)	5,46±0,08 (±1,5%)	5,39±0,08 (±1,5%)

Необходимо отметить, что ранее был предложен [4] и затем широко использовался [5, 6] очень чувствительный качественный метод характеристики стехиометрической чистоты безводных трихлоридов РЗЭ. Он основан на том, что

прогретые до температуры 400 – 500°C или проплавленные трихлориды  $\text{LnCl}_3$  уже не содержат воды, но могут содержать в качестве примеси оксохлориды  $\text{LnOCl}$  – продукты окисления кислородом или гидролиза парами воды. Эти оксохлориды, в отличие от трихлоридов, очень плохо растворимы в воде. Поэтому, если поместить некоторое количество трихлорида (0,2 – 0,3 г) в 5 – 10 мл воды, то происходит его энергичное растворение, сопровождающееся сильным разогревом. Дисперсное вещество растворяется с шипением. В присутствии примеси  $\text{LnOCl}$  образуется хорошо заметная муть или опалесценция раствора. Эта качественная проба позволяет обнаружить в  $\text{LnCl}_3$  такие малые количества  $\text{LnOCl}$ , то есть отступления от стехиометрии  $n = 3$ , которые недоступны самому точному химическому анализу.

Итак, отработанные нами методики стандартизации раствора трилона Б, комплексонометрического определения металлов и весового определения хлора позволяют достаточно точно охарактеризовать стехиометрический состав хлоридов металлов  $\text{MCl}_n$  и их гидратов  $\text{MCl}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ : коэффициент  $n = \nu(\text{Cl}) : \nu(\text{M})$  определяется с точностью  $\pm 0,4\%$ , а коэффициент  $m = \nu(\text{H}_2\text{O}) : \nu(\text{MCl}_n)$  – с точностью  $\pm 1\%$ .

Состав безводных хлоридов может быть весьма точно охарактеризован в результате определения только одного компонента – металла: коэффициент  $n$  определяется с точностью  $\pm 0,5\text{--}1\%$ .

В тех случаях, когда соотношение хлора и металла в гидратах заранее точно известно, вполне удовлетворительные результаты определения воды могут быть также получены путем определения только одного компонента – металла: коэффициент  $m$  определяется с точностью  $\pm 1\text{--}1,5\%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – Пер. с англ. / Под ред. Лурье Ю.Ю. – М., Изд-во хим. лит. – 1960. – 1016 с.
2. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия. – М.: Химия, 1980. – 600 с.
3. Химическая энциклопедия: В 5 т. – Т.5 / Редкол.: Зефирова Н.С. (гл. ред.) и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 783 с.
4. Новиков Г.И., Поляченко О.Г. Исследование систем  $\text{NdCl}_3$  – Nd и  $\text{PrCl}_3$  – Pr // Ж. неорганической химии. – 1963. – Т.8. – № 5. – С.1053-1059.
5. Новиков Г.И., Толмачева В.Д. К вопросу о получении безводных хлоридов редкоземельных элементов. // Ж. прикладной химии. – 1965. – Т. 38. – № 5. – С.1160-1161.
6. Белькова Н.Л., Сластенова Н.М., Батяев И.М., Соловьев М.А. Получение чистых безводных хлоридов редкоземельных элементов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1979. – Т.22. – Вып.9. – С.1136-1137.

#### SUMMARY

Various methods of the stoichiometric analysis of metal chlorides  $\text{MCl}_n$  and their hydrates  $\text{MCl}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$  are discussed. It is shown that the developed analytical procedures give an accurate information concerning the stoichiometric composition of these substances: the coefficient  $n = \nu(\text{Cl}) : \nu(\text{M})$  is derived with an accuracy  $\pm 0,4\%$ , the coefficient  $m = \nu(\text{H}_2\text{O}) : \nu(\text{MCl}_n)$  – with an accuracy  $\pm 1\%$ . The results of theoretical treatment are presented to show that a reliable information concerning these stoichiometric coefficients may be obtained from the precise metal analysis:  $n \pm 0,5\text{--}1\%$ , and  $m \pm 1\text{--}1,5\%$ .